

УДК 541.64:532.5

## ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ МОДИФИЦИРОВАННОГО ДЕНДРОНАМИ ПОЛИСТИРОЛА В ТОЛУОЛЕ<sup>1</sup>

© 2000 г. А. Б. Мельников, Г. Е. Полушкина, Е. А. Антонов, Е. И. Рюмцев, А. В. Лезов

Санкт-Петербургский государственный университет. Физический факультет  
198904 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

Поступила в редакцию 24.11.1999 г.  
Принята в печать 01.03.2000 г.

Методами вискозиметрии, изотермической диффузии и электрического двойного лучепреломления изучены конформационные, электрооптические и динамические свойства макромолекул ПС модифицированного Frechet-дендронами третьей генерации в толуоле. Установлено, что гидродинамические размеры молекул исследованного ПС почти в 1.5 раза превосходят размеры молекул исходного ПС той же степени генерации. Показано, что возрастание размеров молекулярных клубков полимера вызвано увеличением равновесной жесткости его макромолекул. Обнаружено, что в отличие от обычного ПС, электрическое двойное лучепреломление в растворах которого вызвано мелкомасштабной ориентацией молекул, электрооптический эффект в растворах модифицированного дендронами ПС обусловлен ориентацией макромолекул на масштабах, сравнимых с длиной вектора, соединяющего концы цепи. Установлено, что макромолекулы модифицированного Frechet-дендронами третьей генерации ПС обладают не только более высокой по сравнению с молекулами исходного ПС равновесной, но и кинетической жесткостью.

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы достигнуты значительные успехи в области синтеза разветвленных полимеров и дендримеров [1–4]. Широкие возможности изменения химической структуры и физико-химической природы функциональных групп молекул дендримеров и гребнеобразных полимеров делают эти соединения одними из наиболее перспективных для создания новых полимерных материалов. Изучение молекулярных свойств дендримеров и разветвленных полимеров имеет принципиальное значение для разработки стратегии поиска новых супрамолекулярных структур с заданными характеристиками.

К настоящему времени наиболее подробно изучены молекулярные свойства гребнеобразных полимеров с различной длиной и химической структурой основной и боковых цепей [5]. Увеличение длины боковых алифатических радикалов,

а также включение в их состав полярных мезогенных групп, непосредственно присоединенных к основной цепи, приводит к уменьшению равновесной и кинетической гибкости макромолекул.

Исследования гидродинамических и конформационных свойств молекул ряда полипропилениминовых и карбосилановых дендримеров с различными концевыми группами в органических растворителях показали, что их молекулы ведут себя подобно сплошным непротекаемым частичкам [6, 7]. Это согласуется с результатами компьютерного моделирования молекул дендримеров и расчетов зависимости их размеров от номера генерации и ММ [8].

Сравнительно недавно был синтезирован новый гребнеобразный полимер – модифицированный Frechet-дендронами полистирол (ПСД) [9, 10]. Первые исследования молекулярных свойств ПСД в растворах и в пленках выполнены методами малоуглового рассеяния нейтронов и атомно-силовой микроскопии. Было обнаружено, что молекулы ПСД, содержащие около ста повторяющихся звеньев, к каждому из которых присоеди-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33405а).

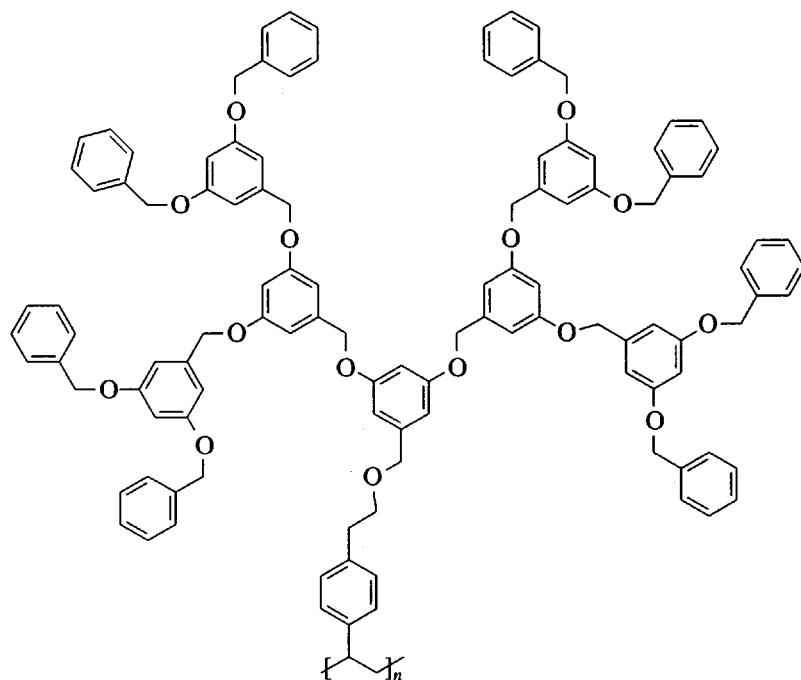
нены Frechet-дендроны третьей генерации, имеют форму цилиндра [1]. Этот факт представляет несомненный интерес с точки зрения развития нанотехнологий, основанных на синтезе новых молекулярных структур. Вместе с тем, проведенные к настоящему времени исследования можно рассматривать лишь как первые шаги на пути изучения молекулярных свойств новых соединений. Вопрос о молекулярных механизмах, определяющих конформационные, электрооптические и динамические характеристики макромолекул модифицированных дендронами полимеров изучен недостаточно.

В настоящей работе впервые методами вискозиметрии, изотермической диффузии и электро-

ического двойного лучепреломления исследованы молекулярные характеристики ПС, модифицированного Frechet-дендронами третьей генерации. Основной задачей работы является изучение влияния присоединенных к цепи ПС дендронов на конформационные, электрооптические и динамические свойства макромолекул ПСД.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образца поли{4-[3,5-бис-[3,5-бис-(бензилокси)бензилокси]бензилокси]-2-бензилоксиэтил}-стирола} (ПСД), химическая структура повторяющегося звена которого представлена ниже, описан в работе [10].



Растворы ПСД готовили в толуоле квалификации "х.ч." с плотностью  $\rho = 0.866 \text{ г}/\text{см}^3$  и показателем преломления  $n = 1.497$  при  $T = 294 \text{ К}$ .

Вязкость растворов ПСД измеряли в капиллярном вискозиметре Оствальда при 294 и 329 К со временем истечения растворителя 57 и 41 с соответственно.

Опыты по изотермической диффузии молекул ПСД проводили на поляризационном интерферометре [11] в кюветах длиной 1 и 5 см по ходу луча при 298 К. Коэффициенты поступательной диффузии  $D$  рассчитывали из наклона линейной зависимости дисперсии диффузионной границы от времени

опыта [11]. Инкремент показателя преломления ПСД в толуоле  $\Delta n/\Delta c = 0.110 \pm 0.004$  определяли из площади под интерференционным пиком на длине волны  $\lambda = 546 \text{ нм}$ .

Электрическое двойное лучепреломление (ЭДЛ,  $\lambda = 632.8 \text{ нм}$ ) растворов ПСД измеряли нулевым компенсационным методом при 294 К в кювете с длиной электродов 3 см и с зазором между ними 0.02 см [12]. Применили электрические поля в форме прямоугольных импульсов и синусоиды с перестраиваемой в диапазоне 3–600 кГц частотой.

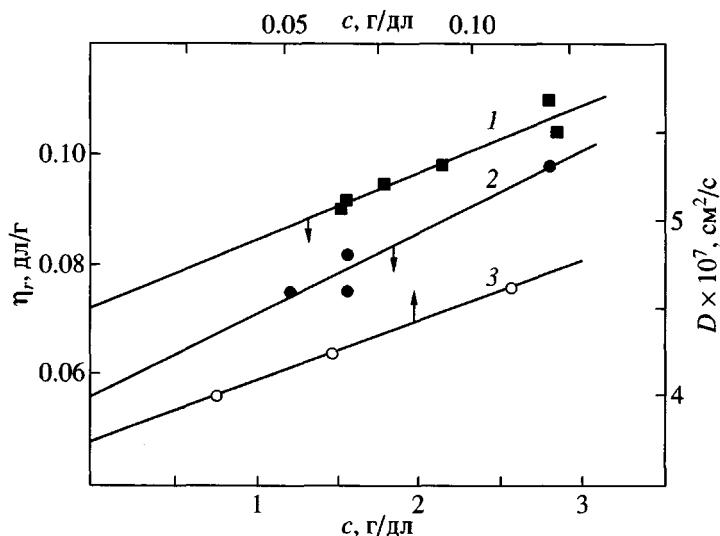


Рис. 1. Концентрационная зависимость приведенной вязкости  $\eta_r$  (1, 2) и коэффициента поступательной диффузии  $D$  (3) молекул ПСД в толуоле.  $T = 293$  (1),  $329$  (2) и  $298$  К (3).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристическую вязкость  $[\eta] = \lim_{(c \rightarrow 0)} \eta_r$  раствора и коэффициент поступательной диффузии  $D_0 = \lim_{(c \rightarrow 0)} D$  молекул ПСД определяли линейной экстраполяцией концентрационных зависимостей приведенной вязкости  $\eta_r = (\eta - \eta_0)/c\eta_0$  ( $\eta_0$ ,  $\eta$  — вязкость растворителя и раствора концентрации  $c$ ) и коэффициента  $D$  к бесконечному разбавлению (рис. 1, таблица).

ММ полимера рассчитывали по экспериментальным значениям  $[\eta]$  ( $T = 294$  К) и  $D_0$  с использованием соотношения [11]

$$M_{D\eta} = (A_0 T / \eta_0 D_0)^3 / [\eta] \quad (1)$$

Здесь  $\eta_0 = 0.56$  сП ( $T = 298$  К),  $A_0$  — гидродинамический инвариант, значение которого принималось равным  $3.2 \times 10^{-10}$  эрг/град моль $^{1/3}$  [11]. Степень полимеризации  $Z = 750$  молекул ПСД рас-

считали из отношения  $M_{D\eta}$  к молекулярной массе повторяющегося звена полимера  $M_0 = 1724$ .

Для выявления влияния дендронов на размеры и конформацию молекул ПСД их гидродинамические характеристики сравнивали с соответствующими характеристиками молекул ПС с той же степенью полимеризации  $Z$ .

Значения  $D_0 = 5.3 \times 10^{-7}$  см $^2$ /с и  $[\eta] = 0.40$  дл/г для ПС ( $Z = 750$ ) в толуоле рассчитывали по уравнениям Марка-Куна-Хаувинка [13, 14].

Величина коэффициента поступательной диффузии  $D_0$  макромолекул и характеристическая вязкость раствора  $[\eta]$  связаны со среднеквадратичным радиусом инерции молекул  $\langle R_g^2 \rangle$  и ММ полимера соотношениями [11]

$$D_0 \sim 1 / \langle R_g^2 \rangle^{1/2} \quad (2)$$

$$[\eta] \sim \langle R_g^2 \rangle^{3/2} / M \quad (3)$$

## Гидродинамические и электрооптические характеристики молекул ПСД в толуоле

$D_0 \times 10^7$ , см $^2$ /с	$[\eta]$ , см $^3$ /г		$M_{D\eta} \times 10^{-6}$	$Z$	$K \times 10^{11}$ , см $^5$ /г(300 В) $^2$	$\tau_R \times 10^6$ , с	$\tau_d \times 10^6$ , с	$\tau_\infty \times 10^6$ , с
	294 К	329 К						
3.7	7.3	5.8	1.3	750	7.8	5.9	1.9	5.6

Сопоставление значений  $D_0$  и  $[\eta]$  для ПС и ПСД показало, что радиус инерции молекул ПСД в 1.5 раза превосходит величину  $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$  макромолекул ПС с той же степенью полимеризации.

Размеры молекулярных клубков в разбавленных растворах определяются контурной длиной и равновесной жесткостью полимерной цепи, а также силой объемного взаимодействия между элементарными звеньями макромолекулы в термодинамически "хороших" растворителях. Влияние объемных взаимодействий на конформационное состояние молекул можно установить по результатам температурных измерений вязкости полимерного раствора. Изменение характеристической вязкости  $[\eta]$  при повышении температуры раствора полимера определяется двумя механизмами. Первый обусловлен увеличением равновесной гибкости цепи, что вызывает повышение степени свернутости макромолекулы и, как следствие этого, уменьшение  $[\eta]$ . Второй, приводящий к возрастанию характеристической вязкости  $[\eta]$  полимера, обусловлен набуханием молекулярных клубков в термодинамически "хороших" растворителях [11]. Таким образом, уменьшение  $[\eta]$  ПСД при увеличении температуры раствора (таблица) показывает, что объемные взаимодействия не оказывают решающего влияния на размеры и конформацию макромолекул исследуемого полимера в толуоле. Большие по сравнению с ПС размеры молекул ПСД той же степени полимеризации обусловлены меньшей равновесной гибкостью его молекулярной цепи. Можно предположить, что причиной уменьшения равновесной гибкости молекул ПС при присоединении к ним Frechet-дendronов являются стерические взаимодействия между этими массивными боковыми группами, затрудняющие, как и в случае гребнеобразных полимеров с алифатическими и мезогенными боковыми радикалами [5], вращение вокруг связей основной цепи. Уменьшение равновесной гибкости макромолекул ПСД по сравнению с ПС по порядку величины соответствует ее изменению в ряду гребнеобразных поликарилатов и полиметакрилатов при увеличении длины бокового алифатического радикала или включении в него мезогенной группы [5].

Влияние, которое оказывают Frechet-дендроны третьей генерации на размеры и конформационные характеристики молекул ПСД, проявляется и при изучении их электрооптических и динамических свойств.

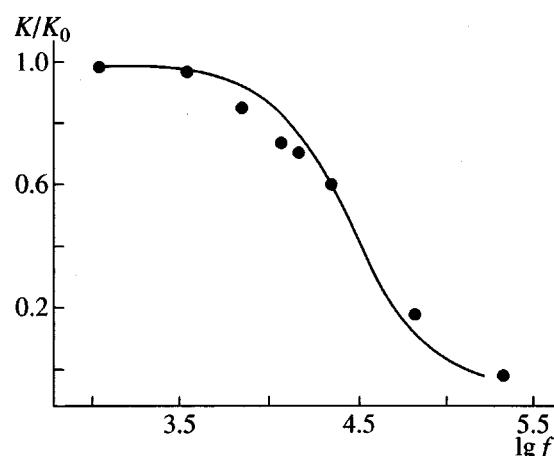


Рис. 2. Зависимость приведенной постоянной Керра  $K/K_0$  ПСД от частоты синусоидального поля  $f$  (точки). Концентрация раствора  $c = 1.36$  г/дл. Сплошная кривая – теоретическая зависимость  $K/K_0$  от  $f$ , рассчитанная по соотношению (4).

Удельную постоянную Керра ПСД  $K = (\Delta n - \Delta n_0)/cE^2$  определяли из разности наклонов линейной зависимости ЭДЛ  $\Delta n$  от квадрата напряженности прямоугольно-импульсного электрического поля  $E$  для раствора ( $\Delta n$ ) и растворителя ( $\Delta n_0$ ). Полученные значения  $K$  в диапазоне концентраций раствора  $c = 0.75-1.45$  г/дл не изменялись в пределах погрешности эксперимента. За величину постоянной Керра ПСД было выбрано среднее по экспериментальному разбросу значение  $K$ . Величина  $K$  ПСД по абсолютной величине более, чем на порядок превосходит постоянную Керра ПС [11] (таблица).

Для выяснения природы возникновения ЭДЛ и механизма ориентации молекул ПСД в электрическом поле были изучены частотные зависимости удельной постоянной Керра  $K$  в синусоидальном поле, а также процессы установления и спада ЭДЛ, следующие за быстрым включением и выключением прямоугольно-импульсного поля.

При увеличении частоты  $f$  синусоидального поля удельная постоянная Керра  $K$  полимера уменьшалась (рис. 2) от своего равновесного значения  $K_0$ , совпадающего с  $K$  ПСД, измеренного в прямоугольно-импульсном поле, до нуля. Время релаксации ЭДЛ  $\tau_r$  определяли по полувысоте спада дисперсионной кривой (рис. 2, таблица) в соответствии с формулой Дебая [11]

$$K = K_0 / (1 + f^2 \tau_r^2) \quad (4)$$

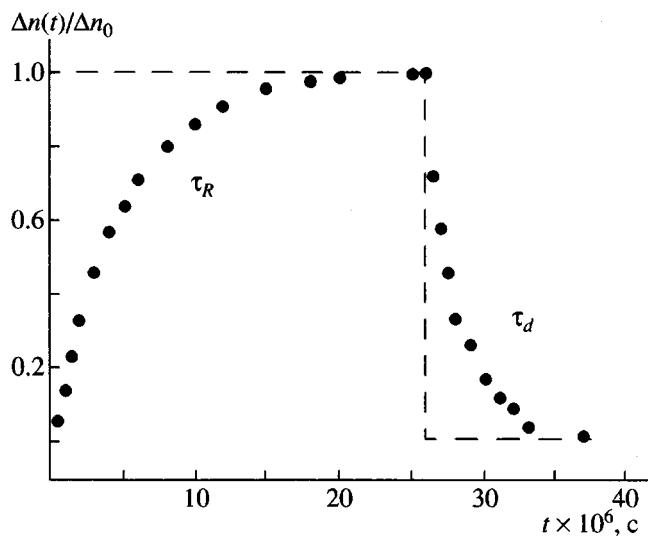


Рис. 3. Временные зависимости приведенного ЭДЛ  $\Delta n(t)/\Delta n_0$  ПСД для установления и спада эффекта. Концентрация раствора  $c = 1.36 \text{ г/дл}$ , напряженность электрического поля  $E = 1.4 \times 10^2 300 \text{ В/см}$ .

Теоретическая кривая дисперсии  $K$ , рассчитанная по формуле (4) в предположении о том, что процесс релаксации ЭДЛ характеризуется одной постоянной времени  $\tau_{\sim}$ , оказалась существенно уже экспериментальной (рис. 2). Это свидетельствует о полидисперсности исследуемого полимера по временам релаксации, которая может быть обусловлена как полидисперсностью ПСД по ММ, так и наличием внутримолекулярных мелкомасштабных движений полимерной цепи, характеризуемых спектром времен ориентационной релаксации  $\tau$  [11, 15].

Экспериментальные зависимости ЭДЛ  $\Delta n$  от времени  $t$  для установления и спада эффекта (рис. 3), следующие за включением и выключением прямоугольно-импульсного поля, не могли быть аппроксимированы экспонентами с одной постоянной времени. Это подтверждает сделанное выше заключение о полидисперсности исследуемого образца ПСД по временам релаксации. Средние времена нарастания  $\tau_r$  и спада  $\tau_d$  ЭДЛ, определяющие скорость установления и исчезновения ориентации молекул, рассчитывали из площади, ограниченной кривыми установления и спада ЭДЛ (рис. 3). В исследованном интервале концентраций раствора ( $c = 0.75\text{--}1.45 \text{ г/дл}$ ) времена релаксации  $\tau_{\sim}$ ,  $\tau_r$  и  $\tau_d$  не зависели от  $c$  (таблица).

Согласно теории релаксации эффекта Керра [11, 15], отношение времен установления  $\tau_r$  и спа-

да  $\tau_d$  ЭДЛ не зависит от полидисперсности полимера по  $\tau$ . В случае дипольных молекул отношения  $\tau_r/\tau_d$  и  $\tau_{\sim}/\tau_d$  равны четырем и трем для кинетически жестких цепей, или трем и двум, когда ориентация макромолекул осуществляется за счет движений с масштабами, соответствующими и меньшими вектора, соединяющего концы цепи.

Наличие частотной дисперсии постоянной составляющей ЭДЛ, а также тот факт, что времена  $\tau_r$  и  $\tau_{\sim}$  превосходят  $\tau_d$  в  $\sim 3$  раза, показывает, что ориентация молекул ПСД в электрическом поле происходит преимущественно по механизму крупномасштабного движения за счет их постоянного дипольного момента [11, 15].

Сопоставление времени  $\tau_d$  свободной релаксации ЭДЛ с характеристической вязкостью  $[\eta]$  и ММ полимера с использованием соотношения [11]

$$\tau_d = FRT/6M[\eta]\eta_0 \quad (5)$$

позволило оценить величину коэффициента  $F$ , зависящего от размеров и конформации макромолекул. Экспериментальное значение коэффициента  $F = 0.20$  оказалось близким к теоретическому (0.25), рассчитанному для кинетически жесткого непротекаемого гауссова клубка [11]. Это согласуется с выводом о преимущественно крупномасштабном механизме ориентации молекул ПСД в электрическом поле.

Результаты изучения релаксации ЭДЛ и равновесного эффекта Керра в растворах ПСД свидетельствуют о существенных отличиях в динамических и электрооптических свойствах этого полимера и исходного ПС. Крупномасштабный характер ориентации дипольных молекул ПСД позволяет высказать предположение, что ответственной за это является составляющая дипольного момента  $\mu_h$  макромолекулы, направленная вдоль вектора  $\mathbf{h}$ , соединяющего концы цепи. Это коренным образом отличает дипольную структуру молекул ПСД и ПС. В макромолекулах исходного ПС продольная компонента дипольного момента отсутствует. На это указывает совпадение знака и величины постоянных Керра ПС и стирола, а также малые, не коррелирующие с размерами молекул, времена релаксации диэлектрической поляризации растворов ПС [11].

Продольная компонента дипольного момента молекул ПСД обусловлена присутствием в его цепи Fréchet-дендронов, содержащих полярные группы СОС. Принимая во внимание развитленный характер строения дендронов, можно предполагать, что дипольные моменты групп СОС распределены в пространстве случайным образом так, что корреляция их друг с другом и с на-

правлением основной цепи отсутствует. Единственным исключением является группа СОС, призывающая к фениленовому циклу ПС-цепи. Дипольный момент этой группы имеет ненулевую проекцию на направление основной цепи макромолекулы. Можно предположить, что суммирование этой компоненты дипольного момента повторяющегося звена и приводит к появлению составляющей дипольного момента макромолекул ПСД, направление которой и вектора  $\mathbf{h}$  совпадают. Этот механизм возникновения продольной компоненты дипольного момента молекул впервые был обнаружен в макромолекулах гребнеобразных полимеров с боковыми мезогенными группами, присоединенными непосредственно к основной цепи полимера [11].

Полученные результаты показывают, что присоединение Frechet-дendронов третьей генерации к цепи ПС вызывает значительные изменения в конформационных, электрооптических и динамических свойствах последней. Увеличение размеров молекул ПСД по сравнению с размерами молекул ПС той же степени полимеризации, равно как и преимущественно крупномасштабный механизм их ориентации в электрическом поле, свидетельствует о том, что стерические взаимодействия дендронов приводят не только к возрастанию равновесной, но и кинетической жесткости ПС-цепи. Можно сказать, что влияние Frechet-дендронов на молекулярные свойства ПСД подобно тому, которое оказывают боковые группы в макромолекулах гребнеобразных полимеров.

В заключение необходимо отметить, что дендроны являются разветвленными структурами, размеры которых меньше, а плотность элементов в объеме больше, чем у линейных цепей с той же степенью полимеризации. Это может приводить к различному влиянию химической структуры и размеров боковых радикалов на конформационные и динамические характеристики макромолекул ПСД и гребнеобразных полимеров. Изучение этих вопросов представляет дальнейшую задачу исследований молекулярных свойств модифицированных дендронами полимеров, различающихся структурой и степенью генерации дендронов.

Авторы статьи выражают благодарность профессору Свободного Университета Берлина (Гер-

мания) A.D. Schluter за предоставление образца ПСД для исследований.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Frey H. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998. V. 37. № 16. P. 2193.
2. Frey H., Lach Ch., Lorenz K. // *Adv. Mater.* 1998. V. 10. № 4. P. 279.
3. Музаров А.М., Горбацевич О.Б., Ребров Е.А., Игнатьева Г.М., Ченская Т.Б., Мякушев В.Д., Булкин А.Ф., Папков В.С. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1867.
4. Пономаренко С.А., Ребров Е.А., Бойко Н.И., Музаров А.М., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 8. С. 1253.
5. Tsvetkov V.N., Rjumtsev E.I., Shtennikova I.N. // *Liquid Crystalline Order in Polymers* / Ed. by Blumstein A. New York: Acad. Press, 1978. P. 330.
6. Scherrenberg R., Coussens B., Vliet P., Edouard G., Brackman J., Brabander E. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 2. P. 456.
7. Лезов А.В., Мельников А.Б., Полушкина Г.Е., Пономаренко С.А., Бойко Н.И., Коссмель Э., Рюмцев Е.И., Шибаев В.П. // Докл. РАН. 1998. Т. 362. № 5. С. 638.
8. Mazo M.A., Гусарова Е.Б., Балабаев Н.К., Шейко С.С. // Тез. докл. Междунар. конф. "Фундаментальные проблемы науки о полимерах" (К 90-летию академика В.А. Каргина). М., 1997. С. 1–44.
9. Hawker C.J., Frechet J.M.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1990. V. 112. P. 7638.
10. Neubert I., Amoulong-Kirstein E., Schluter A.D. // *Macromol. Rapid. Commun.* 1996. V. 17. P. 517.
11. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
12. Цветков В.Н., Коломиец И.П., Лезов А.В., Степченков А.С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1327.
13. Цветков В.Н., Терентьев Л.С. // Докл. АН СССР. 1954. Т. 96. № 5. С. 323.
14. Outer P., Carr C., Zimm B.H. // *J. Chem. Phys.* 1950. V. 18. № 4. P. 830.
15. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986.

## Hydrodynamic and Electrooptical Properties of Dendron Modified Polystyrene Molecules in Toluene

A. B. Mel'nikov, G. E. Polushina, E. A. Antonov, E. I. Ryumtsev, and A. V. Lezov

*Faculty of Physics, St. Petersburg State University,  
Ul'yanovskaya ul. 1, Petrodvorets, 198904 Russia*

**Abstract**—The conformational, electrooptical, and dynamic properties of polystyrene (PS) macromolecules modified with the third-generation Frechet dendrons in toluene were studied by the methods of viscometry, isothermal diffusion, and electric birefringence. It was established that the hydrodynamic dimensions of the modified PS molecules are about one and a half times larger than those of the initial PS molecules of the same generation. It is shown that the increase in dimensions of the polymer molecular coils is due to increasing equilibrium rigidity of the modified PS macromolecules. It was found that, in contrast to common PS where electrical birefringence is due to a small-scale orientation of molecules, the electrooptical effect in the solutions of dendron modified-PS is due to orientation of the macromolecules on a scale comparable to their end-to-end size. It was established that PS macromolecules modified with the third-generation Frechet dendrons have higher equilibrium and critical rigidities as compared to those of the initial PS molecules.