

УДК 541.64:532.73

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИОРГАНОФОСФАЗЕНОВ С АЛКИЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ В БОКОВЫХ ГРУППАХ¹

© 1995 г. Д. Р. Тур, Г. И. Тимофеева, Л. В. Дубровина, Н. И. Мухаметова

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28*

Поступила в редакцию 02.11.94 г.

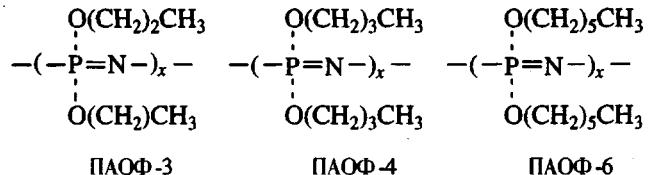
На основе линейного полидихлорфосфазена синтезированы сверхвысокомолекулярные ($M \sim 10^6$) химически высокооднородные (количество дефектных звеньев <0.1 мол. %) поли(диалкоксифосфазены): поли(ди-*n*-пропоксифосфазен), поли(ди-*n*-бутоксифосфазен) и поли(ди-*n*-гексоксифосфазен), а также поли(ди-*n*-гексиламинофосфазен). Методами вискозиметрии, светорассеяния и аналитического ультрацентрифугирования изучены свойства разбавленных растворов этих полимеров. Рассчитаны конформационные параметры и показано, что величина статистического сегмента Куна для указанных полигранофосфазенов растет с увеличением длины бокового алкильного заместителя и составляет (53, 72, 110 и 350) $\times 10^{-8}$ см соответственно.

Интерес к полигранофосфазенам в значительной степени обусловлен их способностью находиться в мезоморфном состоянии в отсутствие мезогенных групп. Наряду с полифторалкокси- и полиарилоксифосфазенами [1] этим свойством обладают также некоторые полигранофосфазены с обычными водородсодержащими алкильными фрагментами в боковых группах, в частности линейные химически высокооднородные полидикалоксифосфазены (ПАОФ) [2, 3]. Последние в зависимости от числа углеродных атомов *n* в боковых алкохигруппах проявляют весьма различную способность к образованию упорядоченных структур. При *n* = 3 - 5 в ПАОФ наблюдается необычный обратимый фазовый переход из аморфного состояния в мезоморфное в области температур -20 ... +40°C. В случае *n* = 6 пока не обнаружена какая-либо тенденция к упорядочению, а при *n* > 6 ПАОФ кристаллизуются, но не образуют мезофазу. Это обстоятельство вызывает интерес к равновесной жесткости макромолекул ПАОФ и ее зависимости от *n*.

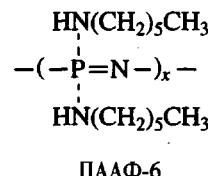
Систематические исследования ПАОФ в этом направлении не проводились. Опубликована только одна работа [4] по свойствам разбавленных растворов поли(ди-*n*-гексоксифосфазена) (ПАОФ-6) в ТГФ, в которой, однако, отсутствует ряд важных характеристик реального химического строения исследованного полимера, таких, как степень замещения атомов хлора в полидихлорфосфазене (ПДХФ) на гексоксигруппы, содержание возникающих в результате побочных гидро-

литических процессов РОН-групп, степень разветвленности макромолекул и др.

В настоящей работе исследованы некоторые особенности синтеза и свойства разбавленных растворов, в том числе термодинамическая гибкость макромолекул трех ПАОФ на основе линейного ПДХФ: мезофазных поли(ди-*n*-пропоксифосфазена (ПАОФ-3) и поли(ди-*n*-бутоксифосфазена) (ПАОФ-4), а также аморфного ПАОФ-6:



Кроме того, для оценки вклада химической природы боковой группы, содержащей алкильный фрагмент, в равновесную жесткость полифосфазеновых цепей на основе линейного ПДХФ осуществлен также синтез аминоаналога аморфному ПАОФ-6 – мезофазного ПААФ-6:



и методом рассеяния света проведено исследование его молекулярных характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный ПДХФ получали полимеризацией гексахлорциклогексана, содержащего

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-04316).

Таблица 1. Условия и результаты синтеза полиорганофосфазенов. Продолжительность синтеза 3 ч

Полимер	$[\eta]_{\text{ПДХФ}}$ (толуол, 25°C), дл/г	Температура синтеза, °C	$[\eta]_{\text{ПФ}}^*$ (ТГФ, 25°C), дл/г	Содержание Cl, мас. %	Содержание PCl-групп**, мол. %
ПАОФ-3-1	3.00	95	3.57	<0.01	<0.02
ПАОФ-3-2	3.00	95	5.25 (2.82)	<0.01	<0.02
ПАОФ-3-3	3.70	95	2.79 (1.57)	<0.01	<0.02
ПАОФ-3-4	4.10	95	3.30 (1.37)	<0.01	<0.02
ПАОФ-4-1	3.00	110	6.10	<0.01	<0.03
ПАОФ-4-2	2.30	110	4.83 (3.76)	<0.01	<0.03
ПАОФ-4-3	4.40	110	3.16	<0.01	<0.03
ПАОФ-4-4	4.10	110	2.24 (1.88)	<0.01	<0.03
ПАОФ-4-5	4.40	110	3.16 (1.16)	<0.01	<0.03
ПАОФ-6-1	2.30	110	5.80	<0.01	<0.03
ПАОФ-6-2	4.10	110	5.62 (1.75)	<0.01	<0.03
ПААФ-6-1	2.20	23***	1.95	<0.01	<0.03
ПААФ-6-2	2.20	23***	1.90	<0.01	<0.03
ПААФ-6-3	2.20	23***	1.77	0.01	0.03
				0.02	0.04

Примечание. ПААФ – поли-ди(*n*-гексиламинофосфазен).

* В скобках приведены значения $[\eta]$ через 5 - 8 лет после синтеза.

** Количество РОН-групп в образцах <0.1 мол. %.

*** Продолжительность синтеза 5 ч.

0.1 - 0.2 мол. % октахлорциклотетрафосфазена, после предварительного прогревания и последующей сублимации в цельнопаянной аппаратуре из пирекса при 250°C в течение 50 ч по ранее разработанной методике [5], обеспечивающей образование ПДХФ линейного строения с выходом порядка 80%.

Синтез ПАОФ осуществляли конденсацией линейного ПДХФ с соответствующим алкоголятом натрия в смеси того же спирта с толуолом при температуре, указанной в табл. 1, и продолжительности реакции 3 ч. Количество алкоголята натрия составляло 3 моль в расчете на P-Cl-группу, концентрация ПДХФ в толуоле 0.17 моль/л, концентрация алкоголята натрия в спирте 2.5 моль/л.

При синтезе ПААФ-6 замещение хлора в ПДХФ на гексиламиногруппы проводили в среде толуола при комнатной температуре и продолжительности реакции 5 ч. Для связывания HCl использовали избыток *n*-гексиламина. Суммарное количество *n*-гексиламина составляло 6 моль в расчете на PCl-группу, концентрация ПДХФ в толуоле 0.17 моль/л, концентрация *n*-гексиламина в толуоле 10 моль/л.

Толуол, спирты и *n*-гексиламин очищали по известным методикам и сушили над молекулярными ситами 3А и 4А. Содержание остаточной воды в толуоле <0.0001, в *n*-пропаноле 0.0015, в *n*-бутаноле 0.0014, в *n*-гексаноле 0.0012, в *n*-гексиламине 0.0025 об. %. Содержание остаточной воды определяли методом кулонометрического титрования

с использованием реагента Фишера и бипотенциометрической индикации конечной точки титрования; точность измерения ±0.0002 об. %. Все операции с исходными компонентами и растворителями проводили в атмосфере аргона марки “высокой чистоты”, содержащего не более 0.0003 об. % водяного пара.

Все полимеры растворяли в бензole, центрифугировали со скоростью 4000 об/мин для удаления солей и переосаждали в метанол. Выход после переосаждения порядка 85%.

Содержание незамещенных PCl-групп в ПАОФ и ПААФ-6 рассчитывали исходя из остаточного количества хлора в полимерах, которое определяли методом кулонометрического титрования (точность измерения ±0.01 мас. %) [6]. Оценку содержания РОН-групп проводили методом ПМР по ранее разработанной методике [2] с точностью ±0.1 мол. %. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Для исследования зависимости свойств растворов от ММ использовали образцы ПАОФ с различной ММ. Кроме того, из образца ПАОФ-6-2 путем дробного осаждения из раствора в бензole (концентрация 1 г/дл) изопропанолом и из раствора в изопропаноле (концентрация 1.5 г/дл) ацетоном были выделены три наиболее высокомолекулярные фракции.

Вязкости растворов полифосфазенов измеряли в модифицированном вискозиметре Уббелоде с висящим уровнем при 4-5 концентрациях в ди-

Таблица 2. Характеристики образцов ПАОФ в ТГФ при 25°C

Образец*	\bar{v} , см ³ /г	[η], дл/г	$S_0 \times 10^{13}$, см/с дин	$M_{S\eta} \times 10^{-6}$
ПАОФ-3				
4	0.890	1.37	12.1	0.782
3	0.890	1.57	14.3	1.075
2	0.890	2.82	18.3	2.086
1	0.890	3.57	23.5	3.405
ПАОФ-4				
5	0.898	1.16	9.5	0.519
4	0.898	1.88	12.5	0.996
3	0.898	3.16	17.7	2.175
2	0.898	3.76	19.5	2.745
1	0.898	6.10	26.3	5.476
ПАОФ-6				
2	0.950	1.75	9.9	1.000
2-3**	0.950	3.31	12.5	1.950
2-2**	0.950	4.06	13.3	2.370
2-1**	0.950	4.55	14.3	2.798
1	0.950	5.80	16.7	3.987

* Приведены последние цифры в обозначении соответствующих ПАОФ в табл. 1.

** Фракции образца ПАОФ-6-2.

пазоне концентраций 0.05 - 0.30 г/дл. Двойной графической экстраполяцией η_{ud}/c и $\ln\eta_{otk}/c$ на бесконечное разбавление получали значения характеристической вязкости [η]. Значения кон-

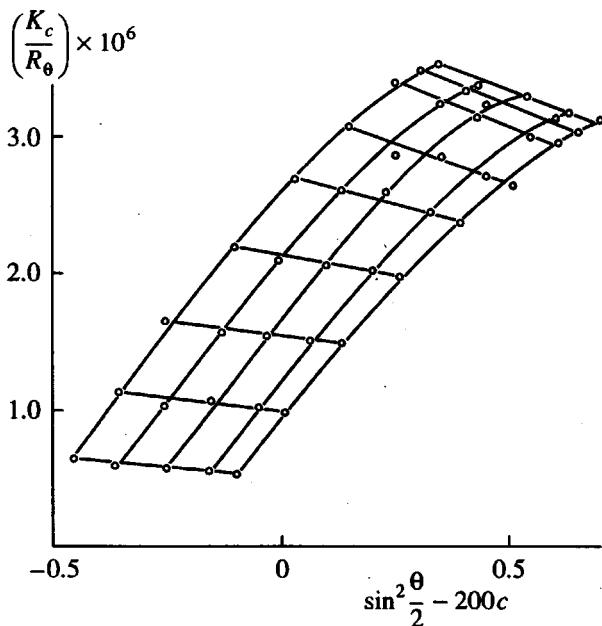


Рис. 1. Диаграмма Зимма для образца ПААФ-6-3.

стант Хаггинса для всех исследованных образцов, включая исходный ПДХФ, составляли 0.4 - 0.6.

Константу седиментации S_0 определяли по стандартной методике [7] с помощью ультрацентрифуги 3180 (фирма МОМ, Венгрия) при скорости вращения ротора (20 - 40) × 10⁴ об/мин.

Удельный парциальный объем \bar{V} измеряли пикнометрически.

Все измерения проводили в ТГФ при 25°C. Плотность ТГФ $\rho_0 = 0.8860$ г/см³.

Значения $M_{S\eta}$ рассчитывали по уравнению Флори-Манделькерна [8].

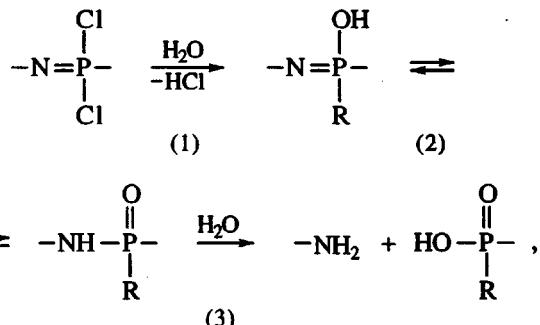
Полученные значения молекулярно-массовых характеристик ПАОФ представлены в табл. 2.

Светорассеяние измеряли на фотогениодиффузометре "Fica-50" (Франция) в вертикально-поляризованном свете при 546 нм в интервале углов 30 - 150°. Калибровку прибора проводили по бензолу. Обеспыливание растворов осуществляли через систему стеклянных пористых фильтров; растворитель (ТГФ) очищали перегонкой. Результаты измерений обрабатывали по методу Зимма. На рис. 1 в качестве примера приведена диаграмма Зимма для ПААФ-6-3. Инкременты показателя преломления dn/dc измеряли на рефрактометре типа Пульфриха с дифференциальной кюветой.

Для ПАОФ-6-1 значение dn/dc равно 0.054, а для ПААФ-6 (образцы 1 - 3) - 0.100 (в ТГФ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Высокая локальная концентрация гидролитически неустойчивых атомов хлора в макромолекулах исходного ПДХФ (25×10^5 г-атомов хлора в расчете на одну макромолекулу) по сравнению со средней концентрацией в объеме (всего 12 г-атомов /л) делает в процессе замещения хлора на аллоксигруппы практически неизбежными побочные реакции гидролиза следами остаточной воды, протекающие согласно следующей схеме:



где R = Cl или $\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$.

Реакция (1) катализируется основаниями (в данном случае алкоголятами натрия), а равновесие перехода таутомерных форм фосфазен-оксо-

Таблица 3. Степень полимеризации \bar{x}_n^* , количество разрывов одной цепи N и содержание Р–ОН-групп некоторых ПАОФ

Полимер	$\bar{x}_n \times 10^{-3}$		N		Содержание Р–ОН, мол. %	
	после синтеза	через 5 лет	в течение синтеза	через 5 лет	в течение синтеза	после синтеза
ПАОФ-3-4	12.1	3.2	1.6	2.8	0.013	0.011
ПАОФ-4-4	4.6	3.5	6.5	0.3	0.013	0.003
ПАОФ-6-2	9.9	2.7	2.5	2.7	0.017	0.014

* Степень полимеризации исходного ПДХФ $\bar{x}_n = 34.6 \times 10^3$.

фосфазан (2) в присутствии оснований сдвинуто влево. Поэтому гидролитическая деструкция (3) протекает в условиях проведения основного процесса замещения атомов хлора не полностью и продолжается при дальнейшем хранении ПАОФ после синтеза на воздухе при комнатной температуре.

Ранее методом ПМР было установлено, что содержание гидролизованных РОН-групп в ПАОФ после синтеза не превышает 0.1 мол. % [1]. Более информативные сведения о составляющей побочных гидролитических процессов дает сопоставление среднечисленных степеней полимеризации \bar{x}_n исходного ПДХФ и образующихся ПАОФ. Гидролитическая неустойчивость РСl-групп в ПДХФ не позволяет непосредственно определить его \bar{x}_n . Поэтому для сопоставления с ПАОФ было использовано значение $\bar{x}_n = 34.6 \times 10^3$ его 2,2,3,3-тетрафторпропоксипроизводного с достаточно узким ММР ($M_w/M_n = 1.4$), что позволяет сделать вывод об отсутствии заметной деструкции макромолекул по закону случая в процессе замещения хлора на фтораллоксигруппы [9].

В табл. 3 приведены значения \bar{x}_n непосредственно после синтеза и через 5 лет хранения на воздухе при комнатной температуре для трех ПАОФ с различным числом углеродных атомов в боковых аллоксигруппах, синтезированных на основе исследованного ПДХФ. Исходя из значений \bar{x}_n были рассчитаны количества разрывов одной цепи N и содержание Р–ОН-групп в ПАОФ на различных этапах: в процессе полимераналогичного замещения, непосредственно после синтеза и в течение 5 лет после синтеза. При этом предполагалось, что через 5 лет в результате гидролитической деструкции (3) все Р–ОН-группы, расположенные вдоль цепи, полностью исчерпались.

Из табл. 3 видно, что составляющая побочной реакции гидролиза (1) в исследованном процессе замещения атомов хлора на аллоксигруппы не превышает 0.02 мол. %. Но даже при таком незначительном количестве Р–ОН-групп уже в процессе полимераналогичного замещения протекают ре-

акции (2) и (3), в результате которых \bar{x}_n ПАОФ уменьшается в 3–8 раз по сравнению с \bar{x}_n исходного ПДХФ. Содержание Р–ОН-групп в ПАОФ после синтеза составляет около 0.01 мол. %, что на порядок ниже чувствительности метода ПМР. Результаты, полученные при определении \bar{x}_n ПАОФ через 5 лет после их синтеза, характеризуются хорошей воспроизводимостью и показывают 10-кратное понижение \bar{x}_n ПАОФ по сравнению с \bar{x}_n исходного ПДХФ. Такая высокая чувствительность \bar{x}_n ПАОФ к побочной реакции гидролиза, глубина которой не превышает 0.02%, обусловлена проявлением эффекта сверхвысокой молекулярной массы и узкого ММР исходного ПДХФ. В целом даже после гидролитической деструкции M_w ПАОФ сохраняется на уровне 10^6 .

Исходя из результатов определения $[\eta]$, S_0 и $\bar{M}_{S\eta}$ для исследованных ПАОФ найдены параметры уравнений Марка–Куна–Хаувинка, отвечающие зависимости $[\eta]$ и S_0 от ММ (табл. 4). Как и в случае частично фторированных ПАОФ [10], показатель степени a в уравнении Марка–Куна–Хаувинка возрастает с увеличением числа углеродных атомов в боковых аллоксигруппах, содержащих у углерода только водород. При одинаковом числе углеродных атомов абсолютное значение a ниже у водородсодержащих ПАОФ. Например, для ПАОФ-3 $a = 0.65$, в то время как для соответ-

Таблица 4. Параметры уравнений $[\eta] = k_{\eta} M^a$ и $S_0 = k_S M^{1-b}$ ПАОФ (растворитель – ТГФ)

Полимер	k_{η}	a	$k_S \times 10^{15}$	$1-b$	Диапазон $\bar{x}_{S\eta}^* \times 10^{-3}$
ПАОФ-3	2.03×10^{-4}	0.65	2.70	0.45	4.8 - 20.9
ПАОФ-4	1.17×10^{-4}	0.70	3.33	0.43	2.7 - 28.7
ПАОФ-6	9.36×10^{-6}	0.88	5.60	0.37	4.0 - 16.1

* $\bar{x}_{S\eta}^* = \bar{M}_{S\eta}/M_0$, где M_0 – молекулярная масса повторяющегося звена.

Таблица 5. Параметры равновесной жесткости ПАОФ

Полимер	$(\bar{h}^2/M)^{1/2} \times 10^8$, см	$A \times 10^8$, см	$(\bar{h}^2/M)^{1/2} \times 10^8$, см	$A \times 10^8$, см	$d' \times 10^8$, см	A/d
	ГНК [11]	ПЦ [13, 14]				
ПАОФ-3	0.527	31	0.918	53	10.5	5.1
ПАОФ-4	0.568	39	1.052	72	11.6	6.2
ПАОФ-6	0.380	34	1.243	110	13.9	7.9

* Межплоскостные расстояния ПАОФ в аморфном состоянии из рентгенографических данных [2].

ствующего поли[бис-(2,2,3,3-тетрафторпропокси)fosфазена] $a = 0.85$ [10].

Из данных, полученных при оценке равновесной жесткости полифтораллоксифосфазенов [10], следует, что из трех моделей (гауссового не-протекаемого клубка (ГНК) [11], цепи конечной длины (ЦКД) [12] и персистентной цепи (ПЦ)

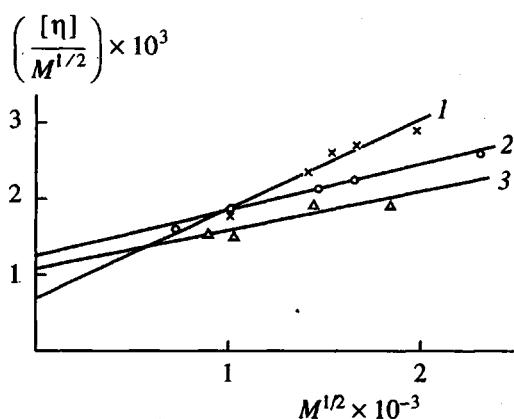


Рис. 2. Зависимость $([\eta]/M^{1/2})$ от $M^{1/2}$ в ТГФ согласно модели ГНК для ПАОФ-6 (1), ПАОФ-4 (2) и ПАОФ-3 (3).

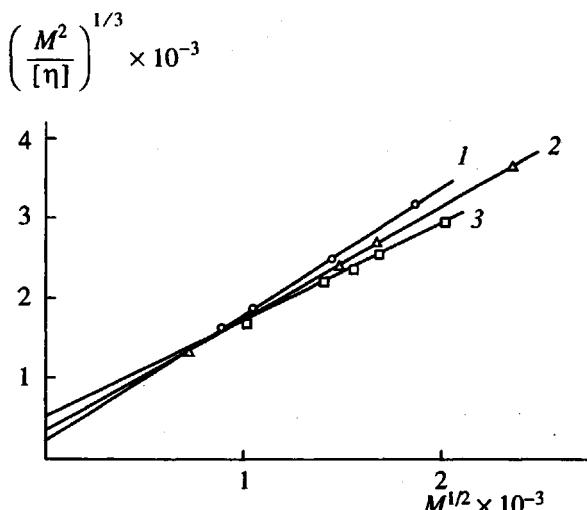


Рис. 3. Зависимость $(M^2/[\eta])^{1/3}$ от $M^{1/2}$ в ТГФ согласно модели ПЦ для ПАОФ-3 (1), ПАОФ-4 (2) и ПАОФ-6 (3).

[13, 14]) корректно пользоваться только моделью ПЦ для описания поведения их макромолекул в растворе. Поскольку не было известно, относится ли данный вывод и к другим полиорганофосфазенам, для оценки параметров невозмущенных размеров ПАОФ были рассмотрены две модели — ГНК и ПЦ. Длина проекции повторяющегося звена $-P(OR)_2=N-$ на ось молекулы l_0 , как и в случае полифтораллоксифосфазенов, составляет 2.8 Å [10]. Значения среднеквадратичного расстояния между концами цепи $(\bar{h}^2/M)^{1/2}$ и сегмента Куна $A = (\bar{h}^2/M)M_0/l_0$, рассчитанные из измерений $[\eta]$ и $\bar{M}_{S\eta}$ согласно моделям ГНК и ПЦ, приведены в табл. 5. На рис. 2 и 3 представлены соответствующие графические зависимости, использованные для расчетов.

В модели ГНК равновесная жесткость исследованных ПАОФ практически не зависит от длины алкильного фрагмента в боковых группах. Однако это противоречит данным, полученным нами ранее для полифтораллоксифосфазенов [10], а также для гребнеобразных молекул полиакрилатов и полиметакрилатов [15], для которых значения A заметно возрастают с увеличением длины боковых групп. Скорее всего ПАОФ нельзя относить к гибкоцепным полимерам, и использование модели ГНК для описания их поведения в растворе недопустимо.

В рамках наиболее универсальной модели ПЦ значения $(\bar{h}^2/M)^{1/2}$ и величина сегмента Куна A ПАОФ повышаются с увеличением числа углеродных атомов в боковых аллоксигруппах. В частности, с ростом длины бокового заместителя от пропоксигруппы в мезоморфном ПАОФ-3 до гексоксигруппы в аморфном ПАОФ-6 значение A увеличивается в 2 раза, однако по сравнению с полифтораллоксифосфазенами равновесная жесткость ПАОФ значительно ниже. Так, для ПАОФ-3 $A = 53 \times 10^{-8}$ см, в то время как для соответствующего ему поли[бис-(2,2,3,3-тетрафторпропокси)fosфазена] с четырьмя атомами фтора в боковой группе $A = 122 \times 10^{-8}$ см [10].

В этом аспекте несомненный интерес представляют исследования термодинамической

жесткости макромолекул мезофазного ПААФ-6, на которую должно оказывать существенное влияние наличие водородных связей. В табл. 6 приведены рассчитанные из данных по светорассеянию молекулярные характеристики трех образцов ПААФ-6, синтезированных на основе одной и той же партии ПДХФ с $[\eta] = 2.20$ дл/г. Полученные значения свидетельствуют как о хорошей воспроизводимости результатов процесса полимераналогичного замещения атомов хлора на гексиламиногруппы, так и о достаточно хорошей воспроизводимости данных, полученных методом светорассеяния. Для дополнительного контроля данных по светорассеянию этим методом была осуществлена также оценка длины сегмента Куна $A = 130 \times 10^{-8}$ см для ПАОФ-6-1, что хорошо согласуется с $A = 110 \times 10^{-8}$ см, полученным из седиментационных данных. При сравнении равновесной жесткости (значений A) ПАОФ-6 и ПААФ-6 (табл. 6) видно, что замена кислорода на группу NH в боковом заместителе, содержащем гексильный радикал, приводит к возрастанию длины сегмента Куна в ~3 раза. Рассчитанный из данных светорассеяния z -средний радиус инерции R_z для макромолекул ПАОФ-6-1 с $\bar{M}_w = 4.84 \times 10^6$ составляет 157×10^{-8} см, в то время как для макромолекул ПААФ-6-1 с $\bar{M}_w = 1.56 \times 10^6$ $R_z = 975 \times 10^{-8}$ см.

Отношение статистического сегмента Куна к диаметру A/d для исследованных ПАОФ составляет от 5 до 8 (табл. 5). Как критерий перехода полимерных молекул в мезоморфное состояние оно невелико и сопоставимо с параметром асимметрии низкомолекулярных жидкых кристаллов. При этом аналогично длине сегмента Куна значение A/d для аморфного ПАОФ-6 выше по сравнению с мезоморфными ПАОФ-3 и ПАОФ-4.

Полученные результаты противоречат общепринятым представлениям о влиянии равновесной жесткости и асимметрии формы макромолекул на тенденцию к образованию мезофазы. Ранее уже было высказано предположение, что на способность макромолекул ПАОФ к образованию мезофазы могут оказывать влияние конкурирующие взаимодействия различного типа между боковыми группами и макромолекулами в целом [2]. В результате таких взаимодействий в отсутствие растворителей, по-видимому, происходит существенное изменение равновесной

Таблица 6. Молекулярные характеристики образцов ПААФ-6 в ТГФ + 1 об. % триэтиламина при 25°C

Образец	$[\eta]^*$, дл/г	$\bar{M}_w \times 10^{-6}$	$R_z \times 10^8$, см	Сегмент Куна $A \times 10^8$, см
ПААФ-6-1	1.95	1.33	975	380
ПААФ-6-2	1.90	1.42	980	350
ПААФ-6-3	1.77	1.56	975	320

* $[\eta]_{\text{ПДХФ}} = 2.20$ дл/г (толуол, 25°C).

жесткости макромолекул мезофазных ПАОФ-3 и ПАОФ-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Годовский Ю.К., Папков В.С. // Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н.А. М.: Химия, 1988. С. 124.
- Tur D.R., Provotorova N.P., Vinogradova S.V., Bakhmitov V.I., Galakhov M.V., Zhukov V.P., Dubovik I.I., Tsvankin D.Ja., Papkov V.S. // Makromol. Chem. 1991. B. 192. № 9. S. 1905.
- Papkov V.S., Il'ina M.N., Zhukov V.P., Tsvankin D.Ja., Tur D.R. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 7. P. 2033.
- Bravo J., Tarazona M.P., Saiz E. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 14. P. 4089.
- Коршак В.В., Виноградова С.В., Тур Д.Р., Казарова Н.Н. А. с. 761495 СССР // Б.И. 1980. № 33. С. 126.
- Виноградова С.В., Тур Д.Р., Миносьянц И.И., Лепендина О.Л., Ларина Н.И., Коршак В.В. // Acta Polymerica. 1982. B. 33. N. 10. S. 598.
- Svedberg T., Redersen K.O., Kai O. // The Ultracentrifuge. Oxford, 1940.
- Mandelkern L., Flory P. // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. P. 242.
- Тур Д.Р., Коршак В.В., Виноградова С.В., Павлова С.-С.А., Тимофеева Г.И., Гогуадзе Ц.А., Алиханова Н.О. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 2. С. 364.
- Тур Д.Р., Тимофеева Г.И., Тузар З., Виноградова С.В. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 9. С. 712.
- Stockmayer W.H., Fixman M. // J. Polymer Sci. C. 1963. № 1. P. 137.
- Hearst J.E. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 6. P. 1506.
- Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 1. P. 128.
- Bohdanecký M. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 9. P. 1483.
- Tsvetkov V.N. Rigid-Chain Polymers. New York: Plenum Press, 1989.

Synthesis and Dilute-Solution Properties of Poly(organophosphazene)s Bearing Alkyl Fragments in Side Groups

D. R. Tur, G. I. Timofeeva, L. V. Dubrovina, and N. I. Mukhametova

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

Abstract – Ultrahigh-molecular-mass ($M \sim 10^6$) chemically highly homogeneous (content of defect units <0.1 mol %) poly(dialkoxyphosphazene)s: poly(di-*n*-propoxyphosphazene), poly(di-*n*-butoxyphosphazene), poly(di-*n*-hexoxyphosphazene), and poly(di-*n*-hexylaminophosphazene) were synthesized from linear poly(-dichlorophosphazene). Properties of dilute solutions of these polymers were studied using viscometry, light scattering, and analytical ultracentrifugation. Conformational parameters were calculated and it was shown that, for the studied poly(organophosphazene)s, the statistical Kuhn segment, which increases with an increase in the length of the side alkyl substituent, is (53, 72, 110, and 350) $\times 10^{-8}$ cm, respectively.