

УДК 541.64:532.5

## ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ ФЕНИЛЗАМЕЩЕННОГО ПОЛИФЕНИЛЕНА<sup>1</sup>

© 2002 г. Л. Н. Андреева\*, С. В. Бушин\*, Е. В. Беляева\*,  
М. А. Безрукова\*, М. С. Аверина\*\*, М. Л. Кештов\*\*, З. Б. Шифрина\*\*,  
А. Л. Рusanов\*\*, Н. В. Цветков\*\*\*

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

\*\*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

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

Поступила в редакцию 17.01.2001 г.

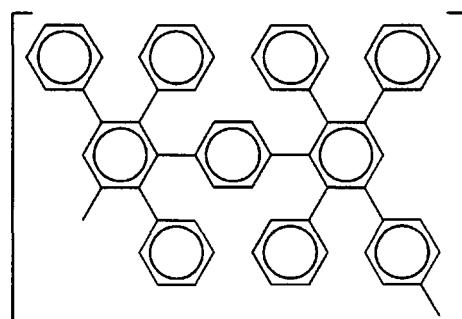
Принята в печать 31.07.2001 г.

Методами молекулярной гидродинамики и оптики проведены исследования фенилзамещенного полифенилена в диоксане, хлороформе и *o*-дихлорбензоле в интервале  $M = (8–700) \times 10^3$ . Показатели степени в уравнениях Марка–Куна–Хаувинка для коэффициента поступательного трения и характеристической вязкости при увеличении ММ полимера меняются в пределах 0.63–0.45 и 0.90–0.35 соответственно. Уменьшение показателей степени до величин, меньших 0.5, в области больших ММ связано с большим отношением эффективного гидродинамического диаметра к длине статистического сегмента. Из зависимости двойного лучепреломления в потоке от ММ определена масса статистического сегмента цепи  $M_A = 1.5 \times 10^4$ . Моделью, наилучшим образом описывающей совокупность гидродинамических, оптических и конформационных характеристик исследованных макромолекул, является обобщенная червеобразная цепь Порода–Кратки, предложенная Ямакава. Длина статистического сегмента  $A = 95 \times 10^{-8}$  см, эффективный гидродинамический диаметр обобщенной червеобразной цепи  $d \sim 40 \times 10^{-8}$  см, собственная анизотропия оптической поляризуемости сегмента  $(\alpha_1 - \alpha_2) = 660 \times 10^{-25}$  см<sup>3</sup>.

### ВВЕДЕНИЕ

Успехи в разработке новых подходов в синтезе высокомолекулярных соединений позволяют получать полимеры, макромолекулы которых имеют уникальную структуру. В недавно опубликованной работе [1] описан синтез фенилзамещенного полифенилена (**ПФФ**), а также результаты его исследования методами ЯМР и УФ-спектро-

скопии. Элементарное звено ПФФ представлено ниже.



<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 99-03-33424, 99-03-33352) и Федеральной целевой программы "Интеграция" (проект АО147).

E-mail: N.Tsvetkov@paloma.spbu.ru (Цветков Николай Викторович).

Фенилсодержащие полимеры являются благоприятными объектами для исследования их ха-

рактеристик методами молекулярной оптики, так как оптическая анизотропия их макромолекул (даже при незначительной равновесной жесткости), как правило, достаточно высока [2].

Макромолекулы ПФФ содержат в своем составе лишь фенильные циклы как в основной цепи, так и в качестве боковых заместителей. Благодаря введению большого числа ароматических заместителей, ПФФ хорошо растворим в большом числе органических растворителей, в том числе в таких, как диоксан, бензол, толуол и т.д.

Существенным отличием исследованных ранее фенилсодержащих полизифиров и полиамидов [2] от ПФФ является плохая растворимость данных полимеров в органических растворителях. В связи с этим изучение их молекулярных характеристик выполняли в агрессивных средах (например, в дихлоруксусной или серной кислотах). Указанные обстоятельства создавали дополнительные трудности в получении и интерпретации экспериментальных данных.

В настоящей работе представлены результаты исследований гидродинамических, оптических и конформационных свойств ПФФ в диоксане, хлороформе и *o*-дихлорбензole.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фракции ПФФ получены из образца I (таблица) методом дробного осаждения этанолом из диоксана. На рис. 1 по результатам фракционирования представлена интегральная кривая молекулярно-массового распределения для исходного образца ПФФ. Характеристические вязкости  $[\eta]$  измеряли при 24°C по стандартной методике в капиллярном вискозиметре Оствальда в диоксане, хлороформе и *o*-дихлорбензole. Величины  $[\eta]$  приведены в таблице. Для фракции 3 определена температурная зависимость  $[\eta]$  в интервале 17–54°C.

Коэффициенты поступательной диффузии  $D$  и флотации ( $-s$ ) образцов и фракций полимера измеряли в диоксане (плотность  $\rho_0 = 1.033 \text{ г}/\text{см}^3$  и вязкость  $\eta_0 = 1.25 \times 10^{-2} \text{ П}$  при 24°C).

Коэффициенты поступательной диффузии  $D$  определяли с помощью поляризационного диффузометра [2] в растворах концентрации  $c$ , не превышающей  $0.1 \times 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$ . Среднее значение инкремента показателя преломления полимера в диоксане, найденного по площадям под интерференционными кривыми,  $dn/dc = 0.134$ . Коэффициен-

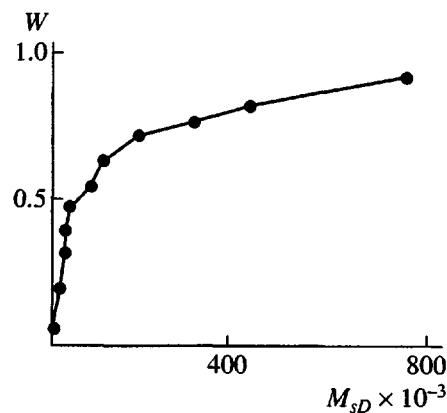


Рис. 1. Интегральная кривая ММР образца I (таблица) по результатам его фракционирования.

ты седиментации  $s$  определяли на аналитической ультрацентрифуге фирмы МОМ (модель 3170/В, Венгрия), оснащенной поляризационно-интерферометрической приставкой [2]. Концентрация  $c$  растворов не превышала  $(0.1–0.2) \times 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$ . Значения  $s$  приведены в таблице. ММ исходного образца и фракций рассчитывали по формуле Сведберга

$$M_{sD} = (s/D)RT/(1 - v\rho_0), \quad (1)$$

где парциальный удельный объем полимера  $v = 0.82 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $\rho_0$  – плотность диоксана, фактор плавучести  $(1 - v\rho_0) = 0.152$ . Величины ММ приведены в таблице.

Двойное лучепреломление в потоке растворов в диоксане ( $dn/dc = 0.134$ ) и *o*-дихлорбензole ( $dn/dc < 0.01$ ) измеряли при 21°C визуально в титановом динамооптиметре высотой 4 см и шириной зазора 0.035 см. В качестве источника света использовали ртутную лампу (длина световой волны  $\lambda = 5460 \times 10^{-8} \text{ см}$ ). Эллиптический поворотный компенсатор имел относительную разность хода  $\Delta\lambda/\lambda = 0.0385$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### Гидродинамические свойства ПФФ

Величины характеристических вязкостей ПФФ  $[\eta]$  во всех трех растворителях малы при больших ММ, что является характерным признаком компактности молекулярных клубков. Температурные исследования  $[\eta]$  для фракции 3 в диоксане не пока-

Гидродинамические и динамооптические характеристики фракций и нефракционированных образцов ПФФ в различных растворителях

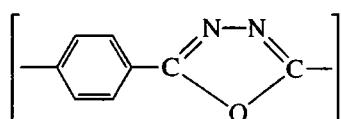
Фракция, №	[η], дл/г		$s \times 10^{13}$ , с	$D \times 10^7$ , см <sup>2</sup> с <sup>-1</sup>	$M_{sD} \times 10^3$	$[n]/[\eta] \times 10^{10}$ , г <sup>-1</sup> см с <sup>2</sup>	
	диоксан	хлороформ				диоксан	
1	0.95	1.30	2.96	0.89	716	79.0	—
2	0.77	0.77*	2.28	1.23	399	59.8	54
3	0.72	—	2.18	1.63	288	65.2	—
4	0.48	0.59	1.65	2.01	177	52.5	—
5	0.47	—	1.31	2.63	107	52.0	—
6	0.44	0.40	0.97	2.72	76	46.2	—
7	0.31	0.37	0.55	3.55	33	51.2	—
8	0.24	—	0.63	4.97	27	42.2	—
9	0.25	0.25	0.51	4.22	26	38.0	—
10	0.15	0.12	0.57	7.32	17	28.3	—
11	0.07	0.06	0.45	12	8	18.3	—
Нефракционированные образцы							
I	0.49	0.66	0.91	2.5	78.3	67.8	55
II	0.78	0.90**		1.4	287***	68.0	61
III	0.36	0.38	0.95	3.0	68	47.5	—
IV	0.37	0.35	1.0	4.0	54	47	—

\* В *o*-дихлорбензоле  $[\eta] = 0.78$  дл/г.

\*\* Измерено в *o*-дихлорбензоле.

\*\*\* Рассчитано по уравнению (2) для  $[\eta]$ .

зали зависимости характеристической вязкости ПФФ от температуры в интервале 17–54°C (рис. 2). Аналогичный результат ранее наблюдали для поли-*n*-фениленоксазиола (ПФОД)



в концентрированной серной кислоте [3] – жесткоцепного ароматического полимера, структура которого подобна строению основной цепи ПФФ. По всей видимости, нулевой температурный коэффициент вязкости для ПФФ, как и для ПФОД, обусловлен отсутствием в их макромолекулах

сложноэфирных или амидных групп, вносящих основной вклад в механизм возрастания гибкости макромолекул ароматических полиэфиров или полиамидов с повышением температуры. Величины характеристических вязкостей ПФФ в различных растворителях (таблица) практически одинаковы, что указывает на отсутствие заметных эффектов термодинамического взаимодействия полимер–растворитель.

На рис. 3 представлены зависимости  $\lg[\eta]$  (в диоксане и хлороформе) и  $\lg D$  и  $\lg s$  (в диоксане) от  $\lg M$ . Эти зависимости криволинейны и могут быть аппроксимированы прямыми, отвечаю-

щими уравнениям Марка–Куна–Хаувинка в области  $60 \times 10^3 < M \leq 765 \times 10^3$

$$\begin{aligned} [\eta] &= 0.832 M^{0.35} \\ D &= 1.91 \times 10^{-6} M^{-0.45} \\ s &= 1.98 \times 10^{-16} M^{0.55} \end{aligned} \quad (2)$$

и в области  $8 \times 10^3 \leq M < 20 \times 10^3$

$$\begin{aligned} [\eta] &= 2.46 \times 10^{-3} M^{0.9} \\ D &= 3.05 \times 10^{-4} M^{-0.63} \\ s &= 1.37 \times 10^{-15} M^{0.37} \end{aligned} \quad (3)$$

В промежуточной области  $20 \times 10^3 \leq M \leq 60 \times 10^3$  могут быть использованы уравнения как (2), так и (3).

Показатели степени уравнений Марка–Куна–Хаувинка для  $[\eta]$  и  $D$  в области  $8 \times 10^3 \leq M < 20 \times 10^3$  характерны для цепей с относительным гидродинамическим диаметром  $d/A$ , не превосходящим  $\sim 0.25$  [4] ( $A$  – длина статистического сегмента,  $d$  – эффективный гидродинамический диаметр цепи). Уменьшение показателей степени с увеличением  $M$  в уравнениях Марка–Куна–Хаувинка – типичное проявление роста внутримолекулярного гидродинамического взаимодействия протекаемых цепей. Однако это уменьшение ограничено у протекаемых цепей величиной показателя степени 0.5. Вместе с тем для изучаемого ПФФ показатели степени в уравнениях Марка–Куна–Хаувинка в области больших ММ меньше, чем 0.5, что особенно заметно для зависимости  $\lg[\eta]$  от  $\lg M$ . Такие показатели степени являются характерной особенностью зависимостей  $[\eta]$  и  $D$  в случае цепей, у которых  $d/A > 0.47$  [4, 5]. Следует признать в связи с этим необходимость учета возрастания внутримолекулярного гидродинамического взаимодействия полимерной цепи, что формально выражается в увеличении отношения эффективного гидродинамического диаметра  $d$  к длине сегмента Куна  $A$  (от  $\sim 0.25$ –0.3 до  $\sim 0.5$ ) при возрастании ММ от  $8 \times 10^3$  до  $(20$ – $30) \times 10^3$ .

Этот вывод может быть сделан и непосредственно из рис. 4, где представлены зависимости  $\lg[\eta]$  от  $\lg M$  для ПФФ, протекаемого жесткоцепного полимера ПФОД [6], а также для гребнеобразных полимеров различного строения с большим эффективным диаметром молекулярной цепи в  $\theta$ -растворителях [7–9]. Из рис. 4 видно, что накло-

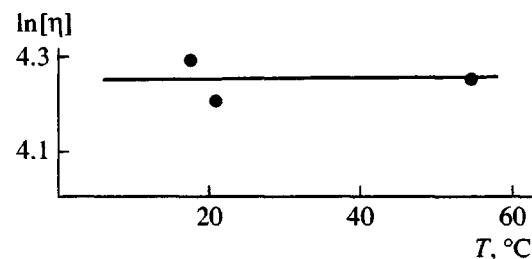


Рис. 2. Температурная зависимость характеристической вязкости  $[\eta]$  фракции 3 в диоксане.

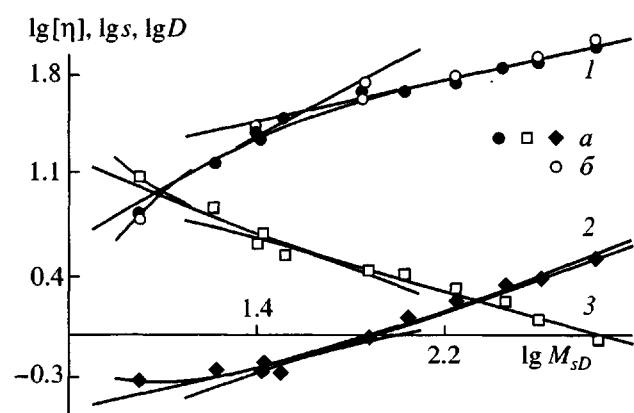


Рис. 3. Логарифмические зависимости: характеристической вязкости  $[\eta]$  в диоксане (a) и в хлороформе (b) (1), диффузии D (2) и седиментации s (3) в диоксане от  $M_{sD}$ .

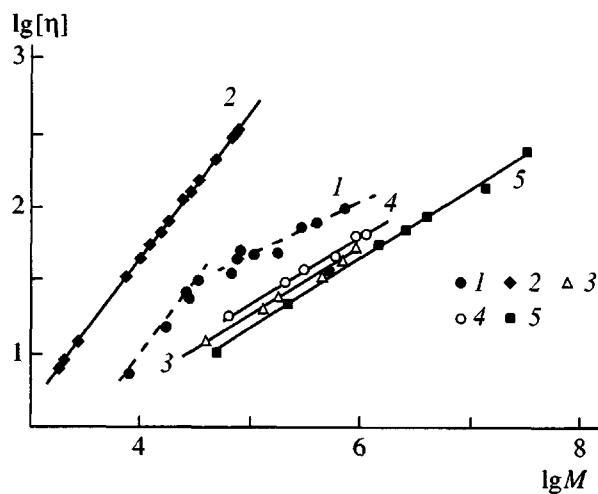


Рис. 4. Зависимости  $\lg[\eta]$  от  $\lg M$ : 1 – ПФФ в диоксане, 2 – ПФОД в серной кислоте [6], 3 – полибутилакрилат в декалине ( $\theta$ -растворитель) [7], 4 – полидецилакрилат в изоамиловом спирте ( $\theta$ -растворитель) [8], 5 – полизетилакрилат в бутилацетате ( $\theta$ -растворитель) [9].

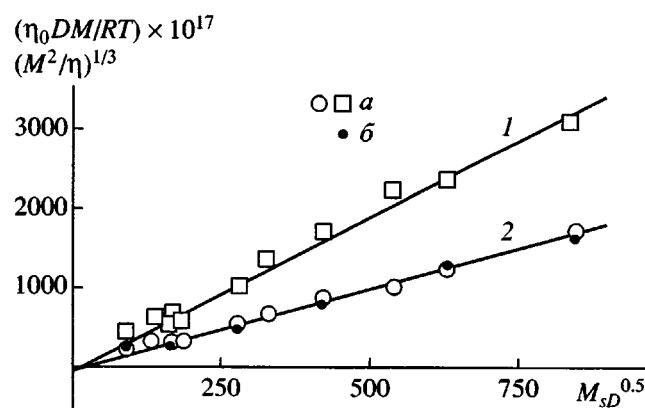


Рис. 5. Зависимости  $\eta_0 DM/RT$  (1) в диоксане и  $(M^2/\eta)^{1/3}$  (2) в диоксане (а) и в хлороформе (б) для фракций ПФФ.

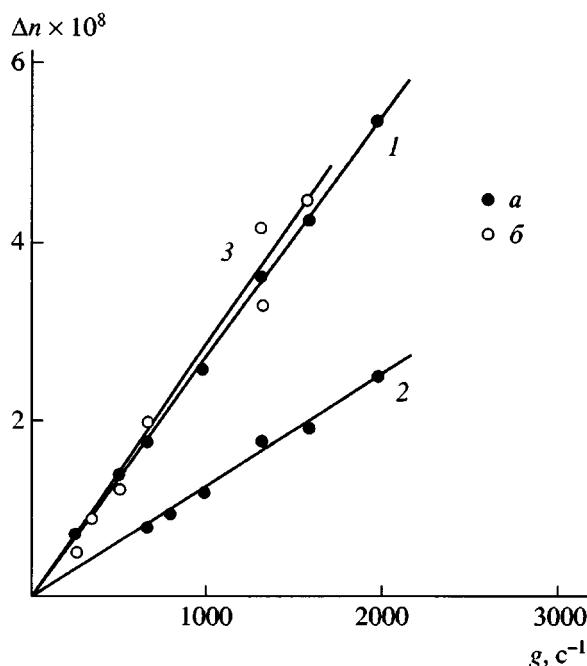


Рис. 6. Величина двойного лучепреломления  $\Delta n$  в зависимости от градиента скорости  $g$  для фракций 3: в диоксане (а) и *o*-дихлорбензоле (б). Концентрация растворов  $c = 0.42$  (1) 0.19 (2) и 0.48 г/дл (3).

ны зависимостей 3–5 для “толстых” гребнеобразных молекулярных цепей ( $d/A \sim 0.5–1.0$ ) и наклон экспериментальной зависимости 1 для ПФФ в области больших ММ (относящихся обычно к гауссовой области) близки к ~0.4. В области низких ММ наклон зависимости 1 для ФФ соответствует наклону прямой 2 для протекаемой цепи ПФОД.

На рис. 5 отложены экспериментальные величины  $\eta_0 DM/RT$  (кривая 1) как функция  $M^{1/2}$ . В соответствии с теорией [10–13] для червеобразных цепей длиной  $L > 2.3A$  прямолинейный ход зависимости 1 отвечает фиксированной величине  $M_L$ . Из наклона прямой 1 на рис. 5, равного  $(PN_A)^{-1}(M_L/A)^{1/2}$ , где  $P = 5.11$  – постоянная теории поступательного трения червеобразной цепи [2, 10] – находим  $M_L/A = 1.67 \times 10^{16}$ .

Получение сведений о величинах  $A$  и  $d$  из данных вискозиметрических исследований червеобразных цепей, у которых  $d/A > 0.2$ , ограничено, согласно работам [10, 13], условием  $(L/A)^{1/2} \geq 30(d/A)$  и возможно для изучаемого полимера лишь при ММ, пре-восходящих  $2.7 \times 10^6$ . Использование построения  $(M^2/\eta)^{1/3} = f(M^{1/2})$  [12] позволяет перейти к менее “жесткому” предельному условию  $(L/A)^{1/2} \geq 5.8 \times (d/A)$  [4], снижая граничную ММ до  $10^5$ . Экспериментальная зависимость  $(M^2/\eta)^{1/3} = f(M^{1/2})$  представлена на рис. 5 прямой 2. Следует отметить, что экспериментальные точки как в диоксане, так и в хлороформе укладываются на общую зависимость. Это указывает на идентичность конформационных характеристик макромолекул ПФФ в этих двух растворителях. Из наклона прямолинейной зависимости 2 и величины  $M_L/A = 1.67 \times 10^{16}$ , найденной выше по данным поступательной диффузии, получена константа Флори  $\Phi_\infty = 2.0 \times 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>. Параметр Цветкова–Кленина  $A_0 = k\Phi_\infty^{1/3}/P$  ( $k$  – постоянная Больцмана,  $P = 5.11$  [11]) составляет  $3.4 \times 10^{-10}$  эрг/К.

#### Динамооптические свойства ПФФ

Результаты, полученные методом ДЛП в потоке, проиллюстрированы на рис. 6: показаны зависимости ДЛП  $\Delta n$  от градиента скорости  $g$  для одной из фракций ПФФ в диоксане и *o*-дихлорбензоле. Наблюдаемое положительное ДЛП как для растворов  $\Delta n$ , так и для растворителей  $\Delta n_0$  пропорционально градиенту скорости  $g$ . Избыточный оптический коэффициент сдвига растворенного полимера  $\Delta n/\Delta t$  вычисляли из соотношения

$$\Delta n/\Delta t = (\Delta n - \Delta n_0)/g(\eta - \eta_0), \quad (4)$$

где  $\eta$  и  $\eta_0$  – вязкости раствора и растворителя соответственно. Оптические оси ДЛП в потоке растворителя и растворенного полимера практически совпадали, образуя с направлением потока углы, близкие к  $\pi/4$ . Так как в области изученных концентраций величины  $\Delta n/\Delta t$  не проявляли концентрационной зависимости, характеристические величины  $[n]/[\eta]$  определены как средние по кон-

центрациям значения  $\Delta n/\Delta t$ . Значения  $[n]/[\eta]$  представлены в таблице.

Те же данные изображены на рис. 7 в виде зависимости  $[n]/[\eta]$  от ММ ( $M_{sD}$ ) в диоксане, также приведены данные ДЛП в потоке для наиболее высокомолекулярных фракций ПФФ в *o*-дихлорбензole. Как следует из рис. 7 и таблицы, в исследованном стократном интервале ММ величина ДЛП в потоке  $[n]/[\eta]$  изменяется в несколько раз, увеличиваясь с ММ и достигая предельной величины  $([n]/[\eta])_\infty$ .

При использовании результатов ДЛП в потоке для определения равновесной жесткости молекулярной цепи ПФФ следует экспериментальные значения  $[n]/[\eta]$  сопоставить с теоретической зависимостью для кинетически жестких червеобразных цепей [2]

$$\frac{[n]/[\eta]}{([n]/[\eta])_\infty} = \phi(x),$$

где

$$\begin{aligned} \phi(x) &= \frac{3f_1(x)x}{5f_2(x)} \frac{\langle h^4 \rangle}{\langle h^2 \rangle^2}, \quad f_1(x) = x - 1 + e^{-x}, \\ f_2(x) &= x^2 - 0.8f_1(x) \end{aligned} \quad (5)$$

Отношение моментов функции распределения по длинам векторов  $h$ , соединяющих концы червеобразной цепи  $\langle h^4 \rangle / \langle h^2 \rangle^2$ , учитывает полидисперсность макромолекул по конформациям;  $x$  – приведенная длина червеобразной цепи ( $x = 2L/A = 2M/M_A$ ,  $M_A$  – масса сегмента Куна). Величина асимптотического предела  $[n]/[\eta]$  при  $M_\infty$  определяется соотношением

$$\left(\frac{[n]}{[\eta]}\right)_\infty = \frac{4\pi}{45kT} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} (\alpha_1 - \alpha_2) = B(\alpha_1 - \alpha_2) \quad (6)$$

Здесь  $n$  – показатель преломления растворителя,  $(\alpha_1 - \alpha_2)$  – сегментная оптическая анизотропия,  $T$  – температура. Начальный наклон зависимости  $[n]/[\eta]$  от ММ равен  $B\beta_M$  ( $\beta_M$  – оптическая анизотропия, приходящаяся на единицу массы,  $B$  – численный коэффициент).

Хорошим приближением для  $\phi(x)$  может служить выражение [2]

$$\phi(x) = x/(x + 2) \quad (7)$$

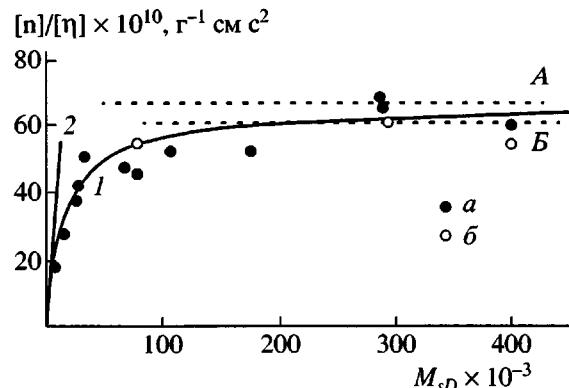


Рис. 7. Зависимость приведенного двойного лучепреломления  $[n]/[\eta]$  от  $M_{sD}$  фракций ПФФ в диоксане (a) и в *o*-дихлорбензole (b): 1 – теоретическая кривая по уравнениям (5)–(7) для червеобразной цепи при анизотропии на единицу массы  $\beta_M = 0.055 \times 10^{-25} \text{ см}^3$  и массе сегмента Куна  $M_A = 15 \times 10^3$ ; 2 – начальный наклон кривой 1. Штриховые прямые – асимптотические пределы  $([n]/[\eta])_\infty$  в диоксане (A) и в *o*-дихлорбензole (B).

Экспериментальные точки соответствуют теоретической зависимости (5)–(7) при массе сегмента Куна  $M_A = 15 \times 10^3$  и анизотропии на единицу массы  $\beta_M = 0.055 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ ,  $(\alpha_1 - \alpha_2) = 825 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ . Оптическая анизотропия мономерного звена  $(a_{||} - a_{\perp}) = \beta_M \times M_0 = 21 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ .

Так как инкремент показателя преломления ПФФ в диоксане существенно отличен от нуля ( $dn/dc = 0.134$ ), в наблюдаемое ДЛП в потоке вносят вклады эффекты макро- и микроформы. С целью их исключения для некоторых высокомолекулярных фракций были выполнены измерения в *o*-дихлорбензole, для которого величина инкремента показателя преломления ПФФ не превосходит 0.01. Величина ДЛП в потоке в *o*-дихлорбензole равна  $([n]/[\eta])_\infty = 57 \times 10^{-10}$  и соответственно  $(\alpha_1 - \alpha_2) = 663 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ ,  $(a_{||} - a_{\perp}) = 17 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ .

#### Конформационные характеристики макромолекул ПФФ

Расхождение сведений о равновесной жесткости, получаемое из гидродинамических свойств, с одной стороны, и динамооптических – с другой, как правило, несущественно [2]. Удовлетворительное согласие оценок равновесной жесткости обычно обеспечивалось выбором *транс*- или *цис-транс*-конформации в качестве наиболее вытянутой при определении  $\lambda$  – длины проекции мономерного звена в направлении вытянутости цепи.

Для вытянутой плоской *транс*-конформации цепи ПФФ  $\lambda = 7.5 \times 10^{-8}$  см, ( $M_L = M_0/\lambda = 51 \times 10^8$  см $^{-1}$ ). При этом из гидродинамических данных ( $M_L/A = 1.67 \times 10^{16}$ ) получаем величину  $A = 30 \times 10^{-8}$  см. При выборе в качестве наиболее вероятной *цис-транс* (1 : 1)-конформации ( $\lambda = 6.8 \times 10^{-8}$  см,  $M_L = 56 \times 10^8$  см $^{-1}$ )  $A = 33 \times 10^{-8}$  см.

Соответственно из зависимости ДЛП в потоке от ММ ( $M_A = M_L A = 15 \times 10^3$ ) для плоской *транс*-конформации (или *цис-транс*) находим  $A \geq 265 \times 10^{-8}$  см.

Расхождение на порядок оценок жесткости, выполненных из оптических и гидродинамических данных, показывает, что предположение о вытянутой плоской *транс* (или *цис-транс*)-структуре при определении  $\lambda$  не отвечает реальной конформации молекул ПФФ.

Подобное (однако более слабое – двукратное) расхождение оценок длины статистического сегмента Куна из гидродинамических ( $100 \times 10^{-8}$  см) и динамооптических ( $200 \times 10^{-8}$  см) данных ранее наблюдали и для ПФОД [6, 14].

В работе [14] в связи с этим сделан вывод о том, что выбор  $\lambda$  при определении равновесной жесткости имеет решающее значение. В этой же работе было высказано предположение о возможной спиральной конформации ПФОД и использовании для описания конформационных, гидродинамических и оптических свойств его молекул модели обобщенной червеобразной цепи Кратки–Порода, предложенной Yamakawa [15].

По всей видимости, для описания конформационных свойств исследованного в настоящей работе ПФФ наиболее адекватной моделью также является обобщенная червеобразная цепь Кратки–Порода. Совместное использование методов молекулярной гидродинамики и оптики позволяет непосредственно охарактеризовать параметры этой модели, не детализируя ее возможные локальные конформации. Если воспользоваться величиной  $M_A = M_L A = 15 \times 10^3$ , найденной из молекулярно-массовой зависимости ДЛП в потоке, а также значением  $M_L/A = 1.67 \times 10^{16}$ , полученным из данных по поступательному трению, то для проекции мономерного звена  $\lambda$  на направление вытянутости модельной цепи находим величину  $\lambda = 2.4 \times 10^{-8}$  см (и соответственно  $M_L = 158 \times 10^8$  см $^{-1}$ ). Длина сегмента обобщенной червеобразной цепи при этом  $A = 95 \times 10^{-8}$  см. Эффектив-

ный гидродинамический диаметр  $d$  обобщенной червеобразной цепи  $43 \times 10^{-8}$  см рассчитан из отрезка, отсекаемого прямой  $l$  на рис. 5 от оси ординат [2, 11].

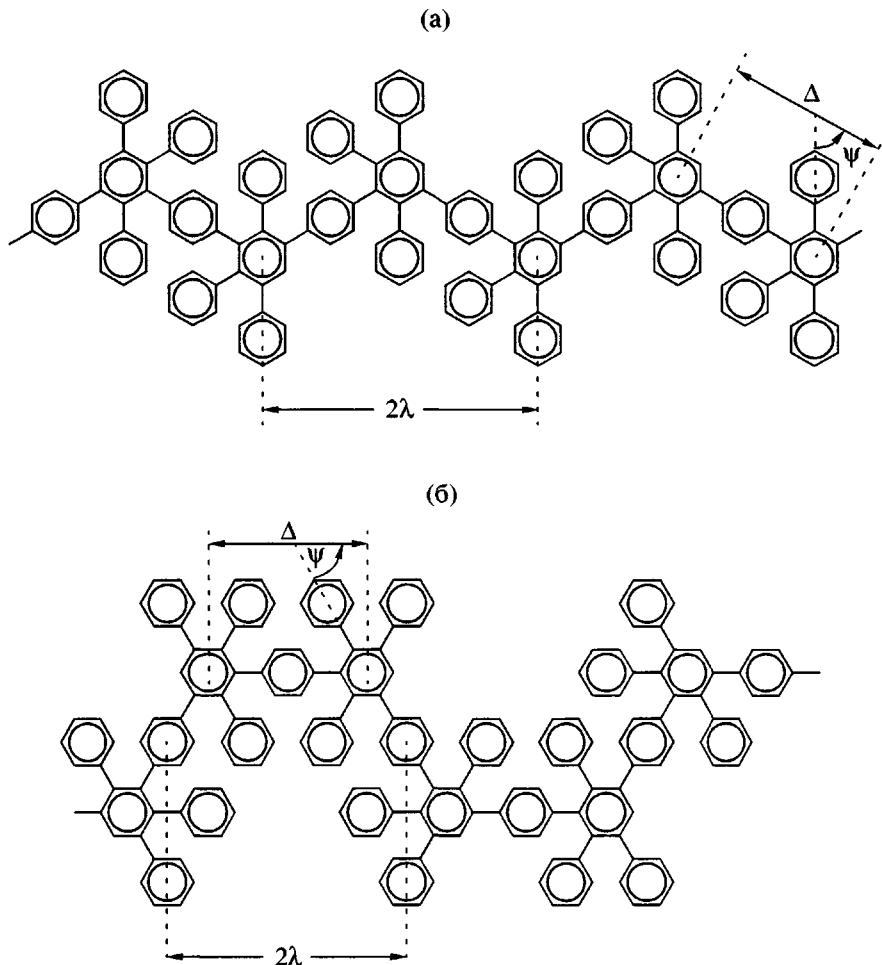
Уменьшение  $\lambda$  от  $7.5 \times 10^{-8}$  см для *транс*-конформации (или от  $6.8 \times 10^{-8}$  см для *цис-транс*(1 : 1)-конформации) до  $2.4 \times 10^{-8}$  см означает существенное отличие вытянутой конформации от плоской, изображенной на рис. 8. Для макромолекулы ПФФ это означает преобладание *цис*- и *гошизомеров* в цепи. Возможно, этому условию могла бы удовлетворять модель спиральной червеобразной цепи, предложенная в работе [15] для описания конформационных состояний полимерных молекул.

Используя полученное значение  $\lambda$  обобщенной червеобразной цепи, можно оценить угол наклона мономерного звена ПФФ по отношению к направлению вытянутости этой цепи. Такая оценка дает угол  $\vartheta \sim 70^\circ$ . За направление мономерного звена выбрана *пара*-ароматическая ось  $\Delta$  (рис. 8).

Величину угла  $\vartheta$  можно также оценить, используя данные ДЛП в потоке. Для этого сначала следует оценить оптическую анизотропию мономерного звена ПФФ, используя валентно-оптическую схему. Средняя разность поляризуемостей бензола относительно оси, лежащей в плоскости кольца и нормальной к ней,  $\Delta b_b = 30 \times 10^{-25}$  см $^3$ . Вклад, вносимый в анизотропию мономерного звена ароматическим циклом, равен

$$\Delta b_b = \Delta b_b [(3\cos^2\psi - 1)/2], \quad (8)$$

где  $\psi$  – угол между направлением *пара*-оси фениленового цикла и виртуальной связью цепи  $\Delta$ , в которую входит цикл (рис. 8). Угол  $\psi = 60^\circ$  или  $0^\circ$ . Следует также аналогичным образом учесть вклад, вносимый в анизотропию мономерного звена связью  $C_{ar}-C_{ar}$ , для которой  $\Delta_{(C_{ar}-C_{ar})} = 18 \times 10^{-25}$  см $^3$  [16]. Вычисленная таким образом средняя оптическая анизотропия мономерного звена ПФФ в направлении виртуальной связи  $\Delta = (a_{||} - a_{\perp})_{\text{расчет}} \sim 115 \times 10^{-25}$  см $^3$ . Сравнивая экспериментальное значение  $(a_{||} - a_{\perp})$ , полученное из измерений ДЛП в потоке в *o*-дихлорбензole с рассчитанным, можно оценить угол  $\vartheta$  между направлением роста модельной цепи и направлением виртуальной связи  $\Delta$ , используя соотношение  $(a_{||} - a_{\perp}) = (a_{||} - a_{\perp})_{\text{расчет}} [(3\cos^2\vartheta - 1)/2]$ . В этом случае угол  $\vartheta \sim 50^\circ$ . Учитывая оценочный характер выпол-



**Рис. 8.** Возможные структуры молекулярной цепи фенилзамещенного полифенилена в плоских вытянутых транс- (а) и цис-транс (1 : 1)-конформациях (б).

ненных выше расчетов близость величин  $\vartheta$ , полученных разными способами, можно считать удовлетворительной.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В связи с результатами настоящей работы следует еще раз отметить уникальную структуру исследованного полимера: только ароматические циклы (чередующиеся в *пара*- и *мета*-положениях) составляют основную цепь макромолекулы. В качестве заместителей использованы также ароматические циклы. Эти особенности структуры могут явиться причиной неплоской конформации вытянутой молекулярной цепи ПФФ.

Подчеркнем также важность использования комплекса методов молекулярной гидродинамики и оптики при изучении конформационных свойств ПФФ. Взаимодополняющая информация о жесткости и длине мономерного звена в направлении вытя-

нутости цепи, полученная с использованием указанных выше методов, имела решающее значение при выборе модели, адекватно описывающей гидродинамические, оптические и конформационные свойства молекул фенилзамещенного полифенилена в разбавленных растворах.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shifrina Z.B., Averina M.S., Rusanov A.L., Wagner M., Mullen K. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 10. P. 3525.
2. Цветков В.Н. // Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986. С. 379.
3. Новаковский В.Б., Стрелина И.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 12. С. 2467.
4. Бушин С.В., Цветков В.Н., Астапенко Э.П., Беляева Е.В., Скороходов С.С., Зуев В.В., Центель Р. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 1. С. 19.

5. Цветков В.Н., Бушин С.В., Андреева Л.Н., Беляева Е.В., Безрукова М.А., Астапенко Э.П., Барматов Е.Б., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 7. С. 1094.
6. Цветков В.Н., Новаковский В.Б., Михайлова Н.А., Волохина А.В., Раскина А.Б. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 1. С. 133.
7. Андреева Л.Н., Горбунов А.А., Диденко С.А., Корнеева Е.В., Лавренко П.Н., Платэ Н.А., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 3. С. 209.
8. Цветков В.Н., Андреева Л.Н., Корнеева Е.В., Лавренко П.Н., Платэ Н.А., Шибаев В.П., Петрухин В.С. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 8. С. 1737.
9. Цветков В.Н., Андреева Л.Н., Корнеева Е.В., Лавренко П.Н., Платэ Н.А., Шибаев В.П., Петрухин В.С. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 10. С. 2226.
10. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 1. P. 128.
11. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 3. P. 407.
12. Бушин С.В., Цветков В.Н., Лысенко Е.Б., Емельянов В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 11. С. 2494.
13. Yamakawa H., Yoshizaki T. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 3. P. 633.
14. Цветков В.Н., Михайлова Н.А., Новаковский В.Б., Волохина А.В., Раскина А.Б. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 5. Р. 1028.
15. Yamakawa H. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 3. P. 692.
16. Stuart H.A. // Die Struktur des freien Molekuls. Berlin: Springer, 1952.

## Hydrodynamic, Optical, and Conformational Properties of Phenylated Poly(phenylene)

**L. N. Andreeva\*, S. V. Bushin\*, E. V. Belyaeva\*, M. A. Bezrukova\*,  
M. S. Averina\*\*, M. L. Keshtov\*\*, Z. B. Shifrina\*\*, A. L. Rusanov\*\*,  
and N. V. Tsvetkov\*\*\***

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

*\*\*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia*

*\*\*\*Institute of Physics, St. Petersburg State University,  
ul. Ulyanovskaya 1, Petrodvorets, 198904 Russia*

**Abstract**—Using the methods of molecular hydrodynamics and optics, the phenylated poly(phenylene) was studied in dioxane, chloroform, and *o*-dichlorobenzene in the interval of molecular masses ranging from  $8 \times 10^3$  to  $700 \times 10^3$ . As the molecular mass of the polymer increases, exponents in the Mark–Kuhn–Houwink equations for the translational friction coefficient and intrinsic viscosity vary in the ranges 0.63–0.45 and 0.90–0.35, respectively. A drop in the exponents to the values below 0.5 in the region of high molecular masses is related to the high ratio of the effective hydrodynamic diameter to the statistical segment length. Based on the flow birefringence–molecular mass relationship, the weight of the chain statistical segment was calculated  $M_A = 1.5 \times 10^4$ . The whole body of hydrodynamic, optical, and conformational characteristics of the studied macromolecules is best described by the generalized Porod–Kratky wormlike chain model proposed by Yamakawa. It was shown that the statistical segment length is  $A = 95 \times 10^{-8}$  cm, the effective hydrodynamic diameter of the generalized wormlike chain is  $d \sim 40 \times 10^{-8}$  cm, and the intrinsic anisotropy of the segment optical polarizability is  $(\alpha_1 - \alpha_2) = 660 \times 10^{-25}$  cm<sup>3</sup>.