

УДК 541.64:535.5.539.199

КОНФОРМАЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИФТОРАЛКОКСИФОСФАЗЕНОВ, СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ЭТИХ ПОЛИМЕРОВ¹

© 2001 г. А. Е. Грищенко*, Г. М. Павлов*, Г. А. Фомин*, Н. А. Михайлова*,
Е. И. Рюмцев,* Д. Р. Тур**

*Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского государственного университета
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

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

Поступила в редакцию 31.10.2000 г.
Принята в печать 26.04.2001 г.

Методами фотоупругости и наклонного поляризованного луча исследованы пленки трех полифторалкофосфазенов. Проведена оценка разности поляризумостей связи $P=N \Delta a_{P=N} = 20 \times 10^{-31} \text{ м}^3$. Установлена низкая степень делокализации при электронном связывании атомов в полифосфазеновой цепи. Длина статистических сегментов исследованных полимеров лежит в диапазоне $(40-80) \times 10^{-10} \text{ м}$. Определенные в работе толщина оптически анизотропных поверхностных слоев ($H_0 > 1.1 \times 10^{-4} \text{ м}$) и параметры ориентационного порядка ($-0.054 > S_0 > -0.5$) свидетельствуют о высокой степени упорядоченности фрагментов молекул полифосфазенов в поверхностных слоях. Показано, что цепи полифосфазенов ориентируются преимущественно параллельно поверхности пленок.

Полифосфазены – важный класс полимеров с неорганическим строением основной цепи, способных к образованию мезоморфного состояния [1, 2]. В связи с этим установление связи между конформацией макромолекул, морфологическими и структурными характеристиками полиоргanoфосфазенов является важной задачей. Исследование конформационных, оптических и электрических характеристик макромолекул этого класса полимеров в разбавленных растворах посвящено весьма ограниченное число работ [3–6]. Значительно более подробно изучены реологические свойства растворов и расплавов, механические и структурные свойства пленок и волокон полиоргanoфосфазенов [3, 7]. Настоящая работа является первым исследованием оптических свойств пленок ряда полифторалкофосфазенов.

нов с использованием методов двойного лучепреломления.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе исследованы три члена гомологического ряда полифторалкофосфазенов (ПФ), приготовленные в виде пленок различной толщины H (от 0.2×10^{-10} до $3.5 \times 10^{-10} \text{ м}$):

поли-бис-трифторметоксифосфазен (ПФ-1)
 $\left[-P(OCH_2CF_3)_2=N\right]_n$;

поли-бис-2,2,3,3-тетрафторпропоксифосфазен (ПФ-2) $\left[-P(OCH_2CF_2CF_2H)_2=N\right]_n$;

поли-бис-2,2,3,3,4,4,5,5-октафтортентоксифосфазен (ПФ-3) $\left[-P(OCH_2(CF_2)_4H)_2=N\right]_n$.

Синтез ПФ осуществляли конденсацией линейного высокомолекулярного полидихлорфосфазена с соответствующим фторалкоголятом натрия по методике [8]. Пленки получали испарением растворителя из растворов ПФ в этилацетате при комнатной температуре в атмосфере аргона. Некоторые характеристики исследованных полиме-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования России (грант 97-0-93-116), Программы “Ведущие научные школы” (код проекта 96-15-03335).

E-mail: natmichailova@mail.ru (Грищенко Алексей Елисеевич).

Характеристическая вязкость $[\eta]$, молекулярная масса M_η , коэффициент фотоупругости ε , сегментная оптическая анизотропия $(\alpha_1 - \alpha_2)$, длина статистического сегмента A , параметр поверхностного ориентационного порядка S_0 полифосфазенов

Полимер	$[\eta]$, см ³ /г	$M_\eta \times 10^{-6}$	$\varepsilon \times 10^9$, Па ⁻¹	$(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{31}$, м ³	$A \times 10^{10}$, м	S_0
ПФ-1	380	22.0	10.0	310	44	-0.054
ПФ-2	724	14.0	3.4	133	<78	<0
ПФ-3	390	5.9	2.1	105	<74	<0

ров представлены в таблице. Здесь приведены характеристические вязкости образцов $[\eta]$, измеренные в ТГФ при 25°C, и их молекулярные массы M_η , определенные с использованием соотношения Марка–Куна–Хаувинка [3].

Оптические свойства ПФ-1, ПФ-2 и ПФ-3 были изучены методом фотоупругости [9, 10]. Зависимости двойного лучепреломления $\Delta n = f(\sigma)$, возникающего в полимерных пленках при приложении к ним растягивающего механического напряжения $\sigma = F/S$ (F – сила, S – площадь сечения образцов), оказались линейными, что позволило

определить для всех полимеров при различных температурах коэффициент фотоупругости $\varepsilon = \Delta n/\sigma$. Температурные зависимости коэффициента фотоупругости исследованных ПФ представлены на рис. 1. Как видно, в области достаточно низких температур полимеры характеризуются небольшими значениями ε . При нагревании полимеров и их переходе в мезоморфное состояние зависимости $\varepsilon = f(T)$ претерпевают резкие изменения, достигая максимальных значений в области вязкопластичности. Коэффициенты фотоупругости, определенные в области вязкопластического состояния, представлены в таблице.

Оптическую анизотропию поверхностных слоев пленок ПФ исследовали методом наклонного поляризованного луча [9–12]. Этот метод заключается в измерении величины двойного лучепреломления в полимерных пленках в зависимости от угла падения i на пленку поляризованного света. Ориентацию пленки относительно оптической оси осуществляли при помощи лимба, жестко связанного с пленкой. Ось вращения лимба совпадала с плоскостью полимерных пленок и составляла угол $\pi/2$ с оптической осью установки. Экспериментально определяемая разность фаз δ между обычным и необыкновенным лучами в каждом случае оказалась пропорциональной $(1 - \cos 2i)$, что соответствует предсказаниям теории [11]

$$\delta = B(1 - \cos 2i), \quad (1)$$

где B – коэффициент поверхностного двойного лучепреломления.

Тангенсы углов наклонов этих зависимостей позволили определить значения B для пленок различной толщины H трех исследованных полимеров (рис. 2). Оптическую разность фаз δ , создаваемую пленками, измеряли визуально с использованием компенсатора Брейса [9, 11]. При этом $\delta = \delta_0 \sin 2\Delta\phi$ ($\delta_0 = 0.076$ – разность фаз, создаваемая компенсатором, $\Delta\phi = \Phi - \Phi_0$ – разность отсчетов компенсатора при прохождении света под произвольным углом i и под углом $i = 0$).

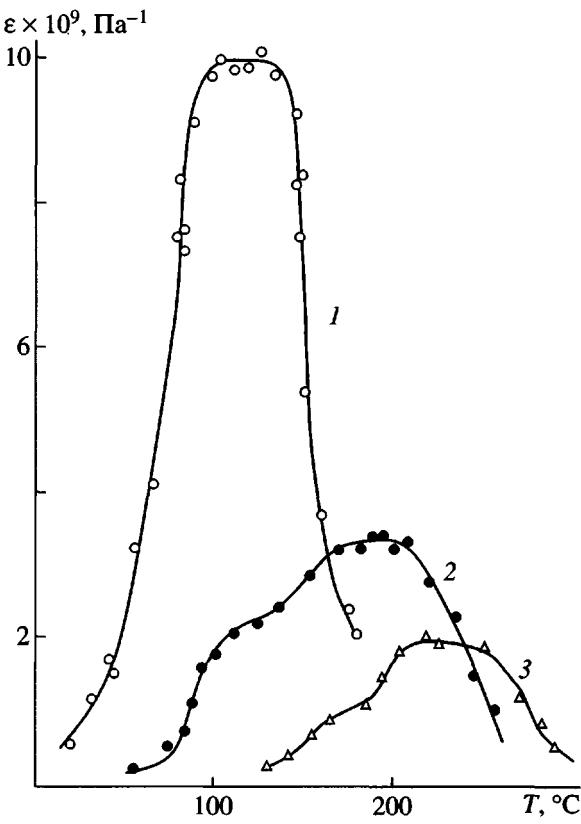


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента фотоупругости ε полифтораллоксифосфазенов ПФ-1 (1), ПФ-2 (2), ПФ-3 (3).

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Зависимости коэффициента фотоупругости ϵ от температуры позволяют выявить наличие фазовых переходов. Из рис. 1 видно, что при комнатной температуре фотоупругие свойства исследованных ПФ характеризуются весьма малым значением коэффициента фотоупругости ($\sim 10^{-10}$ Па $^{-1}$). Это – проявление атомарного эффекта фотоупругости, заключающееся в том, что поляризуемость образцов зависит от взаимного расположения атомов, изменяющегося при приложении к исследуемым образцам механических напряжений. Значения ϵ претерпевают резкие изменения при температурах, превышающих температуру плавления кристаллической структуры исследованных полимеров и их перехода в мезоморфное состояние. Данный факт обусловлен тем, что мезоморфное состояние характеризуется относительно прочной структурной сеткой, для перевода которой в вязкопластическое состояние требуется затрата определенной энергии. Как следствие этого, вязкопластические свойства полимеров могут проявиться при использованных в настоящей работе растягивающих напряжениях ($\sim 10^2$ – 10^3 Па) только лишь при температурах, превышающих температуры переходов исследованных полимеров в мезоморфное состояние.

При дальнейшем нагревании полимеров наблюдается дополнительное увеличение значений ϵ для ПФ-2 при $T = 160^\circ\text{C}$, а для ПФ-3 – при 200°C . Указанные переходы могут быть связаны с наличием в кристаллическом состоянии ПФ метастабильной и равновесной модификаций. В таком случае переходы при 160 и 200°C для ПФ-2 и ПФ-3 будут соответствовать переходу полимеров в равновесное состояние при нагревании. Это предположение подтверждается температурными исследованиями фотоупругости. На рис. 3 для примера представлены температурные зависимости ϵ для ПФ-2 в процессе нагревания и охлаждения. Видно, что ход температурной зависимости ϵ при охлаждении не соответствует аналогичной зависимости в случае нагревания. Величина ϵ при охлаждении сохраняет свое значение, отвечающее равновесной модификации ПФ-2. Данные эффекты, по-видимому, являются причиной существенной зависимости некоторых свойств ПФ от предыстории получения и формования пленок [13].

Дальнейшее нагревание ПФ приводит к уменьшению значений коэффициентов фотоупругости ϵ , что связано с течением мезофазного образца при приложении к образцу механического напряжения.

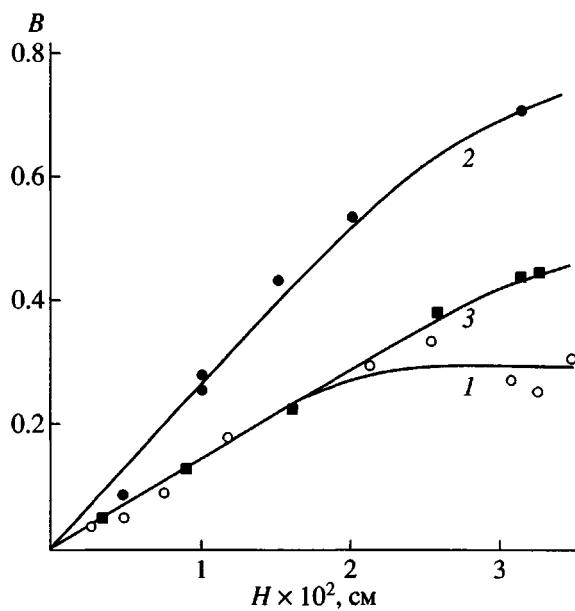


Рис. 2. Зависимость B от H для ПФ-1 (1), ПФ-2 (2) и ПФ-3 (3).

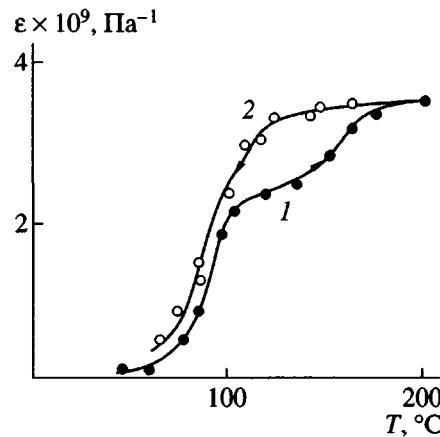


Рис. 3. Температурная зависимость ϵ для ПФ-2: 1 – нагревание, 2 – охлаждение.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Значения коэффициентов фотоупругости ПФ, соответствующие максимальным значениям ϵ в области мезоморфного состояния, позволяют определить разности главных поляризуемостей статистических сегментов ПФ ($\alpha_1 - \alpha_2$) по формуле Куна–Трелоара [14]

$$\epsilon = \Delta n / \sigma = [2\pi / 45kT](n^2 + 2)^2 / n(\alpha_1 - \alpha_2) \quad (2)$$

Здесь n – показатель преломления полимера, k – постоянная Больцмана. (В работе использовали $(n^2 + 2)^2 / n = 11.5$ [5].)

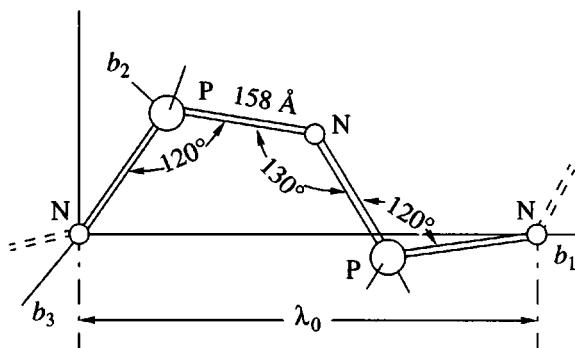


Рис. 4. К расчету оптической анизотропии Δb повторяющегося звена полифосфазена.

Определенные таким образом значения $(\alpha_1 - \alpha_2)$ представлены в таблице. Видно, что значения $(\alpha_1 - \alpha_2)$ ПФ существенно возрастают по мере уменьшения длины боковых радикалов. Экстраполяция зависимости $(\alpha_1 - \alpha_2)$ от ММ боковых радикалов M_R на нулевое значение M_R позволяет определить величину $(\alpha_1 - \alpha_2)_0$ основной цепи полимера, состоящей из атомов фосфора и азота. Полученное таким образом значение $(\alpha_1 - \alpha_2)_0$ оказалось равным

$$(\alpha_1 - \alpha_2)_0 = \lim_{M_R \rightarrow 0} (\alpha_1 - \alpha_2) = 350 \times 10^{-31} \text{ м}^3 \quad (3)$$

Величина $(\alpha_1 - \alpha_2)_0$ позволяет определить оптическую анизотропию связи P=N. Рассмотрим общепринятую модель [1, 2] полимерной цепи полифосфазенов в виде плоской *цис-транс*-конформации (рис. 4), характеризующейся длиной повторяющегося звена (периодом идентичности) $\lambda_0 = 4.96 \times 10^{-10}$ м. Тогда оптическую анизотропию повторяющегося звена $\Delta b = b_1 - 1/2(b_2 + b_3)$ можно выразить через оптическую анизотропию связи $\Delta a_{P=N}$ и углы между направлением оси b_1 и направлениями четырех связей, составляющих повторяющееся звено, следующим образом:

$$\Delta b = \Delta a_{P=N} \sum (3 \cos 2\vartheta_i - 1)/2 \quad (4)$$

С другой стороны, величина Δb может быть вычислена из экспериментальных значений $(\alpha_1 - \alpha_2)_0$ и длины повторяющегося звена λ_0 и статистического сегмента A

$$\Delta b = (\lambda_0/A)(\alpha_1 - \alpha_2)_0 \quad (5)$$

Сопоставляя выражения (4) и (5), можно получить $\Delta a_{P=N} = 20 \times 10^{-31} \text{ м}^3$.

При вычислении $\Delta a_{P=N}$ были использованы значения $(\alpha_1 - \alpha_2)_0 = 350 \times 10^{-31} \text{ м}^3$ (формула (3)), $A = 44 \times 10^{-10} \text{ м}$ [3], $\lambda_0 = 4.96 \times 10^{-10} \text{ м}$, $\vartheta_1 = \vartheta_3 = 55^\circ$,

$\vartheta_2 = \vartheta_4 = 5^\circ$ (рис. 4). (ϑ_i – углы, которые образуют четыре связи повторяющегося звена с осью b_1 .)

Обращает на себя внимание то, что оценка оптической анизотропии связи P=N оказалась близкой к известным значениям оптической анизотропии двойных связей C=C и C=N: $\Delta a_{C=C} = 18.6 \times 10^{-31} \text{ м}^3$ и $\Delta a_{C=N} = 16.2 \times 10^{-31} \text{ м}^3$ [9, 15, 16]. Это обстоятельство может указывать на то, что в полифосфазеновой цепочке электронное связывающее характеризуется достаточно низкой степенью делокализации.

Хорошее совпадение оптической анизотропии связи P=N с аналогичными величинами связей C=C и C=N подтверждает правильность оценки термодинамической жесткости ПФ-1 А = 44×10^{-10} м, полученной в работе [3] и использованной в настоящей работе при вычислении величины $\Delta a_{P=N}$.

Следует отметить, что использование формулы Куна–Трелоара для расчета разности главных поляризуемостей статистических сегментов полифосфазенов $(\alpha_1 - \alpha_2)$ фактически основывается на утверждении, что статистические свойства цепных молекул в исследованных полимерах, представляющих собой двухфазные системы, эквивалентны свойствам отдельных идеальных цепей. Такой подход не является очевидным. В настоящей работе он базируется на совпадении значений $(\alpha_1 - \alpha_2)$, определенных из коэффициентов фотоупругости ϵ в температурной области мезоморфного состояния, со значениями оптических анизотропий, полученными из исследований этих же полимеров методом ДЛП в потоке растворов полимеров [6]. Результаты настоящей работы являются еще одним экспериментальным подтверждением правомерности такого подхода.

СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ

Как видно из рис. 2, исследованные пленки ПФ характеризуются большими значениями коэффициента поверхностного двойного лучепреломления B , что свидетельствует о наличии ориентационного порядка фрагментов молекулярных цепей ПФ относительно поверхности пленок.

Известно, что величина B следующим образом зависит от молекулярных характеристик полимера и параметра порядка S [9, 11, 17]:

$$B = -\frac{\pi N_A \rho \Delta b}{n^3 \lambda M_0} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 S_0 H_0 (1 - e^{-H/H_0}) = \\ = B_0 (1 - e^{-H/H_0}) \quad (6)$$

Здесь N_A – число Авогадро, ρ – плотность полимера (в работе использовали значение геометрической плотности исследуемых фосфазенов $\rho = 1.70 \text{ г/см}^3$ [18]), λ – длина волны света, M_0 – молекулярная масса повторяющегося звена (период идентичности), H_0 – суммарная толщина двух поверхностных анизотропных слоев пленки, S_0 – параметр ориентационного порядка молекулярных цепей вблизи поверхности пленки, равный

$$S_0 = \frac{1}{2}(3\cos^2\beta - 1), \quad (7)$$

где β – угол между направлением молекулярной цепи и нормалью к поверхности пленки.

Наилучшие совпадения экспериментальных зависимостей B от H (рис. 2) с теоретическими (формула (6)) оказываются при выборе толщины оптически анизотропных поверхностных слоев $H \geq 1.1 \times 10^{-4} \text{ м}$ для трех исследованных полимеров.

Из формулы (6) видно, что при малой толщине пленок ($H \ll H_0$) коэффициент поверхностного ДЛП пропорционален H

$$B = -\frac{\pi N_A \rho \Delta b}{n^3 \lambda} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 S_0 H \quad (8)$$

Экспериментальные результаты для ПФ-1, ПФ-2 и ПФ-3 (рис. 2) соответствуют этой теоретической зависимости. Формула (8) позволяет определить параметр ориентационного порядка S_0 фрагментов молекулярных цепей ПФ-1, длина статистического сегмента которого известна ($A = 44 \times 10^{-10} \text{ м}$) [3].

Определенный таким образом параметр порядка для ПФ-1 оказался равным $S_0 = -0.054$. Отрицательный знак S_0 свидетельствует о том, что молекулярные цепи ПФ-1 в поверхностных слоях ориентируются преимущественно параллельно поверхности пленок.

Формулу (8) можно использовать для определения верхнего предела размеров статистических сегментов ПФ-2 и ПФ-3. Используя соотношение (5) и полагая, что параметр ориентационного порядка ПФ-2 и ПФ-3 в поверхностных слоях принимает максимальное значение $S_0 = -1/2$, из формулы (8) следует

$$A < \frac{1}{2} \left(\frac{B}{H} \right)^{-1} \frac{\pi \rho N_A (\alpha_1 - \alpha_2) \lambda_0}{M_0} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \quad (9)$$

Использование формулы (9) приводит к следующим оценкам равновесной жесткости макромолекул $A < 78 \times 10^{-10} \text{ м}$ для ПФ-2 и $A < 74 \times 10^{-10} \text{ м}$ для ПФ-3.

Выражения (8) и (9) получены из предположения, что оптические свойства молекулярных цепей характеризуются аксиально-симметричным тензором поляризуемости. Если предположить, что боковые радикалы ПФ ориентируются преимущественно параллельно поверхности пленок, то приведенные оценки могут несколько измениться.

Полученные в настоящей работе оценки термодинамической жесткости ПФ-2 и ПФ-3 существенно отличаются от аналогичных оценок по гидродинамическим данным [3]. Выявление причин этого различия требует дальнейших исследований.

Следует отметить, что параметры ориентационного порядка молекулярных цепей ПФ-2 и ПФ-3 в поверхностных слоях, как и для ПФ-1, оказались отрицательными ($S_0 < 0$). Это свидетельствует о том, что фрагменты указанных цепных молекул характеризуются планарной ориентацией относительно поверхности полимерных пленок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жидкокристаллический порядок в полимерах / Под ред. Блюштейна А. М.: Мир, 1981. С. 314.
2. Годовский Ю. К., Папков В. С. // Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н. А. М.: Химия, 1988. С. 124.
3. Тур Д.Р., Тимофеева Г.И., Тузар З., Виноградова С.В. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 9. С. 712.
4. Uzaki S., Adachi K., Kotaka T. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 1. P. 153.
5. Рюмцев Е.И., Штенникова И.Н., Тур Д.Р., Колбина Г.Ф., Корнеева Е.В., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 9. С. 648.
6. Рюмцев Е.И., Коломиец И.П., Штенникова И.Н., Колбина Г.П., Тур Д.Р., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 6. С. 134.
7. Виноградова С.В., Тур Д.Р., Васнев В.А. // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 6. С. 573.
8. Коршак В.В., Виноградова С.В., Тур Д.Р., Миносьянц И.И., Шернина Т.А., Еспенбетова Д.А., Губанов В.А., Пономарев А.И., Соколов С.В., Иванова Г.А. А. с. 1024482 СССР // Б. И. 1983. № 23. С. 83.
9. Грищенко А.Е. Механооптика полимеров. СПб.: Изд-во СПб ГУ, 1996.
10. Грищенко А.Е., Куличихин В.Г., Рюмцев Е.И., Тур Д.Р., Турков В.К. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 9. С. 1593.
11. Грищенко А.Е., Черкасов А.Н. // Успехи физ. наук. 1997. Т. 167. № 3. С. 269.
12. Грищенко А.Е., Рюмцев Е.И., Турков В.К. // Оптический журн. 1997. Т. 64. № 5. С. 26.

13. Герасимов М.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС РАН, 1994.
14. Kuhn W., Grun E. // Kolloid Z. 1942. № 101. S. 248.
15. Вукс М.Ф. // Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л.: Изд-во Ленинградского гос. ун-та, 1977.
16. Denbigh R.G. // Trans. Faraday Soc. 1940. № 233. P. 936.
17. Грищенко А.Е., Павлов Г.М., Вихорева Г.А. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 8. С. 1347.
18. Антипов Е.М., Куличихин В.Г., Голова Л.К., Кручинин Н.П., Тур Д.Р., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 108.

Macromolecular Conformations of Poly(fluoroalkoxyphosphazenes) and Optical Properties of the Related Films

**A. E. Grishchenko*, G. M. Pavlov*, G. A. Fomin*, N. A. Mikhailova*,
E. I. Ryumtsev*, and D. R. Tur****

*Institute of Physics, St. Petersburg State University,
ul. Ul'yanovskaya 1, Petrodvorets, St. Petersburg, 198504 Russia

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

Abstract—The films of three poly(fluoroalkoxyphosphazenes) were studied by the methods of photoelasticity and incident polarized beam. A difference in the polarizability of P=N bonds was estimated $\Delta\alpha_{P=N} = 20 \times 10^{-31} \text{ m}^3$. A low degree of delocalization in a polyphosphazene chain upon the electron binding of atoms was established. For the polymers studied, the length of the Kuhn segments lies within $(40\text{--}80) \times 10^{-10} \text{ m}$. The thickness of the optically anisotropic surface layers ($H_0 > 1.1 \times 10^{-4} \text{ m}$) and the orientational order parameters ($-0.054 > S_0 > -0.5$) suggest a high level of ordering of the fragments of polyphosphazene molecules in the surface layers. The polyphosphazene chains are shown to be primarily oriented in parallel to the surfaces of the films.