

УДК 541.64:537.226

ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ ФЕНИЛЗАМЕЩЕННОГО ПОЛИФЕНИЛЕНА В ПОЛЯРНОМ И НЕПОЛЯРНОМ РАСТВОРИТЕЛЯХ¹

© 2002 г. Н. В. Цветков*, И. В. Ксенофонтов*, В. О. Куракина*,
М. С. Аверина**, М. Л. Кештов**, З. Б. Шифрина**, А. Л. Русанов**

*Санкт-Петербургский государственный университет. Физический факультет
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

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

Поступила в редакцию 01.02.2001 г.
Принята в печать 07.05.2001 г.

Методами равновесного и неравновесного электрического двойного лучепреломления выполнены сравнительные исследования фенилзамещенного полифенилена в неполярном растворителе диоксане и полярном хлороформе. Электрооптические характеристики полимера в диоксане коррелируют со структурой и конформацией его неполярных макромолекул. Обнаружено, что в хлороформе макромолекула полифенилена приобретает эффективный перманентный дипольный момент, обусловленный ориентационной корреляцией диполей растворителя вдоль полимерной цепи. Установлено, что наличие этого макродиполя приводит к реверсивной крупномасштабной переориентации полимерных цепей в знакопеременном электрическом поле и резкой молекулярно-массовой зависимости константы Керра полифенилена. По данным стационарного электрического двулучепреломления фенилзамещенного полифенилена в хлороформе определена равновесная жесткость его макромолекул $A = 85 \times 10^{-8}$ см. Это значение практически совпадает с величиной A , определенной ранее методами молекулярной гидродинамики и динамического двулучепреломления. Доказано, что эффект ориентационной корреляции между полимерной цепью и диполями молекул растворителя проявляется вне зависимости от полярных свойств макромолекул.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из основных задач современной молекулярной физики растворов полимеров является корректный учет влияния среды растворителя на изучаемые характеристики макромолекул. Хорошо известно, что, варьируя растворитель, можно радикально изменять конформационные (следовательно, и гидродинамические) характеристики полимерных цепей, особенно если макромолекулы образуют в растворах вторичные структуры [1]. Растворитель также может существенно вли-

ять на оптические свойства полимерных цепей, что проявляется в эффектах микро- и макроформы [2], а также в возникновении ближнего ориентационно-анизотропного порядка в системе макромолекула—сильно анизотропные молекулы растворителя [3, 4]. Важно отметить, что при этом конформационно-гидродинамические характеристики полимерных цепей могут и не изменяться.

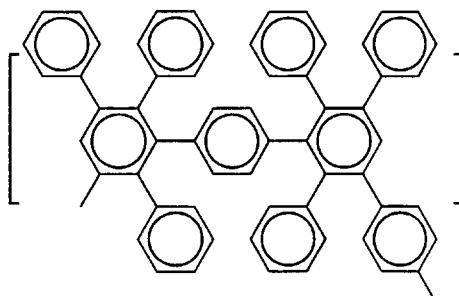
Особенно ярко роль растворителя может проявляться при изучении электрооптических характеристик макромолекул, которые определяются не только конформационными, но оптическими и дипольными параметрами полимерной цепи. Выполненные нами к настоящему времени исследования [5, 6] показали, что при использовании в качестве растворителя полярных жидкостей в системе полимерная цепь—молекулы растворителя

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 99-03-33424 и 99-03-33352) и Федеральной целевой программы “Интеграция” (проект А0147).

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

возникает ближний ориентационно-полярный порядок, существенной особенностью которого является образование “эффективного” дипольного момента макромолекулы со значительной продольной (вдоль контура цепи) составляющей. Это явление не только может на несколько порядков изменить абсолютное значение константы Керра полимера в полярном растворителе по сравнению с неполярным, но и поменять знак электрического двойного лучепреломления (ЭДЛ) [6]. Кроме того, мы обнаружили, что в ряде случаев механизм переориентации макромолекул в электрическом поле может измениться с мелкомасштабного (в неполярном растворителе) на крупномасштабный (в полярном) [7].

Вместе с тем до настоящего времени оставался неясным вопрос о роли собственного (структурного) дипольного момента макромолекулы в явлении ориентационной корреляции между полярными молекулами растворителя и полимерной цепью. Является ли наличие диполя макромолекулы необходимым для возникновения такого эффекта (т.е. явление обусловлено главным образом диполь-дипольным взаимодействием между полярными группами полимерной цепи и диполями молекул растворителя) или собственная дипольная архитектура макромолекулы влияет лишь на величину наблюдаемого ЭДЛ полимера в полярном растворителе, но не является определяющей для возможного образования “эффективного” макродиполя? Для ответа на этот важный вопрос необходимо проведение сравнительных электрооптических исследований полимера с неполярными макромолекулами в полярном и неполярном растворителе. Важно, чтобы полимер обладал достаточной для возникновения заметного ЭДЛ равновесной жесткостью и анизотропией оптической поляризуемости макромолекул. Такой полимер существует – это фенилзамещенный полифенилен (**ПФФ**), элементарное звено которого представлено ниже



Его макромолекулы абсолютно неполярны. Он прекрасно растворим как в неполярных (диоксан, бензол, толуол), так и в большом числе полярных (хлороформ, тетрахлорэтан, хлорбензол и т.д.) рас-

творителях. Синтез полимера описан в работе [8], его конформационно-гидродинамические и динамооптические характеристики в диоксане исследованы в работе [9]. Было показано, что длина сегмента Куна ПФФ в диоксане составляет $A = 95 \times 10^{-8}$ см, а данные молекулярной гидродинамики и оптики для него следует интерпретировать с использованием обобщенной модели червеобразной цепи [10] со значительным гидродинамическим диаметром $d = 42.5 \times 10^{-8}$ см и “shift factor” (молекулярная масса единицы длины цепи) $M_L = 158 \times 10^8$ см⁻¹.

В настоящей работе ПФФ исследован методами равновесного и неравновесного ЭДЛ в растворах неполярного диоксана и полярного хлороформа с целью изучения влияния полярных свойств растворителей на дипольные и динамические характеристики макромолекул.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Равновесное и неравновесное ЭДЛ изучали в прямоугольно-импульсных [11] и синусоидально-импульсных [12] электрических полях. Использовали фотоэлектрическую схему регистрации с модуляцией эллиптичности поляризации света для повышения чувствительности [11]. Источником света служил Не–Не-лазер (длина световой волны $\lambda = 632.8$ нм). Эллиптический поворотный компенсатор имел относительную разность хода $\Delta l/\lambda = 0.01$. Измерения проводили в стеклянной ячейке Керра с титановыми электродами длиной 3 см по ходу светового луча и зазором 0.03 см между ними.

Для определения вязкости использовали капиллярные вискозиметры Освальда с временем истечения растворителей 60–90 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электрическое двойное лучепреломление ПФФ в диоксане

Результаты, полученные методом равновесного ЭДЛ для ПФФ в диоксане, иллюстрирует рис. 1, на котором представлены зависимости ЭДЛ Δl от квадрата напряженности прямоугольно-импульсного поля E^2 для растворов образца IV (таблица). Из рисунка видно, что в области использованных напряжений величина Δl раствора пропорциональна E^2 , т.е. выполняется закон Керра. Аналогичные результаты были получены для всех исследованных образцов ПФФ. По экспериментальным

зависимостям можно определить удельную постоянную Керра K_c ПФФ по соотношению

$$K_c = \frac{\Delta n}{c E^2}, \quad (1)$$

где c – концентрация раствора полимера. Величина K_c ПФФ в диоксане не обнаруживала монотонной концентрационной зависимости, поэтому характеристическая константа Керра K , определяемая выражением

$$K = \lim_{\substack{E \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} \frac{\Delta n}{c E^2}, \quad (2)$$

была рассчитана как средняя по концентрации величина K_c . Полученные таким образом значения K ПФФ в диоксане представлены в таблице.

Величина K ПФФ в диоксане практически не зависит от ММ полимера (некоторые отличия наблюдаются лишь для наиболее низко- и высокомолекулярной фракции). Следует также отметить, что ЭДЛ растворов ПФФ в диоксане не обнаруживает дисперсии в области частот до 10^6 Гц. Последний результат ожидаем, поскольку макромолекулы ПФФ неполярны, следовательно, их переориентация в электрическом поле должна быть обусловлена лишь анизотропией диэлект-

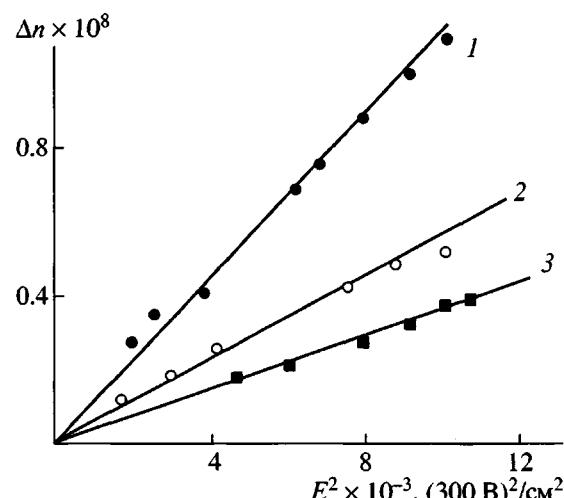


Рис. 1. Зависимость ЭДЛ Δn от квадрата напряженности электрического поля E^2 для нефракционированного образца IV ПФФ в диоксане. Концентрация растворов $c \times 10^2 = 2.45$ (1) и 0.69 г/см³ (2); 3 – диоксан.

рической поляризуемости этих макромолекул. В данном случае среднее (по времени) значение ЭДЛ раствора, которое измеряется на нашей установке, не зависит от частоты. Как уже отмечено выше, по данным гидродинамики и ДЛП [9],

Электрооптические и динамические характеристики ПФФ в диоксане и хлороформе

| Фракция*, № | [η], дл/г | | $M_{sD} \times 10^3$ | $K \times 10^{10}$, см ⁵ г ⁻¹ (300 В) ⁻² | | $\tau \times 10^6$, с | F |
|-------------|-----------|-----------|----------------------|--|-----------|------------------------|------|
| | диоксан | хлороформ | | диоксан | хлороформ | | |
| 1 | 0.95 | 1.30 | 716 | 0.32 | – | 11 | 0.92 |
| 2 | 0.77 | 0.77 | 399 | 0.17 | 11 | 3.2 | 1.1 |
| 4 | 0.48 | 0.59 | 177 | 0.21 | 9.3 | 1.3 | 0.87 |
| 5 | 0.47 | – | 107 | – | 5.5 | 0.7 | 0.77 |
| 6 | 0.45 | 0.40 | 76 | – | 6 | 0.6 | 0.55 |
| 7 | 0.31 | 0.37 | 33 | – | 1.8 | 0.5 | 0.22 |
| 8 | 0.24 | – | 27 | 0.204 | – | – | – |
| 9 | 0.26 | 0.25 | 26 | 0.22 | 3 | 0.27 | 0.25 |
| 10 | 0.15 | 0.12 | 17 | 0.18 | 2.8 | 0.3 | 0.07 |
| 11 | 0.074 | 0.058 | 8 | 0.104 | 1.15 | 0.5 | 0.01 |
| IV | 0.37 | 0.35 | 54 | 0.28 | 4 | 0.8 | 0.19 |

* Для удобства номера фракций и образца совпадают с работой [9]. IV – нефракционированный образец.

длина сегмента Куна макромолекул ПФФ составляет $A = 95 \times 10^8$ см, т.е. их можно отнести к классу полужестких цепных молекул. Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал [1] показывает, что при описании равновесных электрооптических свойств таких макромолекул в большинстве случаев можно пользоваться теорией ЭДЛ в растворах кинетически жестких червеобразных цепей. В соответствии с этой теорией константа Керра диэлектрически анизотропных (бездипольных) макромолекул при увеличении x (x – приведенная длина червеобразной цепи, равная $2L/A$, где L – длина макромолекулы в направлении наибольшей вытянутости цепи) возрастает, достигая своего максимального значения при длине макромолекулы, близкой к A , а затем монотонно убывает, стремясь к нулю в гуссовой области.

Экспериментальные значения K для ПФФ в диоксане при малых x увеличиваются, что соответствует этой теории, однако при повышении x уменьшение ЭДЛ полимера не наблюдается. Более того, если оценить максимальную величину константы Керра, используя полученные ранее [9] значения оптической анизотропии мономерного звена ПФФ $\Delta a = 21 \times 10^{-25}$ см³ и равновесной жесткости цепи, то K окажется на порядок меньше экспериментального значения. Из изложенного выше можно сделать вывод о том, что результаты электрооптических исследований ПФФ в диоксане не могут быть описаны в рамках теории полностью кинетически жестких червеобразных цепей. Если принять во внимание отсутствие продольной составляющей диполя мономерного звена $\mu_{0\parallel}$ изучаемых полимерных цепей, то причина этого несоответствия, по всей видимости, заключается именно в проявлении кинетической гибкости макромолекулами ПФФ. Отметим, что наличие даже незначительного $\mu_{0\parallel}$ имеет принципиальное значение для проявления крупномасштабного механизма переориентации макромолекул в электрическом поле.

Из приведенных результатов следует, что макромолекулы ПФФ в электрическом поле нельзя рассматривать как полностью кинетически жесткие. В данном случае можно попытаться использовать теорию Петерлина–Штуарта [13] (предполагающую независимую ориентацию сегментов Куна макромолекулы в электрическом поле) для описания равновесных электрооптических свойств ПФФ в диоксане. В соответствии с этой теорией выражение для константы Керра полимера, макромоле-

кулы которого неполярны, можно представить в виде

$$K = \frac{2\pi N_A}{135kTnM_A} \left[\frac{(n^2 + 2)(\epsilon + 2)}{3} \right]^2 (\gamma_1 - \gamma_2)^2, \quad (3)$$

где n и ϵ – показатель преломления и диэлектрическая проницаемость диоксана, $(\gamma_1 - \gamma_2) = 825 \times 10^{-25}$ см³ – оптическая анизотропия, а $M_A = 1.5 \times 10^4$ – ММ сегмента Куна ПФФ [9]. Оценка значения константы Керра ПФФ дает $K \approx 0.07 \times 10^{-10}$ см⁵ г⁻¹ (300 В)⁻². Эта величина лучше согласуется с экспериментальными значениями K для ПФФ в диоксане, хотя и меньше их в ~3 раза.

Причина этого несоответствия может заключаться в том, что при переориентации макромолекул ПФФ в электрическом поле движение сегментов нельзя считать полностью независимым. Иными словами, ориентационная корреляция элементов цепи ПФФ распространяется на масштабы, большие одного сегмента. Так, например, если предположить, что кинетическая единица цепи (переориентацию в электрическом поле которой можно считать практически независимой) для ПФФ близка к двум–трем сегментам Куна, то, используя соотношение (3), можно добиться лучшего соответствия оценочной и экспериментально определенной величин K . Фактически это означает, что макромолекулы ПФФ нельзя отождествлять ни с полностью кинетически жесткими, ни с кинетически гибкими цепными молекулами. Принимая во внимание, что в соответствии с величиной A макромолекулы ПФФ относятся к полужестким цепным молекулам, этот вывод представляется вполне логичным. Таким образом, макромолекулы ПФФ можно рассматривать как достаточно жесткие полимерные цепи, проявляющие некоторую кинетическую гибкость в электрическом поле.

Возможно несколько иное объяснение несоответствия экспериментально определенной и оцененной по соотношению (3) (при подстановке величин, относящихся к одному сегменту Куна) констант Керра ПФФ в диоксане. Напомним, что в работе [9] было показано, что наиболее вытянутая конформация макромолекулы ПФФ не является плоской, а средний угол наклона мономерного звена по отношению к направлению наибольшей вытянутости цепи (по данным ДЛП) составляет порядка $\alpha \sim 50^\circ$. Если предположить, что в электрическом поле возможна незначительная деформация (растяжение) макромолекулы ПФФ, это должно приводить к уменьшению α . Так, при уменьшении α с 50° до 47° величина $(\gamma_1 - \gamma_2)$ должна возрасти в ~1.7 раза, что приведет к увеличению оценочного

(по соотношению (3)) значения K в 3 раза и к совпадению данной величины с экспериментальной.

Подчеркнем, что оба предложенных выше объяснения в известном смысле эквивалентны и предполагают проявление кинетической гибкости (или деформации) макромолекул ПФФ в электрическом поле.

Равновесное и неравновесное электрическое двойное лучепреломление ПФФ в хлороформе

Значения характеристической вязкости $[\eta]$ ПФФ в хлороформе (и в диоксане) представлены в таблице. Видно, что эти величины в пределах погрешности совпадают, что указывает на идентичность конформационных характеристик макромолекул ПФФ в двух указанных растворителях. При изучении электрооптических свойств ПФФ в хлороформе мы обнаружили принципиальное отличие получаемых макромолекулярных характеристик от таковых в диоксане.

Результаты, полученные методом неравновесного ЭДЛ в синусоидально-импульсных электрических полях, иллюстрируют рис. 2, на котором представлены зависимости ЭДЛ Δn от квадрата напряженности электрического поля E^2 для раствора фракции 6 ПФФ в хлороформе при различных частотах v электрического поля. Видно, что наклон прямолинейных зависимостей Δn от E^2 для ПФФ изменяется с ростом частоты v , приближаясь к таковой для хлороформа, что соответствует дисперсии ЭДЛ полимера. Аналогичные результаты наблюдались и для других фракций ПФФ в хлороформе. Используя экспериментальные зависимости, можно определить величину удельной постоянной Керра K_v при фиксированной частоте v синусоидально-импульсного поля

$$K_v = \frac{\Delta n_v - \Delta n_p}{c E^2}, \quad (4)$$

где Δn_v и Δn_p – ЭДЛ раствора и растворителя при частоте v .

На рис. 3 представлены дисперсионные зависимости $K_v/K_{v=0}$ ($K_{v=0}$ – равновесное значение константы Керра при $v = 0$) от $\lg v$ для некоторых фракций ПФФ в хлороформе. Видно, что дисперсионные кривые спадают практически до нуля в радиочастотном диапазоне и смещаются в область низких частот при увеличении ММ полимера. Эти обстоятельства однозначно указывают на то, что ЭДЛ в растворах ПФФ в хлороформе осуществляется по механизму крупномасштабного вращения макромолекул в электрическом поле за счет наличия у них постоянного дипольного

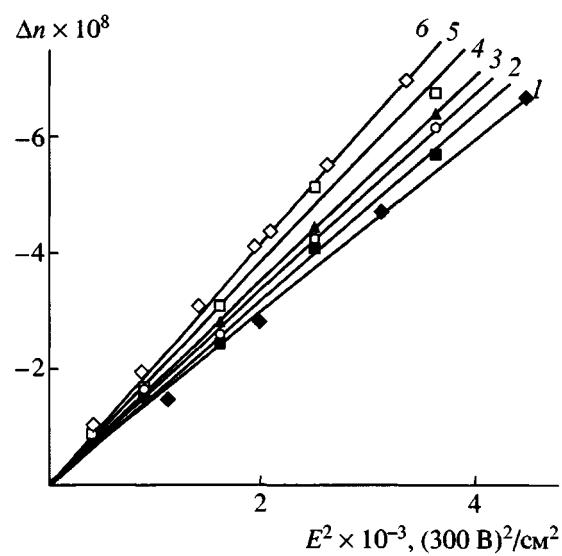


Рис. 2. Зависимости ЭДЛ Δn_v от квадрата напряженности синусоидально-импульсного электрического поля E^2 для фракции 6 ПФФ в хлороформе. Концентрация раствора $c = 1.76 \times 10^{-2} \text{ г}/\text{cm}^3$. Частота поля $v \times 10^{-3} = 0$ и 21 (1), 59 (2), 95 (3), 195 (4), 580 кГц (5). 6 – зависимость для хлороформа на тех же частотах.

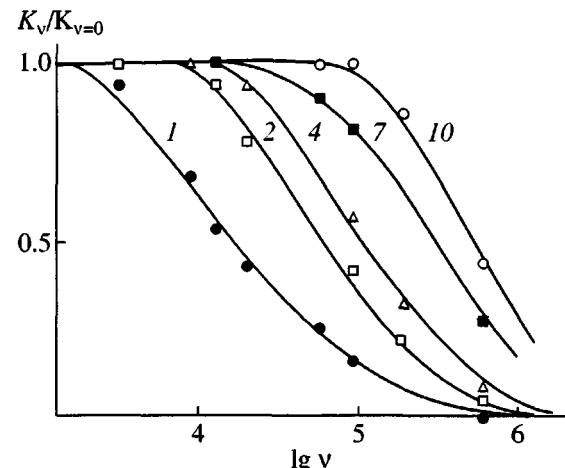


Рис. 3. Дисперсионные зависимости относительной постоянной Керра $K_v/K_{v=0}$ от частоты v синусоидально-импульсного электрического поля для растворов ПФФ в хлороформе. Номера кривых на рисунке соответствуют номерам фракций ПФФ в таблице.

момента. Подчеркнем, что наличие этого диполя целиком обусловлено полярными свойствами молекул растворителя, так как полимерная цепь ПФФ полностью неполярна. По полученным кривым могут быть определены времена диспер-

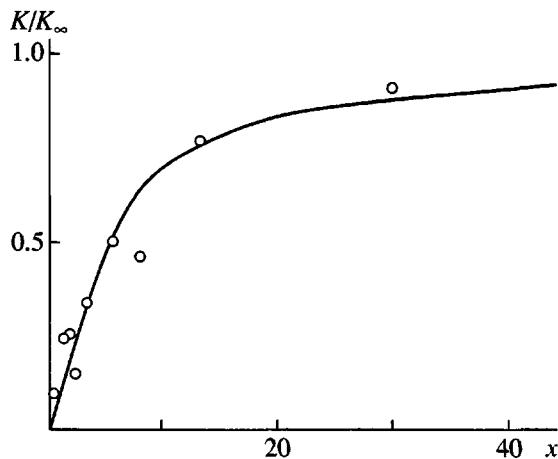


Рис. 4. Зависимость относительной постоянной Керра $K/K_{\infty}, \vartheta = 0$ от приведенной длины цепи x . Точки – экспериментальные значения для ПФФ, кривая – теоретическая зависимость, рассчитанная согласно соотношению (6) при $A = 85 \times 10^{-8}$ см, $\vartheta = 50^\circ$ и $K_{\infty} = 12 \times 10^{-10}$ г⁻¹ см⁵ (300 В)⁻².

сионной релаксации τ макромолекул ПФФ в электрическом поле, которые представлены в таблице. Видно, что величины τ увеличиваются при возрастании молекулярной массы ПФФ. Для количественного сопоставления величин τ с $[\eta]$ и ММ следует воспользоваться выражением [1]

$$M[\eta]\eta_0 D_r = FRT, \quad (5)$$

где $\eta_0 = 0.54 \times 10^{-2}$ П вязкость хлороформа, $D_r = 1/2\tau$ – коэффициент вращательной диффузии макромолекул. Величина модельного коэффициента F , характеризующего размеры и конформацию макромолекул, вычисленная по соотношению (5), представлена в таблице.

Теоретические значения F для кинетически жестких молекул лежат в пределах от 0.13 для бесконечно тонкой палочки до 0.42 для сферической глобулы. Экспериментальные величины F для ПФФ разумно коррелируют с этими значениями. При больших ММ экспериментальные значения F становятся больше 0.42, что указывает на проявление кинетической гибкости макромолекулами ПФФ в электрическом поле при их значительной длине. Этот факт согласуется с результатами, полученными выше для ПФФ в диоксане. Наоборот, при малых ММ экспериментальные значения F меньше теоретически возможного 0.13. Такое несоответствие в величинах F наблюдали раньше [5, 14–16] для коротких червеобразных цепей с относительно большим эффективным гидродинамическим диаметром d (для ПФФ $d/A \sim 0.45$).

Перейдем к обсуждению результатов, полученных методом равновесного ЭДЛ в растворах ПФФ в хлороформе. В таблице представлены характеристические значения константы Керра K ПФФ в хлороформе (полученные по соотношению (2)). Видно, что значения K ПФФ в хлороформе в 10–60 раз превосходят соответствующие величины, измеренные в диоксане. Кроме того, равновесная константа Керра ПФФ в хлороформе проявляет резкую зависимость от ММ, что характерно для полужестких (или жесткоцепных) полимерных молекул со значительной продольной составляющей диполя мономерного звена в направлении наибольшей вытянутости цепи.

Учитывая, что макромолекулы ПФФ в хлороформе переориентируются в электрическом поле в основном по крупномасштабному механизму, можно попытаться описать экспериментальные точки с использованием теоретической зависимости K от ММ (или x) для кинетически жестких червеобразных цепей [17]. Результаты этой теории могут быть представлены в следующем виде:

$$\frac{K}{K_{\infty}} = \frac{3f_1^2(x)}{5f_2(x)} \left[1 - 0.6 \operatorname{tg}^2 \vartheta \frac{f_1(x)}{f_2(x)} \right] \frac{\langle h^4 \rangle}{\langle h^2 \rangle^2} \quad (6)$$

$$f_1(x) = x - 1 + e^{-x}, \quad f_2(x) = x^2 - 0.8f_1(x)$$

Здесь ϑ – угол между дипольным моментом мономерного звена μ_0 и направлением роста модельной цепи; $\langle h^4 \rangle$ и $\langle h^2 \rangle$ – четвертый и второй моменты функции распределения по длинам векторов h , соединяющих концы персистентной цепи. Предельное значение константы Керра в гауссовой области K_{∞} равно

$$K_{\infty} = B \frac{\mu_0^2 S^2 \Delta a}{M_0} \cos^2 \vartheta, \quad (7)$$

где S – число мономерных звеньев в сегменте Куна. Коэффициент B с использованием множителя внутреннего поля по Онзагеру имеет вид

$$B = \frac{2\pi N_A}{135n(kT)^2} \left(\frac{\epsilon(n^2 + 2)^2}{2\epsilon + n^2} \right)^2 \quad (8)$$

Экспериментальные точки (рис. 4) наилучшим образом совмещаются с теоретической зависимостью K от x при выборе $K_{\infty} = 12 \times 10^{-10}$ см⁵ г⁻² (300 В)⁻², $A = 85 \times 10^{-8}$ см и $\vartheta = 50^\circ$. Полученное таким образом значение равновесной жесткости цепи ПФФ практически совпадает с той же величиной, найденной ранее методами молекулярной гидродинамики и ДЛП. Это совпадение является дополнительным доказательством адекватности

описания молекулярных характеристик ПФФ моделью обобщенной червеобразной цепи.

Используя полученное значение K_{∞} , можно рассчитать величину дипольного момента мономерного звена в направлении роста модельной цепи $\mu_{0\parallel} = \mu_0 \cos \vartheta \sim 0.5 \text{ Д}$ и соответственно $\mu_0 \sim 0.8 \text{ Д}$. Эта сравнительно небольшая величина полностью обусловлена эффектами ориентационной корреляции между полимерной цепью и диполями молекул растворителя. Однако ее оказывается вполне достаточно, чтобы кардинально изменить электрооптические характеристики и природу наблюдаемого ЭДЛ макромолекул ПФФ в полярном хлороформе по сравнению с неполярным диоксаном.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщая результаты настоящей работы, а также данные, полученные нами ранее [5–7, 18], можно утверждать, что обнаруженный эффект ориентационной корреляции между полимерной цепью и диполями молекул растворителя, приводящий к возникновению “эффективного” диполя макромолекулы, проявляется вне зависимости от полярных свойств последней.

Схематично явление можно представить следующим образом: неполярные ориентационные взаимодействия, (например, дисперсионные, энергия взаимодействия квадратична по углу) макромолекула–молекулы растворителя приводят к возникновению ближнего ориентационного (неполярного) порядка полимер–растворитель, а затем взаимодействие диполей растворителя создает ориентационный полярный порядок диполей растворителя вдоль полимерной цепи. Не исключено, что заметную роль в возникновении этого полярного порядка может играть внешнее электрическое поле. Возможно также, что ориентированные преимущественно вдоль полимерной цепи “жестко” связанные диполи молекул растворителя индуцируют заметный наведенный диполь макромолекулы. Этот диполь тем не менее будет проявляться как перманентный макродиполь. Аргументом в пользу данного предположения является то обстоятельство, что на сегодняшний день изучаемый эффект наблюдали у полимеров со значительной анизотропией оптической (и диэлектрической) поляризуемости макромолекул. Для экспериментального доказательства справедливости (или же несправедливости) такого предположения следует провести исследования полимеров, макромолекулы которых существенно различаются по величине анизотропии их диэлектрической поляризуемости. Это задача дальнейших исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
- Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
- Фрисман Э.В., Дадиванян А.К. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 7. № 8. С. 1359.
- Toriumi H., Deloche B., Herz J., Samulski E.T. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 2. P. 304.
- Цветков В.Н., Цветков Н.В. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 9. С. 900.
- Цветков Н.В., Ксенофонтов И.В., Беляева Е.В., Цветков В.Н. // Докл. РАН. 1998. Т. 361. № 4. С. 503.
- Цветков Н.В., Ксенофонтов И.В., Диценко С.А., Беляева Е.В., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 10. С. 1577.
- Shifrina Z.B., Averina M.S., Rusanov A.L., Wagner M., Mullen K. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 10. P. 3525.
- Андреева Л.Н., Бушин С.В., Беляева Е.В., Безрукова М.А., Аверина М.С., Кештров М.Л., Шифрина З.Б., Русанов А.Л., Цветков Н.В. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 2. С. 248.
- Yamakawa H. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 3. P. 692.
- Цветков В.Н., Коломиец И.П., Лезов А.В., Степченков А.С. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 25. № 6. С. 1327.
- Лезов А.В., Цветков Н.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 162.
- Stuart H.A., Peterlin A. // Das Makromolek in Losungen / Ed. by Herausgeb. H.A. Stuart. Berlin: Springer, 1953. S. 569.
- Лезов А.В., Цветков Н.В., Трусов А.А., Цветков В.Н. // Докл. АН ССР. 1989. Т. 305. № 3. С. 659.
- Цветков Н.В., Лезов А.В., Марченко Г.Н., Диценко С.А., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 6. С. 141.
- Цветков Н.В., Марченко Г.Н., Диценко С.А., Хрипунов А.К., Лезов А.В., Цветков В.Н. // Докл. РАН. 1992. Т. 323. № 6. С. 1140.
- Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 995.
- Цветков Н.В., Зуев В.В., Ксенофонтов И.В., Диценко С.А., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 12. С. 1950.

Electric Birefringence of a Phenylated Poly(phenylene) in Polar and Nonpolar Solvents

N. V. Tsvetkov*, I. V. Ksenofontov*, V. O. Kurakina*, M. S. Averina,
M. L. Keshtov**, Z. B. Shifrina**, and A. L. Rusanov****

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

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

Abstract—A comparative study of the phenylated poly(phenylene) in a nonpolar solvent (dioxane) and a polar solvent (chloroform) was performed by the methods of equilibrium and nonequilibrium electric birefringence. The electrooptical properties of the polymer in dioxane correlate to the structure and conformation of its nonpolar macromolecules. It was shown that in chloroform a poly(phenylene) macromolecule acquires an effective permanent dipole moment related to the orientational correlation of solvent dipoles along a polymer chain. It was demonstrated that the existence of this macrodipole leads to the reverse large-scale reorientation of polymer chains in alternative electric field and causes a sharp dependence of the Kerr constant of poly(phenylene) on molecular mass. Based on the data on the stationary electric birefringence of the phenylated poly(phenylene) in chloroform, the equilibrium rigidity of its macromolecules was found to be $A = 85 \times 10^{-8}$ cm. This estimate almost coincides with the value of A previously determined by the methods of molecular hydrodynamics and dynamic birefringence. It was discovered that the effect of orientational correlation between a polymer chain and the dipoles of solvent molecules manifests itself independently of the polar properties of macromolecules.