

УДК 541.64:532.58:535.5

**ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ  
И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
АРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИЭФИРА  
С ТЕТРАФЕНИЛЕНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ В ЦЕПИ<sup>1</sup>**

© 1997 г. С. В. Бушин, Н. В. Цветков, Э. П. Астапенко, И. В. Ксенофонтов, В. Н. Цветков,  
А. В. Теньковцев, К. В. Шатаев, А. Ю. Билибин

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

Поступила в редакцию 02.06.97 г.

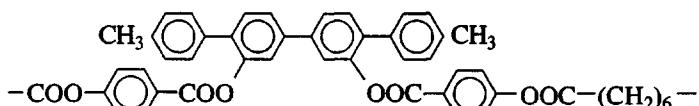
Принята в печать 17.07.97 г.

Изучены поступательное и вращательное трение, а также оптические и электрооптические свойства молекул в разбавленном растворе ароматического полиэфира с тетрафениленовыми фрагментами в составе молекул. Определены длина сегмента Куна  $A = 28.5 \times 10^{-8}$  см, оптическая анизотропия сегмента  $\alpha_1 - \alpha_2 = 290 \times 10^{-25}$  см<sup>3</sup> и мономерного звена  $\Delta\alpha = 290 \times 10^{-25}$  см<sup>3</sup> макромолекулы. Показано, что конформационные свойства молекул и характер внутримолекулярных вращений исследованного полимера совпадают с аналогичными свойствами ранее изученного алкиленароматического полиэфира сходной структуры с бифениленовыми фрагментами в цепи. Введение в молекулу тетрафениленовых фрагментов приводит к увеличению значений  $\alpha_1 - \alpha_2$  и  $\Delta\alpha$ . Константа Керра  $K = -4.8 \times 10^{-12}$  г<sup>-1</sup> см<sup>5</sup> (300 В)<sup>-2</sup> полимера невелика и имеет знак, противоположный знаку ДЛП, что связано с проявлением значительной кинетической гибкости молекулярной цепи в электрическом поле.

## ВВЕДЕНИЕ

Исследование молекулярных характеристик ароматических полиэфиров, содержащих 3,3'-бифениленовые фрагменты в молекулярной цепи [1], показало, что гибкость молекул этих полимеров в разбавленном растворе определяется характером внутримолекулярного вращения вокруг бифе-

ниленовой связи и что это вращение практически не заторможено. В настоящей работе исследованы в растворе гидродинамические, оптические и электрооптические свойства молекул ароматического полиэфира (АПЭТ). Молекулы данного полимера содержат тетрафениленовые фрагменты, 3,3'-бифениленовые участки которых входят в состав основных цепей полимерных молекул



Синтез полимера описан в работе [2].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для шести образцов АПЭТ определяли характеристическую вязкость  $[\eta]$ , коэффициенты поступательной диффузии  $D$  и флотации ( $-s$ ) в хлороформе. Измерения  $[\eta]$  выполняли в капиллярном вискозиметре Оствальда (со временем течения хлороформа 39 с при 25°C) по стандартной методике [3], коэффициенты флотации ( $-s$ )

(таблица) – на аналитической ультрацентрифуге 3170/B (МОМ, Венгрия), оснащенной поляризационно-интерферометрической приставкой [4]. Измерения проводили при 24°C в кювете с капилляром, позволяющей образовать границу раздела между раствором и растворителем. Скорость вращения ротора составляла  $40 \times 10^3$  об/мин. Для образцов 4 и 5 находили при той же температуре коэффициенты диффузии  $D$  на поляризационном диффузометре [3]. Использовали стеклянную кювету длиной 3 см по ходу луча света. Величину  $D$  рассчитывали из наклонов графиков зависимости дисперсии концентрационной границы  $\sigma^2$  от времени  $t$ . Полученные величины  $D$  приведены в таблице.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 96-03-33863а и 97-03-32752а).

## Гидродинамические характеристики и молекулярные массы образцов АПЭТ

Образец	$[\eta]$ , см <sup>3</sup> /г	$D \times 10^7$ , см <sup>2</sup> /с	$(-s) \times 10^{13}$ , с	$M_{sD} \times 10^{-3}$	$A_0 \times 10^{10}$ , эрг/К	$M_{\eta s} \times 10^{-3}$
1	8	25	0.7	4.4	3.18	4.2
2	18	—	0.75	—	—	6.9
3	20	—	0.8	—	—	8.0
4	25	—	1.5	—	—	23
5	37	6.3	2.0	46.4	2.96	43
6	42	—	2.2	—	—	53

ДЛП в потоке изучали в титановом динамооптиметре с внутренним ротором [3], диаметром 3 и высотой 3.21 см. Зазор между статором и ротором составлял 0.022 см. Использовали фотоэлектрическую схему регистрации с модуляцией эллиптичности поляризации света для повышения чувствительности [4]. Источником света служил Не–Не-лазер (длина световой волны  $6328 \times 10^{-8}$  см). Эллиптический поворотный компенсатор имел фазовый сдвиг 0.036. ДЛП измеряли при 20°C, для чего применяли принудительное водяное терmostатирование прибора. При определении относительной вязкости использовали капиллярный вискозиметр со временем истечения растворителя (диоксан) 90 с.

Равновесное и неравновесное электрическое двойное лучепреломление (ЭДЛ) исследовали в прямоугольно-импульсных [5] электрических полях. Измерения проводили в стеклянной ячейке Керра с титановыми электродами длиной 3 см по ходу светового луча и зазором 0.03 см между ними. Как при изучении ДЛП, применяли фотоэлектрическую схему регистрации с модуляцией эллиптичности поляризации света, используя эллиптический поворотный компенсатор с фазовым сдвигом 0.01 и Не–Не-лазер в качестве светового источника.

При исследовании ДЛП и ЭДЛ в качестве растворителя АПЭТ использовали диоксан.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Гидродинамические и конформационные свойства*

Для образцов 1 и 5 (таблица) по значениям  $(-s)$  и  $D$  рассчитаны по формуле Сведберга молекулярные массы  $M_{sD} = (-s)RT/D(vp - 1)$ ; в расчете использовано значение  $(vp - 1) = 0.169$ . Для этих же образцов найдены величины гидродинамического инварианта  $A_0 = \eta_0 D(M_{sD} [\eta]/100)^{1/3}/T$ , которые оказались равными  $3.18 \times 10^{-10}$  и  $2.96 \times 10^{-10}$  эрг/К соответственно. Средняя из этих значений величина  $3.07 \times 10^{-10}$  эрг/К использована нами при

расчете молекулярных масс  $M_{\eta s}$  всех образцов по величинам  $(-s)$  и  $[\eta]$  по формуле  $M_{\eta s} = (R/A_0)^{3/2} \{ \eta_0 (-s) / (vp - 1) \}^{3/2} \{ [\eta]/100 \}^{1/2}$ . Молекулярные массы образцов АПЭТ приведены в таблице.

Как видно из рис. 1, зависимости  $[\eta]$  и  $(-s)$  от  $M$  могут быть представлены соотношениями

$$[\eta] = 0.1825 \times M^{1/2}, \text{ см}^3/\text{г} \quad (1)$$

$$(-s) = 9.65 \times M^{1/2}, \text{ с} \quad (2)$$

Из зависимостей (1) и (2) следует, что гидродинамическое поведение молекул исследуемого полимера описывается моделью непротекаемого гауссова кубика.

На основании исследований, выполненных ранее [1], был сделан вывод об определяющей роли бифениленовых фрагментов основной цепи в гибкости и конформационных свойствах содержащих их полимерных молекул.

При анализе конформационных свойств молекул изученного полимера, исходя из подобия его

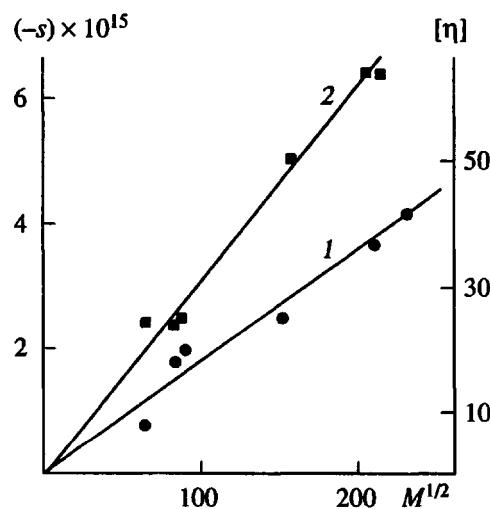


Рис. 1. Зависимости  $[\eta]$  (1) и  $(-s)$  (2) от  $M^{1/2}$  для АПЭТ в хлороформе.

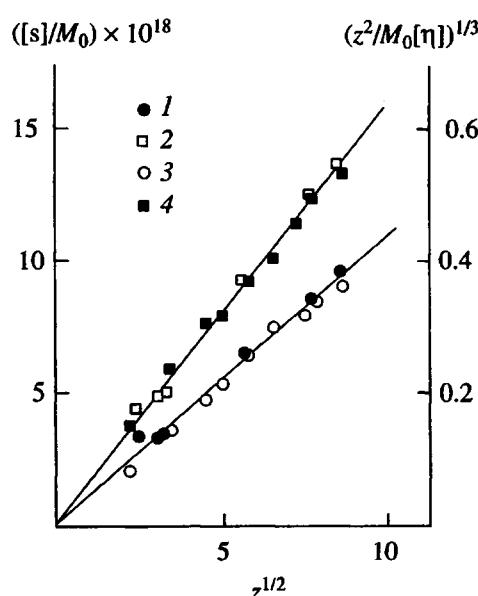


Рис. 2. Зависимости  $[s]/M_0$  (1, 3) и  $(z^2/M_0[\eta])^{1/3}$  (2, 4) от  $z^{1/2}$  для АПЭТ (1, 2) и БФ (3, 4) [1].

основной цепи и цепи полимера II (БФ), изученного в работе [1], целесообразно сопоставить молекулярно-массовые зависимости  $[\eta]$  и  $(-s)$  для обоих полимеров. С этой целью мы воспользуемся известными уравнениями, описывающими поступательное трение и вязкость непротекаемых гауссовых цепей (ср. уравнения (2.134) и (4.13) в работе [4]):

$$DM/RT = (P\eta_0 N_A)^{-1} (M_0/A\lambda)^{1/2} M^{1/2} \quad (3)$$

$$(M^2/[\eta])^{1/3} = k[(100)^{1/3} PA_0]^{-1} (M_0/A\lambda)^{1/2} M^{1/2} \quad (4)$$

Здесь  $M_0$  и  $\lambda$  – молекулярная масса и длина повторяющегося звена полимерной цепи,  $A$  – длина сегмента Куна,  $N_A$  – число Авогадро,  $k$  – постоянная Больцмана,  $A_0$  – гидродинамический инвариант, определенный выше,  $P = 5.11$  – численный коэффициент. Исключая  $D$  из соотношения (3) с использованием формулы Сведберга и деля уравнения (3) и (4) на  $M_0$ , получим уравнения

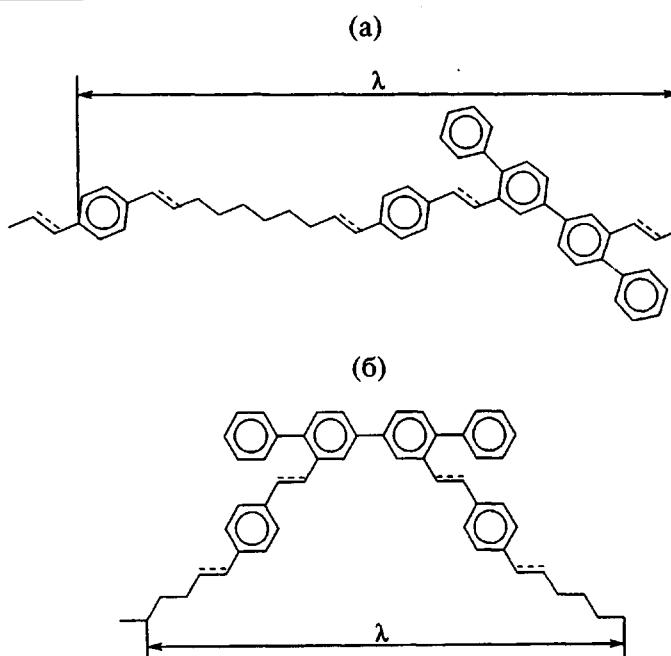
$$[s]/M_0 = (PN_A)^{-1} (A\lambda)^{-1/2} z^{1/2} \quad (5)$$

$$(z^2/M_0[\eta])^{1/3} = k[(100)^{1/3} PA_0]^{-1} (A\lambda)^{-1/2} z^{1/2}, \quad (6)$$

где  $[s] = \eta_0(-s)/(vp - 1)$ , а  $z = M/M_0$  – степень полимеризации полимера.

На рис. 2 представлены зависимости  $[s]/M_0$  и  $(z^2/M_0[\eta])^{1/3}$  от  $z^{1/2}$  для исследованного полимера АПЭТ и БФ. Экспериментальные точки на рис. 2 укладываются на прямые, проходящие через начало координат и общие для обоих полимеров. Используя известные значения  $P$  и  $A_0 = 3.07 \times 10^{-10}$  эрг/К, находим величину  $A\lambda = 790 \times 10^{-16}$  см<sup>2</sup> для обоих сравниваемых полимеров.

Длина  $\lambda$  повторяющегося звена цепи, содержащей бифениленовый фрагмент, не может быть непосредственно найдена по структуре повторяющегося звена в связи с существованием у бифениленового фрагмента различных конформаций, вызванных вращением вокруг бифениленовой связи. Повторяющиеся звенья вытянутой цепи исследуемого полимера, соответствующие *транс*- (а) и *цикло*- (б) предельным конформерам бифениленовой группы, представлены ниже.



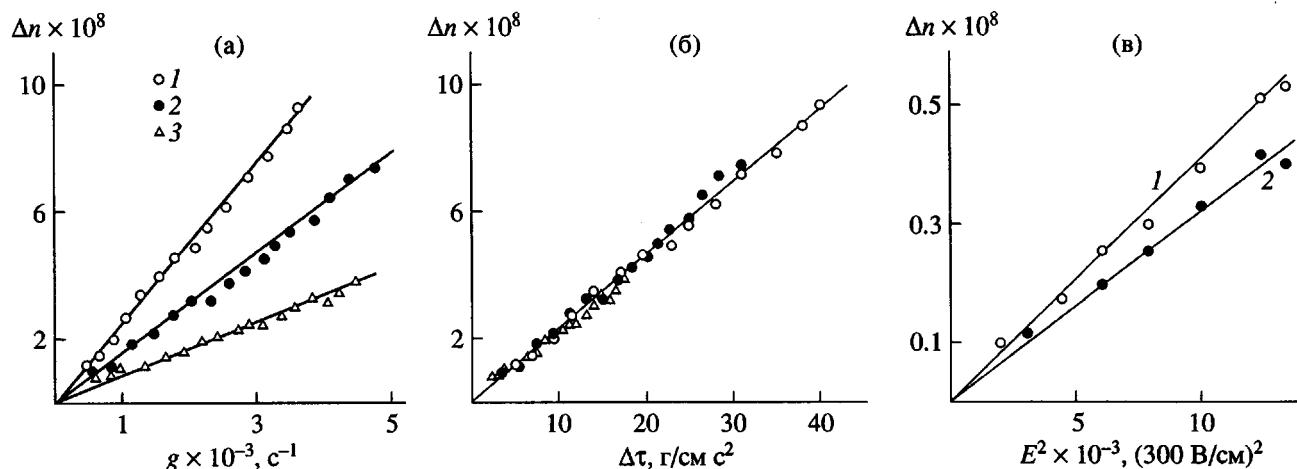


Рис. 3. Зависимость ДЛП  $\Delta n$  образца б в диоксане от градиента скорости потока  $g$  (а), напряжения сдвига  $\Delta\tau$  (б), квадрата напряженности прямоугольно-импульсного электрического поля  $E^2$  (в). а, б:  $c \times 10^2 = 1.87$  (1), 1.2 (2) и  $0.76 \text{ г}/\text{см}^3$  (3). в:  $c \times 10^2 = 1.87 \text{ г}/\text{см}^3$  (1), прямая 2 – диоксан.

Соответствующие им значения  $\lambda$  легко определяются из приведенной выше схемы и оказываются равными  $\lambda_{\text{транс}} = 32.0 \times 10^{-8} \text{ см}$  и  $\lambda_{\text{цис}} = 23.4 \times 10^{-8} \text{ см}$ . В работе [1] был сделан вывод о равной вероятности появления этих конформеров бифениленового фрагмента основной цепи в растворе. В той же работе отмечено, что эти предельные конформеры приводят к наибольшей (в случае *транс*-конформера) и наименьшей (в случае *цис*-конформера) равновесной жесткости полимерной цепи.

Согласно соотношению

$$\lambda = \lambda_{\text{цис}}y + \lambda_{\text{транс}}(1 - y), \quad (7)$$

где  $y$  и  $(1 - y)$  – доли *цис*- и *транс*-конформеров бифениленовой группы, изменение соотношения конформеров в пользу *транс*- или *цис*-составляющей также должно приводить к увеличению или уменьшению величины  $\lambda$  соответственно. Из этого рассмотрения ясно, что любое изменение соотношения конформеров бифениленовой группы в пользу одной из двух (*транс*- или *цис*-) составляющих должно привести соответственно к увеличению или уменьшению величины  $A\lambda$ . Отмеченное выше совпадение величины  $A\lambda$  для АПЭТ и БФ, показанное из сравнения гидродинамических экспериментальных данных для обоих полимеров (рис. 2), позволяет сделать вывод о равной вероятности появления в молекулярной цепи АПЭТ обоих (*транс*- и *цис*-) конформеров бифениленовой группы, как это было установлено в работе [1] для БФ.

Исходя из сказанного, для длины  $\lambda$  повторяющегося звена исследуемого полимера мы используем среднюю величину из двух приведенных выше ( $\lambda_{\text{транс}} = 32.0 \times 10^{-8} \text{ см}$  и  $\lambda_{\text{цис}} = 23.4 \times 10^{-8} \text{ см}$ )  $\lambda = 27.7 \times 10^{-8} \text{ см}$ . Соответствующее значение длины сегмента Куна  $A$  равно  $A = 28.5 \times 10^{-8} \text{ см}$ , что

совпадает с величиной  $A$ , полученной для БФ в работе [1]. Таким образом, присоединение двух боковых фенильных циклов (в случае АПЭТ) к 3,3'-бифениленовому фрагменту основной цепи БФ [1] не оказывает влияния на характер вращения вокруг бифениленовой связи и конформационные свойства содержащей ее молекулы.

#### Оптические и электрооптические характеристики

Результаты, полученные методом ДЛП, иллюстрирует рис. 3а, на котором представлены зависимости двойного лучепреломления  $\Delta n$  от градиента скорости потока  $g$  для растворов образца б АПЭТ в диоксане при различных концентрациях  $c$ . Видно, что в области использованных градиентов скорости потока, величина  $\Delta n$  пропорциональна  $g$ . Также видно, что наклон прямолинейных зависимостей  $\Delta n$  от  $g$  убывает с разбавлением растворов. Полученные результаты удобно представить в виде зависимости ДЛП  $\Delta n$  от напряжения сдвига  $\Delta\tau = g(\eta - \eta_0)$ , где  $\eta$  и  $\eta_0$  – вязкости раствора и растворителя соответственно. Это построение проиллюстрировано рис. 3б. Видно, что экспериментальные точки, соответствующие различным концентрациям растворов  $c$ , группируются около одной прямой, что указывает на отсутствие концентрационной зависимости оптического коэффициента сдвига  $\Delta n/\Delta\tau$ . Поэтому величина отношения характеристического значения ДЛП  $[n]$  к характеристической вязкости  $[\eta]$  (равной  $[n]/[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \Delta n/\Delta\tau$ ) может быть получена усреднением значений  $\Delta n/\Delta\tau$  при различных  $c$ . Полученная таким образом величина  $[n]/[\eta]$  оказалась равной  $[n]/[\eta] = (22.7 \pm 0.6) \times 10^{-10} \text{ см} \text{ с}^2/\text{г}$ .

Принимая во внимание невысокую равновесную жесткость исследованного АПЭТ, а также быстрое насыщение зависимости  $[n]/[\eta]$  от приведенной длины цепи  $x = 2L/A$ , можно утверждать, что величина  $[n]/[\eta]$  для данного образца с хорошей степенью точности может быть описана соотношением Куна для гауссовых клубков

$$\frac{[n]}{[\eta]} = \frac{4\pi(n^2 + 2)^2}{45kTn}(\alpha_1 - \alpha_2) \quad (8)$$

Здесь  $(\alpha_1 - \alpha_2)$  – оптическая анизотропия сегмента Куна,  $n$  – показатель преломления растворителя. Выражение (8) позволяет рассчитать значение  $\alpha_1 - \alpha_2$  для АПЭТ:  $\alpha_1 - \alpha_2 = (290 \pm 8) \times 10^{-25} \text{ см}^3$ , а также (с использованием известных значений  $A$  и  $\lambda$ ) величины оптической анизотропии мономерного звена  $\Delta a = (\alpha_1 - \alpha_2)\lambda/A = 280 \times 10^{-25} \text{ см}^3$  и оптической анизотропии единицы длины цепи  $\beta = (\alpha_1 - \alpha_2)/\lambda = 10.5 \times 10^{-17} \text{ см}^2$ . Полученная величина  $\beta$  типична для ароматических полиэфиров [4] и определяется главным образом оптически анизотропными фениленовыми циклами в основной цепи АПЭТ.

Полученные для АПЭТ значения  $[n]/[\eta]$  и  $(\alpha_1 - \alpha_2)$  можно сопоставить с соответствующими величинами для полимера БФ [1]. Положительные значения  $[n]/[\eta]$  и  $(\alpha_1 - \alpha_2)$  для АПЭТ заметно превосходят соответствующие величины  $[n]/[\eta] = 15 \times 10^{-10} \text{ см}^2/\text{г}$  и  $(\alpha_1 - \alpha_2) = 192 \times 10^{-25} \text{ см}^3$  для алкиленарomaticского полизифира с бифениленовыми фрагментами (БФ). Различие в значениях оптической сегментной анизотропии при совпадающих величинах  $A$  для сравниваемых полимеров, очевидно, связано с введением в макромолекулу АПЭТ дополнительных фенильных циклов, несколько увеличивающих  $\Delta a$  и  $\beta$  для этого полимера.

Хорошо известно, что введение анизотропных боковых заместителей в полимерную цепь как правило приводит к уменьшению положительной (или увеличению отрицательной) оптической анизотропии макромолекулы [3, 4]. Однако, как видно из рис. 3, вклад, вносимый в оптическую анизотропию макромолекулы исследованного полимера "боковыми" фенильными заместителями, совпадает с вкладом от бифениленового фрагмента, входящего в основную цепь. Нетрудно видеть, что оба эти вклада в величину  $\Delta a$  всегда положительны, что объясняет большие значения  $\Delta a$  и  $\beta$  для исследованного полимера по сравнению с полимером БФ [1].

Результаты, полученные методом равновесного ЭДЛ иллюстрирует рис. 3в, на котором представлены зависимости ЭДЛ  $\Delta n$  от квадрата напряженности электрического поля  $E^2$  для образца 6 АПЭТ в диоксане. Видно, что в области использованных напряженностей поля  $\Delta n$  пропорцио-

нально  $E^2$ , что указывает на выполнение закона Керра. Используя данные на рис. 3в, нетрудно рассчитать величину удельной постоянной Керра  $K$  для АПЭТ в диоксане по соотношению

$$K = (\Delta n - \Delta n_0)/cE^2, \quad (9)$$

исходя из разности ЭДЛ  $\Delta n$  раствора и  $\Delta n_0$  растворителя соответственно. Величина константы Керра для АПЭТ оказалась небольшой по абсолютной величине и отрицательной по знаку:  $K = -4.8 \times 10^{-12} \text{ Г}^{-1} \text{ см}^5 (300 \text{ В})^{-2}$ .

Прежде всего следует отметить несовпадение знаков  $K$  и  $[n]/[\eta]$  для изученного полимера, которое обусловлено различиями в механизмах переориентации макромолекул исследованного АПЭТ в гидродинамическом и электрическом полях. Ориентация макромолекул АПЭТ в электрическом поле происходит по мелкомасштабному (деформационному) механизму вращения отдельных полярных анизотропных группировок, входящих в состав макромолекул, тогда как в явлении ДЛП основной вклад вносит крупномасштабная мода движения макромолекулы.

Отрицательный знак константы Керра АПЭТ указывает на то, что дипольный момент ароматических фрагментов (содержащих сложноэфирные полярные группировки), входящих в состав макромолекулы, ориентирован под значительным углом к направлению контура цепи.

Значение константы Керра  $K$  для АПЭТ как по порядку абсолютной величины, так и по знаку типично для ароматических полиэфиров [6, 7], макромолекулы которых проявляют значительную кинетическую гибкость в электрическом поле.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Цветков В.Н., Бушин С.В., Андреева Л.Н., Смирнов К.П., Беляева Е.В., Астапенко Э.П., Билибин А.Ю., Теньковцев А.В., Степанова А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 6. С. 125.
- Шатаев К.В., Теньковцев А.В., Иванова И.Г., Окунева С.В., Билибин А.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 3. С. 438.
- Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
- Tsvetkov V.N. Rigid-chain Polymers. New York; London: Consultants Bureau, Plenum, 1989.
- Цветков В.Н., Коломиец И.П., Лезов А.В., Степченков А.С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1327.
- Цветков Н.В., Погодина Н.В., Зуев В.В. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 7. С. 1133.
- Tsvetkov V.N., Tsvetkov N.V. // Russian Chemical Reviews. 1994. V. 62. № 9. P. 851.

## Hydrodynamic, Optical, and Electrooptical Properties of Aromatic Polyester Bearing Tetraphenylene Groups in the Main Chain

S. V. Bushin, N. V. Tsvetkov, E. P. Astapenko, I. V. Ksenofontov,  
V. N. Tsvetkov, A. V. Ten'kovtsev, K. V. Shataev, and A. Yu. Bilibin

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

**Abstract**—Translational and rotational frictions as well as the optical and electrooptical properties of the molecules of aromatic ester bearing tetraphenylene groups were studied in a dilute solution. The length of the Kuhn segment  $A$  was found to be  $28.5 \times 10^{-8}$  cm, and the optical anisotropies of the segment  $\alpha_1 - \alpha_2$  and the monomer unit of macromolecule  $\Delta\alpha$  were found to be equal to  $290 \times 10^{-25}$  cm $^3$ . It was shown that the conformational properties of molecules and the pattern of intermolecular rotations of the polymer under study coincide with the analogous properties of alkylenearomatic polyester of similar structure containing biphenylene groups in the main chain. Introduction of tetraphenylene groups causes an increase in the values of  $\alpha_1 - \alpha_2$  and  $\Delta\alpha$ . The Kerr constant of the polymer [ $K = -4.8 \times 10^{-12}$  g $^{-1}$  cm $^5$  (300 V) $^{-2}$ ] is small, and its sign is opposite to that of flow birefringence. This is related to a marked kinetic flexibility of molecular chain in electric field.