

УДК 541.64.539.199:547.241

РАВНОВЕСНАЯ ЖЕСТКОСТЬ МОЛЕКУЛ ПОЛИОРГАНОФОСФАЗЕНОВ

© 2000 г. И. Н. Штеникова, Г. Ф. Колбина, С. В. Бушин, А. В. Якиманский

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 20.01.2000 г.

Принята в печать 13.03.2000 г.

Методами двойного лучепреломления в потоке и вискозиметрии изучены оптическая анизотропия и углы ориентации молекул полиоргanoфосфазенов $-\text{[P(OR)}_2\text{=N]}-$, где R = CH_2CF_3 , $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ и $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2\text{H}$. Проведен квантово-химический расчет оптической анизотропии мономерного звена молекулы и получена хорошая корреляция теоретических и экспериментальных значений оптических и конформационных характеристик исследуемых макромолекул. Учет влияния строения основной цепи и существенного стерического взаимодействия боковых групп позволяет полагать, что полученная разными методами оценка термодинамической жесткости $A = (50 \pm 5) \times 10^{-8}$ см действительно соответствует строению и наблюдаемым физическим параметрам молекул полиоргanoфосфазенов. Анализируя способность макромолекул полиоргanoфосфазенов к образованию различных типов мезофазы, следует заключить, что для данного класса полимеров мезогенность определяется не жесткоцепным строением их молекул, а существенным взаимодействием боковых фторсодержащих групп.

ВВЕДЕНИЕ

Ряд основополагающих работ В.Н. Цветкова [1, 2] посвящен термодинамической гибкости и жесткости макромолекул. Определение степени равновесной гибкости макромолекул имеет существенное значение для правильного понимания особенностей их конформации, установления причин возникновения лиотропного и термотропного мезоморфизма, связи между свойствами молекулы на молекулярном уровне и свойствами полимера в массе.

В настоящее время существуют хорошо разработанные экспериментально и обоснованные теоретически методы определения степени равновесной жесткости [1, 3] макромолекул, которая характеризуется размером статистического сегмента Куна A [1]. Это исследования зависимости ряда гидродинамических параметров молекул (поступательной и вращательной диффузии молекул, характеристической вязкости) от ММ, изучение оптических и электрооптических свойств макромолекул в растворе. Однако вследствие сложного химического строения молекул, существенного влияния термодинамического качества использу-

емого растворителя на конформацию макромолекулы, характера строения основной цепи и взаимодействия различных по природе боковых групп, выбор правильной теоретической модели для корректной интерпретации экспериментальных данных часто может быть неоднозначным и требует привлечения дополнительных экспериментальных данных. Так, например, именно обнаружение и количественное исследование эффекта Керра в растворах эфиров целлюлозы позволило однозначно интерпретировать большие размеры макромолекул эфиров целлюлозы как результат повышенной жесткости их цепей, а не как влияние только эффектов дальнодействия в молекулах этих полимеров.

В настоящей работе проведен анализ экспериментальных данных по исследованию оптических и гидродинамических свойств ряда полиоргanoфосфазенов с целью количественного определения их равновесной жесткости. Полиоргanoфосфазены (**ПФФ**), имеющие неорганическое строение основной цепи и не содержащие классических мезогенных групп [3], способны к образованию высокой упорядоченности макромолекул в массе.

Таблица 1. Оптические и гидродинамические характеристики фракций ПФФ-II в этилацетате

Фракция, №	$M \times 10^{-6}$	$[\eta] \times 10^{-2}$, см ³ /г	$[n]/[\eta] \times 10^{10}$, см с ² /г	$[\chi/g] \times 10^4$, с	G	D_r , с ⁻¹
1	1.13	0.8	10.5	—	—	—
2	5.86	3.6	10.0	2.6	0.68	320
3	9.96	5.0	—	—	—	—
4	14.42	6.5	11.8	5.6	0.32	149
5	18.70	—	11–10	8.0	0.23	95
6	21.13	7.5	11–12	7.9	0.27	105
Нефракционированный образец	11.40	6.0	11.0	5.0	0.40	173

Синтез линейных и хорошо растворимых ПФФ [4] позволил провести комплексное изучение ряда физических свойств ПФФ на молекулярном уровне [5, 6]. Исследованы также фазовые переходы в ПФФ, влияние длины боковых групп на формирование мезофазы, рассмотрены модели упаковки боковых и основных цепей [7].

С целью анализа природы мезоморфизма ПФФ и изучения степени их внутримолекулярного порядка выполнены исследования гидродинамических свойств молекул ПФФ в растворе, зависимости характеристической вязкости $[\eta]$ от температуры, ДЛП в потоке ряда образцов и фракций ПФФ, а также квантово-химический расчет оптической анизотропии мономерного звена этих молекул. Подробно детали эксперимента и полученные результаты изложены в ряде статей [5, 6, 8, 9], а в настоящей работе приведены итоговые таблицы по гидродинамическим и оптическим (табл. 1, 2) параметрам молекул ПФФ.

Сопоставление этих результатов для молекул ПФФ не позволяет сразу сделать однозначный выбор модели для количественной интерпретации степени их внутримолекулярной упорядочен-

ности. Показатель степени a [5] в соотношении Марка-Куна-Хаувинка $[\eta] = KM^a$ в значительной степени превосходит 0.5, что может указывать как на повышенную жесткость молекул ПФФ, так и на существенную роль дальнодействия в гибкой молекулярной цепи. Оптическая анизотропия молекул ПФФ [6, 8], определенная методом ДЛП в потоке, по порядку величины соответствует величинам оптической анизотропии гибкоцепных полимеров. С другой стороны, в растворах ПФФ в электрическом поле [5, 6] наблюдается большое электрическое двойное лучепреломление (эффект Керра), что является характерным свойством молекул с повышенной термодинамической жесткостью [1]. Таким образом, представленные результаты свидетельствуют о конкуренции в формировании конформации молекул ПФФ двух факторов – близкодействия, определяющего повышение термодинамической жесткости, и дальнодействия, определяющего возрастание размеров молекулы и их зависимость от термодинамического качества растворителя.

АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

В настоящей работе гидродинамические и оптические свойства молекул ПФФ мы проанализировали для трех образцов и фракций ПФФ, имеющих формулы $\sim P(OR)_2 = N$ и различающихся строением боковых радикалов: R = CH₂CF₃ (I), CH₂CF₂CF₂H (II) и CH₂(CF₂)₃CF₂H (III). Анализ выполнен с учетом как возможной протекаемости макромолекул, так и возможного влияния эффектов гидродинамического взаимодействия макромолекул большой ММ. Это позволило получить дополнительные сведения о конформацион-

Таблица 2. Гидродинамические и оптические характеристики молекул ПФФ-I, ПФФ-II, ПФФ-III в этилацетате

Полимер	$[\eta] \times 10^{-2}$, см ³ /г	Интервал $M \times 10^{-6}$	$[n]/[\eta] \times 10^{10}$, см с ² /г	$(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{25}$, см ³
I	6.2	18.0	13.0	160
II	7.5–0.8	21.3–1.1	11.0	145
III	6.0	9.1	8.0	106

ных свойствах и характере внутримолекулярных взаимодействий в ПФФ. Кроме того, для количественного анализа экспериментальных данных по ДЛП выполнен квантово-химический расчет тензора поляризуемости пентамерного фрагмента молекул ПФФ [8]. Термодинамическую гибкость молекул ПФФ исследовали в работе [4], в которой сделан вывод о жесткоцепном характере ПФФ и роли эффектов протекания в гидродинамическом поведении его молекул в разбавленном растворе. В то же время показатели степени a и b уравнений Марка–Куна–Хаувинка, заметно превосходящие 0.5, при длине цепей ПФФ от 80 до 1500 статистических сегментов (согласно данным [4]) длина сегмента Куна $A = 122 \times 10^{-8}$ см), указывают на существенную роль эффектов исключенного объема в гидродинамическом поведении молекул ПФФ [1, 10]. Кроме того, для выяснения роли эффектов дальнодействия в молекулах ПФФ были выполнены исследования зависимости характеристической вязкости $[\eta]$ от температуры, поскольку, как свидетельствует опыт [3, 7], анализ такого рода данных позволяет получить дополнительную информацию о роли и влиянии близкодействия и дальнодействия в формировании молекулярной конформации.

Для реального полимерного раствора температурная зависимость характеристической вязкости может определяться совокупностью двух факторов – ослаблением близкодействия, т.е. уменьшением длины сегмента Куна A , и увеличением коэффициента объемного набухания α_{η} с ростом температуры и улучшением качества растворителя, в соответствии с уравнением Флори $[\eta] = \Phi[(LA)/M]\alpha_{\eta}^3$, где Φ – константа Флори, L – гидродинамическая длина молекулы. Если экспериментально обнаруженный температурный коэффициент вязкости $d\ln[\eta]/dT$ имеет положительный знак, то это означает, что размеры макромолекул в значительной степени определяются эффектами исключенного объема в используемом неидеальном растворителе. Для растворов молекул ПФФ в этилацетате температурный коэффициент вязкости $d\ln[\eta]/dT$ надежно измерен [9] и имеет отрицательный знак $d\ln[\eta]/dT = -9.8 \times 10^{-3}$ К⁻¹. Это позволяет предполагать, что в формировании конформационных свойств молекул ПФФ в указанном растворителе определенную роль играет равновесная жесткость (близкодействие), тогда как роль объемных эффектов (дальнодействия), возможно, менее выражена.

Таким образом, вся совокупность экспериментальных данных по гидродинамическим и оптическим параметрам молекул ПФФ-II свидетельст-

вует о сложном влиянии эффектов дальнодействия и близкодействия в этих молекулах ПФФ.

Экспериментальная зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ ряда фракций и нефракционированного образца ПФФ-II в этилацетате от ММ аппроксимируется прямой с наклоном, равным 0.78 в логарифмических оссях [4, 9]. Эта величина с необходимостью указывает, учитывая область ММ (табл. 1) [1, 11], на влияние исключенного объема на характеристическую вязкость $[\eta]$ ПФФ в используемом растворителе.

Hearst с сотрудниками в работе [12] рассчитал поступательное трение для модели червеобразного ожерелья с эффектами исключенного объема. Вычисления выполнены с использованием параметра ϵ , характеризующего отклонение статистических размеров цепи от гауссовых в связи с влиянием исключенного объема полимера. Отношение M/f (M – молекулярная масса, f – коэффициент поступательного трения) для цепи, длина которой превосходит 2.2 сегмента Куна, увеличивается, согласно работе [12], с ростом M линейно относительно $M^{(1-\epsilon)/2}$. Позднее [13] тем же методом, что и в работе [12], было показано, что отношение $M/[\eta]$ ($[\eta]$ – характеристическая вязкость червеобразного ожерелья с эффектами исключенного объема) меняется линейно относительно $M^{(1-3\epsilon)/2}$. Последний результат может быть легко получен с использованием инварианта Цветкова–Кленина [14], Манделькерна–Флори [15].

Воспользовавшись инвариантностью гидродинамического параметра, упомянутого выше [1, 14, 15], а также результатами работы [12], мы нашли зависимость $(M^2/[\eta])^{1/3}$ от $M^{(1-\epsilon)/2}$ при наличии эффектов исключенного объема:

$$(M^2/[\eta])^{1/3} = (2.2 \times 10^{23})^{-1/3} \times \\ \times \{ [(1-\epsilon)(1-\epsilon/3)]^{-1} (M_L^{(1+\epsilon)/2}/A^{(1-\epsilon)/2}) M^{(\epsilon-1)/2} + (1) \\ + 0.31 [\ln(A/d) + 1 + \Psi(\epsilon)] \}$$

Численные коэффициенты уравнения (1) согласованы с соответствующими коэффициентами, рассчитанными Hearst при $\epsilon = 0$ [16] для той же модели червеобразного ожерелья, однако не проявляющей эффектов исключенного объема; функция $\Psi(\epsilon)$ табулирована в работе [12].

На рис. 1 представлены зависимости $(M^2/[\eta])^{1/3}$ от $M^{(1-\epsilon)/2}$ для разных значений ϵ . При построении использованы данные измерений $[\eta]$ для фракций и нефракционированного образца ПФФ-II в этилацетате, полученные ранее [4–6]. Зависимости рис. 1 аппроксимированы прямыми в соответствии с уравнением (1). Согласно последнему, из на-

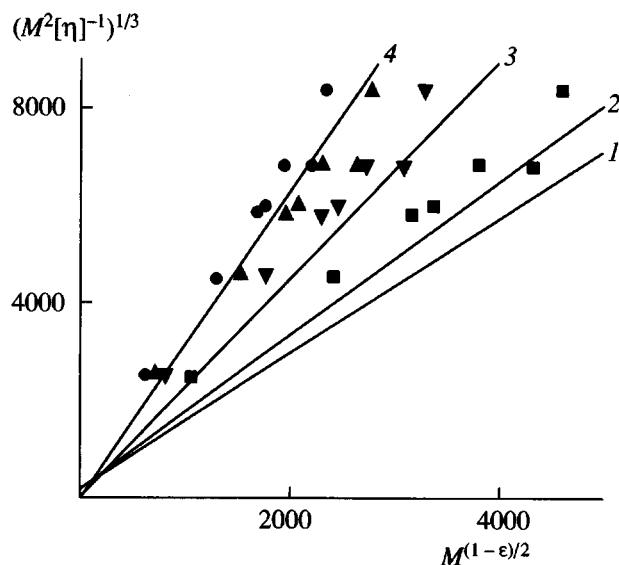


Рис. 1. Зависимость величины $(M^2[\eta]^{-1})^{1/3}$ от $M^{(1-\epsilon)/2}$ для растворов фракций ПФФ-II в этилацетате. $\epsilon = 0$ (1), 0.12 (2), 0.13 (3), 0.14 (4) и 0.15 (5).

клонов прямых и отрезков, отсекаемых ими по оси ординат, могут быть найдены длина сегмента Куна A и диаметр цепи d (табл. 3). При расчете A и d использована величина $M_L = M_0/\lambda = 112.9 \times 10^{-8}$ см ($M_0 = 307$ – молекулярная масса мономерного звена ПФФ-II, $\lambda = 2l\cos((180^\circ - \theta_1)/2)\cos((180^\circ - \theta_2)/2)$ – длина того же звена вдоль основного направления молекулярной цепи, равная 2.72×10^{-8} см, $l = 1.63 \times 10^{-8}$ см, $\theta_1 = 119.5^\circ$ и $\theta_2 = 150^\circ$ – длина связи и валентные углы основной цепи ПФФ соответственно).

Как следует из табл. 3, пренебрежение влиянием исключенного объема на гидродинамическое поведение молекул ПФФ в разбавленном растворе приводит к неразумно малой величине диамет-

Таблица 3. Длина сегмента Куна A и гидродинамический диаметр d червеобразной модели молекулярной цепи ПФФ, рассчитанные по уравнению (1) и данным рис. 2 при различных значениях параметра исключенного объема ϵ

ϵ	$A \times 10^8$, см	$d \times 10^8$, см
0	112	7×10^{-4}
0.12	52	2
0.13	48.5	4.4
0.14	45.1	9.5
0.15	41.8	21.1

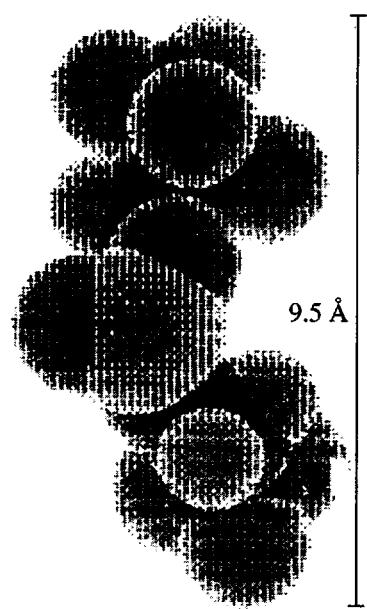


Рис. 2. Модельное представление структуры полимера ПФФ-I.

ра молекулярной цепи d и, таким образом, к выводу о необходимости учета роли исключенного объема при обсуждении характеристической вязкости и поступательной подвижности молекул ПФФ в растворе. При изменении ϵ от 0.12 до 0.15 наблюдается десятикратное увеличение диаметра цепи d , рассчитываемого из рис. 1. Выбор разумной величины d может быть основан на модельных построениях структуры ПФФ по программе Alchemy II. Согласно последним, можно полагать, что диаметр исследуемого ПФФ имеет порядок $(9.5 \pm 0.5) \times 10^{-8}$ см (рис. 2). Это значение диаметра d (по данным табл. 3) соответствует величине параметра $\epsilon = 0.14$; длина сегмента Куна в данном случае $A = 45 \times 10^{-8}$ см. Найденная равновесная жесткость молекул ПФФ-II типична для гибкоцепных полимеров с сильным стерическим взаимодействием боковых замещающих групп. Аналогичные значения равновесной жесткости наблюдаются для гребнеобразных макромолекул [3]. Этот вывод следует также из характерной для таких полимеров величины фактора σ заторможенности вращения связей основной цепи $\sigma = (A/A_f)^{0.5} = 2.18$, где $A_f = 9.485 \times 10^{-8}$ см – длина сегмента Куна цепи ПФФ при свободном вращении связей

$$A_f = 2l^2\lambda^{-1} \{ [(1 + \cos(180^\circ - \theta_1)) \times \\ \times (1 - \cos(180^\circ - \theta_2))] / [1 - \cos(180^\circ - \theta_1) \times \\ \times \cos(180^\circ - \theta_2)] \} \quad (2)$$

Величина σ позволяет рассчитать средний косинус $\langle \cos \phi \rangle$ угла ϕ , образуемого связями $-P=N-$ основной цепи с плоскостью, проходящей через пару ее предшествующих связей [17–19]

$$\sigma^2 = (1 + \langle \cos \phi \rangle) / (1 - \langle \cos \phi \rangle) \quad (3)$$

По значению $\sigma = 2.18$ и формуле (3) находим $\langle \cos \phi \rangle = 0.65$. Воспользовавшись в первом приближении потенциалом Бреслера и Френкеля $U = (U_0/2)(1 - \cos \phi)$ [20], можно качественно оценить по значению $\langle \cos \phi \rangle$ высоту U_0 потенциала торможения внутренних вращений, согласно соотношению

$$\langle \cos \phi \rangle = \frac{\int_0^\pi \cos \phi \exp[-\beta(1 - \cos \phi)] \times}{\int_0^\pi \exp[-\beta(1 - \cos \phi)] d\phi} \quad (4)$$

где $\beta = U_0/2RT$ – энергетический параметр, T – абсолютная температура ($T = 297$ К), R – универсальная газовая постоянная. Используя в левой части (4) значение $\langle \cos \phi \rangle = 0.65$, оцениваем параметр $\beta = 1.75$ и соответственно энергию торможения внутримолекулярных вращательных колебаний связей $-P=N-$ основной цепи ПФФ $U_0 = 8.63$ кДж/моль. Это значение U_0 не характерно для жесткоцепных макромолекул с чередующимися двойными связями в основной цепи. Такой вывод качественно соответствует данным квантово-химического расчета конформаций пентамерного фрагмента полимерной цепи ПФФ, приведенным ниже, согласно которым чередующиеся связи PN отличаются от чисто двойных P=N и чисто одинарных P–N.

Использование экспериментальных данных по зависимости характеристической вязкости от температуры позволяет получить оценку изменения U_0 с увеличением температуры T , используя величину температурного коэффициента характеристической вязкости $\delta = -9.8 \times 10^{-3}$ К⁻¹, найденную для фракции ПФФ-II с $M = 11.4 \times 10^6$ и $[\eta] = 6.0 \times 10^2$ см³/г в интервале 14–49°C.

Большая отрицательная величина температурного коэффициента вязкости $\delta = 9.8 \times 10^{-3}$ К⁻¹ означает, что вклад в нее положительного слагаемого, характеризующего увеличение с ростом температуры объемного набухания молекул, невелик. В этом случае [21]

$$\delta > (3/2RT)[-U_0/T + dU_0/dT] \times \{ [\langle \cos^2 \phi \rangle - \langle \cos \phi \rangle^2] / [1 - \langle \cos \phi \rangle^2] \} \quad (5)$$

Большая отрицательная величина $dU_0/dT < -16.8$ Дж/моль К, найденная из соотношения (5), сравнима по абсолютной величине с первым членом уравнения (5) $U_0/T = 29.0$ Дж/моль К. Именно это обстоятельство определяет большой отрицательный температурный коэффициент вязкости δ , который, таким образом, в значительной мере обусловлен ослаблением стерических взаимодействий боковых групп при увеличении температуры (слагаемое dU_0/dT), а не только преобладанием близкодействия (равновесной жесткости) в формировании конформационных свойств молекул ПФФ (слагаемое $-U_0/T$).

Для количественной характеристики термодинамической жесткости молекул ПФФ кроме приведенных выше гидродинамических параметров молекул ПФФ в настоящей работе представлены также экспериментальные данные по изучению ДЛП в растворах молекул ПФФ (табл. 1 и 2). Метод ДЛП является одним из эффективных методов количественного исследования внутримолекулярного порядка в молекулах. Детали изучения ДЛП в растворах ПФФ подробно изложены в ряде работ [5, 7, 8], а полученные результаты представлены в табл. 1 и 2. Макроскопической величиной, характеризующей ДЛП, является оптический коэффициент сдвига, равный $[\eta]/[\eta] = \lim \Delta n/g(\eta - \eta_0)_g \rightarrow 0_c \rightarrow 0$, где η и η_0 вязкость раствора и растворителя, Δn – величина измеряемого двойного лучепреломления. При этом следует подчеркнуть, что коэффициент оптического сдвига определяется только величиной оптической анизотропии молекул и не зависит от термодинамического качества растворителя, что особенно важно при анализе конформационных свойств молекул ПФФ, которые, как было показано выше, существенно зависят и от близкодействия, и от дальнодействия в молекулярной цепи. Для ряда наиболее высокомолекулярных фракций определены зависимости углов ориентации макромолекул в потоке ϕ от градиента скорости потока и концентрации раствора, что позволило оценить значения характеристических углов ориентации $[\chi/g]$ [6].

Опыт показывает (табл. 1 и 2), что первая особенность оптических свойств молекул ПФФ заключается в наличии положительного ДЛП в растворах всех образцов ПФФ. Инкремент показателя преломления системы ПФФ–этилацетат очень мал ($dn/dc = 0.004$) [5, 6], и это означает, что экспериментальные величины $[\eta]/[\eta]$ отражают собственную анизотропию молекул ПФФ, т.е. практически отсутствует эффект формы макромолекул [1]. Исследованные фракции ПФФ имеют весьма высокие ММ, поэтому можно предпо-

ложить, что величина $[n]/[\eta]$ не зависит от M , что и подтверждается экспериментальными данными табл. 1. В ней приведены результаты исследований зависимости оптического коэффициента сдвига $[n]/[\eta]$ для растворов молекул ПФФ-II в этилацетате от M . Постоянство оптической анизотропии в исследованном интервале ММ есть характерное свойство молекул, имеющих конформацию гауссова клубка, и это позволяет определить оптическую анизотропию сегмента молекулы $\alpha_1 - \alpha_2$ по формуле Куна [1]

$$\alpha_1 - \alpha_2 = ([n]/[\eta]) [45nkT/4\pi(n^2 + 2)^2], \quad (6)$$

где n – показатель преломления растворителя, k – константа Больцмана и T – абсолютная температура. Экспериментально определенные величины $(\alpha_1 - \alpha_2)$ представлены в табл. 2.

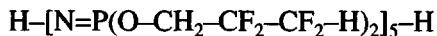
Положительный знак величины $(\alpha_1 - \alpha_2)$ означает, что оптическая поляризуемость молекулы в направлении наибольшей протяженности молекулы больше, чем в перпендикулярном направлении. Оптическая анизотропия боковых цепей, рассчитанная в их собственных осях, также положительна и может только уменьшить анизотропию мономерной единицы. Как видно из табл. 2, величины $(\alpha_1 - \alpha_2)$ действительно уменьшаются в ~2 раза с ростом длины боковой группы. Этот экспериментальный факт означает, что оптическая анизотропия основной цепи молекулы довольно высока, и вклад длинных боковых цепей в оптическую анизотропию молекулы в целом только уменьшает величину $\alpha_1 - \alpha_2$. Молекулы полимеров II и III имеют достаточно длинные боковые цепи и их условно можно рассматривать как “гребнеобразные” макромолекулы. Характерной особенностью гребнеобразных молекул является отрицательная анизотропия всей молекулы [3]. Однако в случае молекул ПФФ вклад боковых групп в оптическую анизотропию всей макромолекулы не достаточен, чтобы достичь перемены знака анизотропии. Положительная анизотропия основной цепи молекул ПФФ обусловлена в первую очередь значительной упорядоченностью ее элементов – мономерных звеньев, что определяется, по-видимому, спецификой связей $\sim P=N \sim$.

Второй важный вопрос в анализе оптической анизотропии молекулы – величина анизотропии мономерного звена. Оптическая анизотропия статистического сегмента, определенная выше экспе-

риментально [5, 6], есть произведение оптической анизотропии мономерного звена Δa на число мономерных звеньев в сегменте S : $(\alpha_1 - \alpha_2) = \Delta a S$.

Очень существенно в исследованиях по ДЛП оценить и разделить влияние этих двух параметров: ибо величина Δa отражает электронную структуру строения мономерного звена, поляризуемость атомов и групп, что самым непосредственным образом обусловлено их расположением и взаимодействием, а параметр S , связанный с равновесной жесткостью молекулы, свидетельствует о степени упорядоченности элементов молекулярной цепи, т.е. мономерных звеньев.

Для оценки величины оптической анизотропии мономерного звена Δa ПФФ-II были проведены полуэмпирические расчеты методом РМ3 [22] для пентамерного фрагмента полимерной цепи



Для этого фрагмента были найдены два типа конформаций: полностью вытянутая и конформация типа петли со сближенными концами цепи. Геометрические параметры молекул в обеих конформациях были полностью оптимизированы. Таким образом, конформации отвечают двум различным минимумам на поверхности потенциальной энергии. Расчет показал, что эти конформации обладают близкими значениями параметров валентной геометрии (длина связей и величина валентных углов). Пять из девяти связей P–N можно назвать условно “короткими” (длина связи меньше 1.60×10^{-8} см), а остальные четыре – условно “длинными” (длина связи больше 1.66×10^{-8} см.). Однако “короткие” связи длиннее чисто двойных (P=N), а “длинные” – короче чисто одинарных (P–N). Величины валентных углов N–P–N на $\sim 10^\circ$ превосходят значение нормального тетраэдрического валентного угла (109.5°), в то время как величины валентных углов P–N–P превышают 150° .

Это означает, что состояние гибридизации атомов азота является промежуточным между sp^2 -состоянием с валентным углом P–N–P около 120° и sp -состоянием с валентным углом P–N–P около 180° . Поэтому равновесная молекулярная структура более адекватно описывается мезомерной структурой $H-[N^-P^+(O-CH_2-CF_2-CF_2-H)_2]_5-H$, а не $H-[N=P(O-CH_2-CF_2-CF_2-H)_2]_5-H$, что отражается в значениях атомных зарядов, которые сильно отрицательны для атомов азота (от -1.2 до -1.4) и сильно положительны для атомов фосфора (от 1.9 до 2.2). Электростатическое притяжение между противоположно заряженными концевыми атомами (атом азота на одном конце и атом фосфора – на другом) определяет большую

(на 15 кДж/моль) термодинамическую стабильность свернутой конформации типа петли по сравнению с полностью вытянутой конформацией. При этом вытянутая конформация обладает значительно большим дипольным моментом (17.5 Д), чем свернутая (3.9 Д), что может обусловливать некоторую стабилизацию первой по сравнению со второй в полярном растворителе, и, таким образом, нивелировать различие в их стабильностях в вакууме (или неполярной среде). Это же обстоятельство определяет, по-видимому, наблюдаемое в растворах ПФФ двойное лучепреломление в электрическом поле [5]. Близкие значения энергий свернутой и вытянутой конформаций, подтвержденное квантово-механическим расчетом, свидетельствует о значительной термодинамической гибкости цепи. Это согласуется с высказанными ранее доводами [8, 9] о том, что представление о большой термодинамической жесткости полифосфатов не позволяет объяснить всей совокупности имеющихся экспериментальных данных [8, 9]. Рассчитанный α -тензор пентамерного фрагмента полимера в системе координат XYZ, связанной с осями молекулярного тензора инерции (ось X соответствует продольному направлению основной цепи для вытянутой конформации, а для свернутой – приблизительно направлению межконцевого вектора), для вытянутой (в скобках – свернутой) конформации имеет следующий вид (в 10^{-25} см³):

	X	Y	Z
X	722 (638)	10 (-15)	-9 (2)
Y		658 (606)	-1 (6)
Z			534 (642)

Как видно, оба тензора являются практически диагональными, поэтому их диагональные компоненты α_{xx} , α_{yy} , α_{zz} могут быть использованы для оценки оптической анизотропии $\Delta\alpha = \alpha_{||} - \alpha_{\perp}$, где $\alpha_{||} = \alpha_{xx}$ и $\alpha_{\perp} = (\alpha_{yy} + \alpha_{zz})/2$. Это дает $\Delta\alpha = 126 \times 10^{-25}$ см³ и 14×10^{-25} см³ для вытянутой и свернутой конформации соответственно. Можно считать, что оптическая анизотропия реальной полимерной цепи в растворе определяется вытянутыми участками полимерной цепи, так как вклад от свернутых участков пренебрежимо мал. При этом экспериментальное значение оптической анизотропии сегмента, равное 160×10^{-25} см³, должно примерно соответствовать оптической анизотропии вытянутого участка цепи из семи мономерных звеньев (если оптическую анизотропию

пилю на одно мономерное звено, $\Delta\alpha$, оценить как $\Delta\alpha = \Delta\alpha/5 = 25.2 \times 10^{-25}$ см³) или 10–15 мономерных звеньев (если учесть возможное завышение рассчитанной величины $\Delta\alpha$ для пентамерного фрагмента полимера). Остальные звенья сегмента (если таковые имеются) должны входить в состав свернутых участков и не вносить заметного вклада в наблюдавшую оптическую анизотропию сегмента.

Чтобы корректно сопоставить теоретически рассчитанные величины $\Delta\alpha$ и экспериментальные значения $(\alpha_1 - \alpha_2)/S$, можно кроме приведенных выше данных о термодинамической жесткости определить равновесную жесткость изучаемых молекул, проанализировав экспериментальные данные по ориентации исследуемых макромолекул в потоке.

Характеристическая ориентация в растворе $[\chi/g]$ независимо от модельных свойств частиц определяет ориентационную релаксацию частиц в потоке, т.е. коэффициент вращательной диффузии молекул D_r [1]

$$[\chi/g] = (12D_r)^{-1} \quad (7)$$

Для модели червеобразного клубка зависимость коэффициента вращательной диффузии от ММ может быть представлена в виде [23]

$$\eta_0 D_r/kT = 1/(\lambda A)^3 (1/L^2) \times \\ \times [0.253 (L/A)^{1/2} + 0.159 \ln A - 0.387 + 0.160] \quad (8)$$

Для определения равновесной жесткости молекул, характеризуемой размером сегмента A , уравнение (8) можно преобразовать в следующее:

$$\eta_0 M^2 D_r/kT = 0.72 (M_L/A)^{3/2} M^{1/2} + B \quad (9)$$

Обозначения в формулах (8) и (9) имеют значения: M_L – ММ единицы длины цепи, $M_L = M/L$, L – гидродинамическая длина полностью вытянутой цепи. $M_L = 1.096 \times 10^8$ см⁻¹, λ – длина проекции мономерного звена на ось молекулы, $\lambda = 2.72 \times 10^{-8}$ см [9]. Коэффициент B соответствует правой части уравнения (8), не содержащей членов, зависящих от M , т.е. от L . В соответствии с формулой (9) на рис. 3 по экспериментальным данным табл. 1 представлена зависимость коэффициента вращательной диффузии D_r от $M^{1/2}$. Наклону прямой рис. 3, равному 2.017×10^{24} , соответствует величина сегмента $A = (55 \pm 1) \times 10^{-8}$ см. Эта величина показывает, что жесткость молекул ПФФ не столь велика, как для типичных жесткоцепных полимеров ($A \geq 100 \times 10^{-8}$ см). Кроме того, как видно из рис. 3, отсекаемый по оси ординат отрезок имеет отрицательный знак, что в соответствии с теорией

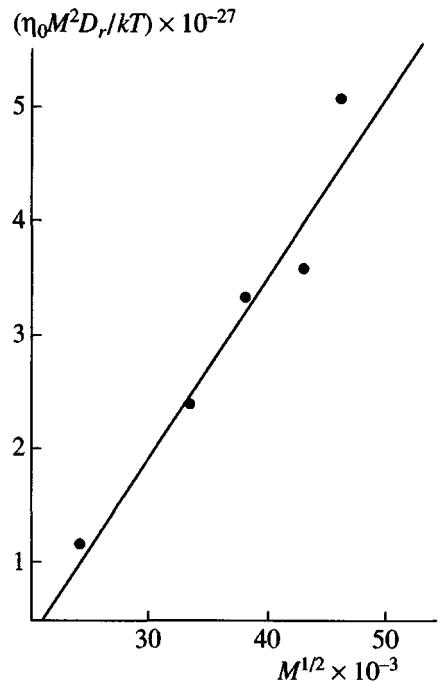


Рис. 3. Зависимость величины $\eta_0 M^2 D_r / kT$ от $M^{1/2}$ для фракций ПФФ-II в этилацетате.

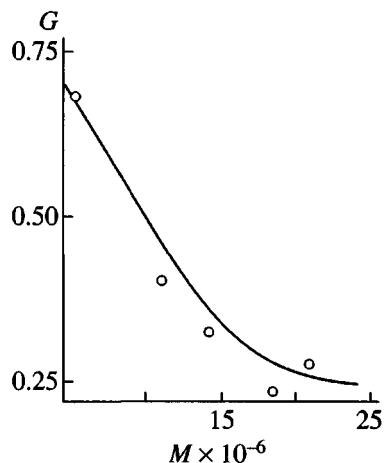


Рис. 4. Зависимость коэффициента G от M для фракций ПФФ-II в этилацетате.

[23] является характерным именно для гибкоцепных макромолекул. Полученное экспериментально значение равновесной жесткости молекул ПФФ можно использовать для оценки оптической анизотропии мономерного звена молекул ПФФ и сопоставить эти данные с рассчитанными выше теоретическими величинами. Экспериментальной величине равновесной жесткости $A = 55 \times 10^{-8}$ см соответствует число мономерных

звеньев в сегменте S порядка 20. Следовательно, экспериментально определенная при такой величине равновесной жесткости оптическая анизотропия мономерного звена молекулы равна $\Delta a = (\alpha_1 - \alpha_2)/S = (8 \pm 2) \times 10^{-25}$ см³. Если сопоставить это значение Δa с теоретическими величинами $\Delta a = 25 \times 10^{-25}$ см³ и $\Delta a = 2.8 \times 10^{-25}$ см³, то можно сказать, что экспериментальное значение величины Δa лежит в пределах, указанных теоретическим расчетом для предельно вытянутой конформации молекулы и конформации типа петли. Из этого сопоставления можно сделать вывод, что истинная конформация молекул ПФФ содержит конформационный набор и вытянутых и свернутых макромолекул. Однако главный вывод из представленных данных по величинам оптической анизотропии и по величине равновесной жесткости молекул ПФФ, по нашему мнению, состоит в том, что молекулы ПФФ не являются жесткоцепными и значения термодинамической жесткости, полученные независимыми экспериментальными методами, хорошо совпадают $-(45-55) \times 10^{-8}$ см. Это означает, что причина мезогенности молекул ПФФ не в высокой равновесной жесткости их молекул, как, например, для полизоцианатов [2], а, по-видимому, во взаимодействии боковых групп, содержащих атомы фтора.

Зависимость характеристического угла ориентации $[\chi/g]$ молекул в общем виде может быть связана с ММ следующим образом [1]:

$$[\chi/g] = GM[\eta]\eta_0/RT, \quad (10)$$

где R – универсальная газовая постоянная. Коэффициент G определяется свойствами модели, используемой для описания гидродинамического поведения молекул; он зависит от степени гибкости (от степени равновесной жесткости) макромолекулы и гидродинамического взаимодействия в цепи. Для кинетически жестких гауссовых клубков величина G значительно выше, чем для гибких цепей, и слабо зависит от гидродинамического взаимодействия. На рис. 4 представлены коэффициенты G , рассчитанные по формуле (10), в зависимости от M . В области больших M коэффициент G стремится к предельному значению $G = 0.2_{M \rightarrow \infty}$, характерному для непротекаемых гауссовых клубков. Увеличение G с уменьшением M отражает некоторое изменение конформации молекул ПФФ: уменьшение ММ способствует увеличению протекаемости молекулярного клубка.

Таким образом, исследование ДЛП макромолекул ПФФ (величины $[\eta]/[\eta]$, $(\alpha_1 - \alpha_2)$) и ориентации макромолекул в потоке (величины $[\chi/g]$, D_r , G), отражает определяющие особенности конформации молекул ПФФ: с одной стороны – специфичес-

кие связи между атомами в основной цепи, повышающие степень ее внутримолекулярного порядка и, возможно, некоторое возрастание равновесной жесткости исследуемых молекул (величина $A \approx 55 \times 10^{-25}$ см), и с другой стороны, взаимодействие боковых цепей, определяющее гидродинамическую непротекаемость молекул (малые G) с ростом ММ. Перечисленные особенности конформации молекул ПФФ приводят к внутримолекулярной упорядоченности элементов цепи, обеспечивающей появление ориентационного порядка. Именно такой порядок обусловливает значительную положительную оптическую анизотропию молекул ПФФ. Однако, как показывает оценка равновесной жесткости молекул ПФФ, эти молекулы не являются жесткоцепными, и этот фактор не может играть решающую роль в проявлении мезоморфизма. Мезогенность молекул ПФФ, как и для других гребнеобразных макромолекул [2], определяется взаимодействием достаточно длинных боковых групп, содержащих атомы фтора. И, по-видимому, важную роль во всех процессах может играть, как показали приведенные выше квантово-химические расчеты, дипольная структура макромолекулы (значительный дипольный момент молекулы) и диполь-дипольное взаимодействие в молекуле, обеспечивающее кроме ориентационного порядка также и полярный порядок в молекуле [5].

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы "Интеграция" (проект 326.38).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
2. Жидкокристаллический порядок в полимерах / Пер. с англ. под ред. Цветкова В.Н. М.: Мир, 1981.
3. Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Плате Н.А. М.: Химия, 1988.
4. Тур Д.Р., Тимофеева И.И., Тусар С., Виноградова С.В. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 9. С. 712.
5. Рюмцев Е.И., Штенникова И.Н., Тур Д.Р., Колбина Г.Ф., Корнеева Е.В., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 31. № 9. С. 648.
6. Rjumtsev E.I., Shtennikova I.N., Tur D.R., Kolbina G.F., Kulichikhin V.G. // Eur. Polym. J. 1992. V. 28. № 9. P. 1031.
7. Papkov V.S., Il'ina M.N., Zhukov V.P., Tsvankin D.Ja., Tur D.R. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 7. P. 2033.
8. Штенникова И.Н., Колбина Г.Ф., Якиманский А.В. // Журн. прикл. химии. (В печати).
9. Штенникова И.Н., Колбина Г.Ф., Бушин С.В., Волков А.Я. // Журн. прикл. химии. (В печати).
10. Norisuye T., Fujita H. // Polym. J. 1982. V. 14. № 2. P. 143.
11. Crothers D.M., Zimm B.H. // J. Mol. Biol. 1965. V. 12. № 3. P. 525.
12. Gray H.B., Bloomfield V.A., Hearst J.E. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 4. P. 1493.
13. Sharp P., Bloomfield V.A. // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. № 5. P. 2149.
14. Цветков В.Н., Кленин С.И. // Докл. АН СССР. 1953. Т. 88. № 1. С. 49.
15. Mandelkern L., Flory P.J. // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. № 2. P. 212.
16. Hearst J.E., Tagami Y. // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. № 12. P. 4149.
17. Taylor W.J. // J. Chem. Phys. 1947. V. 15. № 6. P. 412.
18. Kuhn W. // J. Chem. Phys. 1947. V. 15. № 11. P. 843.
19. Benoit H. // J. Chem. Phys. 1947. V. 15. № 1. P. 18.
20. Волькенштейн М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959.
21. Цветков В.Н., Бушин С.В., Безрукова М.А., Астапенко Э.П., Диденко С.А., Хрипунов А.К., Денисов В.М. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1632.
22. Stewart J.J.P. // J. Comput. Chem. 1989. V. 10. № 2. P. 209.
23. Hearst J.E. // J. Chem. Phys. 1963. V. 38. № 5. P. 1062.

The Equilibrium Rigidity of Polyorganophosphazene Molecules

I. N. Shtennikova, G. F. Kolbina, S. V. Bushin, and A. V. Yakimanskii

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

Abstract—Optical anisotropy and extinction angles of the molecules of polyorganophosphazenes $-[P(OR)_2=N]-$ ($R = CH_2CF_3$, $-CH_2CF_2CF_2H$ и $-CH_2(CF_2)_3CF_2H$) were studied by the flow birefringence and viscometry techniques. The experimental optical parameters and conformation characteristics of the polymers studied agree with the optical anisotropy of a monomer unit calculated by the quantum chemistry methods. The thermodynamic rigidity parameter $A = (50 \pm 5) \times 10^{-8}$ cm estimated by various methods for the macromolecules of polyorganophosphazenes with an allowance for their backbone structure and the steric interaction of side chains apparently corresponds to the real structure and observed physical properties of these molecules. Analysis of the ability of polyorganophosphazene molecules to form mesophases of various types shows that the mesogenic properties of these polymers are determined by strong interactions between side fluorine-containing chains, rather than by the rigid-chain backbone structure.