

УДК 541.64:535.5:537.2

## ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИ(1-ТРИМЕТИЛГЕРМИЛ-1-ПРОПИНА) В РАСТВОРАХ<sup>1</sup>

© 2002 г. Н. П. Евлампиева\*, А. В. Якиманский\*\*, М. И. Чиркова\*\*\*,  
Е. Г. Литвинова\*\*\*, В. С. Хотимский\*\*\*, Е. И. Рюмцев\*

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

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

\*\*\*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиеva Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 30.03.2001 г.  
Принята в печать 16.05.2001 г.

Проведено фракционирование образца дизамещенного полиацетилена – поли(1-триметилгермил-1-пропина) со средним содержанием *транс*-конфигураций двойных C=C-связей 90% и исследовано двойное лучепреломление, индуцированное импульсным электрическим полем (эффект Керра), в разбавленных растворах полученных фракций. Установлено, что фракции с близкими ММ в гауссовой области различаются по своим электрооптическим характеристикам. Квантово-химическим полуэмпирическим методом PM-3 произведен анализ *транс*-цепи полимера и показано, что спираль типа 4<sub>1</sub> является наиболее оптимальной конформацией для его цепей. Наличие более полярных (в сравнении с нерегулярными участками) и оптически анизотропных *транс*-спиральных участков различной длины в макромолекулярных цепях полимера (стереоблоков) ответственно за наблюдаемые различия в электрооптических свойствах исследованных фракций.

### ВВЕДЕНИЕ

При переходе к контролируемому на наноразмерном уровне способу создания новых полимерных материалов регулирование степени их внутримолекулярного порядка становится одной из актуальных задач физикохимии высокомолекулярных соединений. В качестве одного из возможных способов влияния на внутримолекулярный порядок полимеров можно назвать изменение степени их стереорегулярности. Наиболее полные исследования физических свойств стереорегулярных полимеров, которые активно велись в 60–70-х годах XX века, были выполнены лишь для небольшого числа полимерных структур – это главным образом поливинилен, ПП, ПС

и ПММА [1, 2]. Современные возможности химии полимеров позволяют значительно расширить этот ряд как путем создания новых структур, так и путем вариации структуры уже известных полимеров. Новые металлоконденсирующие, в основном, *транс*-стереорегулярные дизамещенные полиацетилены, которые уже зарекомендовали себя как весьма перспективные полимерные объекты [3–5], составляют предмет настоящего исследования.

Стереорегулярность структуры полиацетиленов обеспечивается при их катализитическом синтезе за счет образования двойных связей C=C основной цепи преимущественно в *цис*- или *транс*-конфигурации, а также присутствием в каждом мономерном звене объемных боковых заместителей. Степень стереорегулярности таких полимеров в значительной мере определяется свойствами используемых катализаторов и условиями синтеза [6]. Под степенью стереорегулярности,

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы “Интеграция” (проект 326.38).

E-mail: yevlam@paloma.spbu.ru (Евлампиева Наталья Петровна).

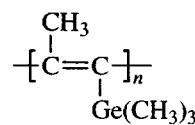
как принято в физике полимеров [2, 7], подразумевается средняя доля мономерных звеньев цепи, входящих в стереоблоки регулярной структуры, по отношению к доле мономерных звеньев, образующих нерегулярные участки цепи. Особенностью конформационных свойств стереорегулярных полимеров является то, что стереобlockные участки полимерной цепи, как правило, принимают спиральные конформации, поскольку они наиболее энергетически выгодны для строго повторяющихся структурных последовательностей [7], тогда как нерегулярные последовательности остаются статистически свернутыми участками цепи. При значительных степенях стереорегулярности макромолекулярная цепь таких полимеров может состоять из отдельных участков с различной жесткостью, полярностью, анизотропией оптической поляризуемости, поскольку перечисленные физические характеристики связаны с реализацией ближнего порядка в полимерной цепи.

В случае дизамещенных полиацетиленов [3–5] определение количественного соотношения двойных связей C=C *цис*- и *транс*- структуры достаточно точно осуществляется методом спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$ , поскольку сигналы углеродных атомов, входящих в различные конфигурации двойных связей C=C, хорошо разрешимы [8]. В то же время определение степени стереорегулярности дизамещенных полиацетиленов остается пока нерешенной проблемой, поскольку далеко не всегда оказывается возможным подобрать условия кристаллизации полимерных образцов для обычно используемого с этой целью рентгеноструктурного анализа [6].

В данной работе нам удалось установить, что электрооптический эффект Керра зависит от степени стереорегулярности дизамещенных полиацетиленов вследствие зависимости электрооптических свойств их растворов от микроструктурных особенностей полимерных цепей и поэтому может быть использован как аналитический метод оценки степени стереорегулярности полимеров данного типа.

Работа продолжает начатое ранее [5] изучение электрооптических свойств дизамещенных полиацетиленов на примере нового металло содержащего полимера поли(1-триметилгермил-1-пропина) (ПТМГП). Реакцией каталитического синтеза с использованием различных катализаторов на основе пентахлоридов ниобия и тантала были получены полимеры ПТМГП с различным содержанием *цис*- и *транс*- структур [9]. Химическая

структура мономерного звена ПТМГП приведена ниже.



В данной работе исследовали полимер, в котором двойные связи C=C находятся в основном в *транс*-конфигурации. Согласно данным ЯМР  $^{13}\text{C}$ , среднее содержание *транс*-структур в цепях ПТМГП составляет 90%.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

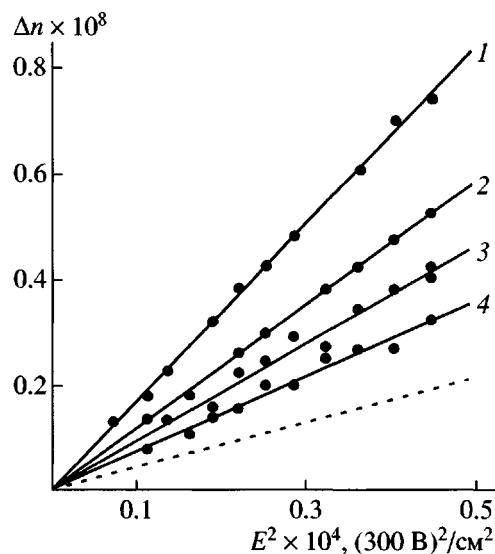
В работе исследовали равновесные (независимые от частоты электрического поля) электрооптические свойства фракций исходного образца ПТМГП, полученных способом дробного осаждения при постоянной температуре в системе четыреххлористый углерод (растворитель) – этиловый спирт (осадитель). Измерения величины ДЛП, возникающего в растворах фракций ПТМГП под действием электрического поля (электрооптического эффекта Керра) проводили при 21°C в импульсном электрическом поле при длительностях прямоугольного импульса 200–400 мс в двух различных по термодинамическому качеству растворителях – четыреххлористом углероде и циклогексане. Подробно компенсационная методика измерения эффекта Керра в растворах полимеров описана в работе [10]. В качестве источника света использовали Не–Не-лазер (длина волны  $\lambda = 632.8$  нм), компенсатором служила тонкая слюдяная пластинка с собственной разностью фаз  $0.01 \times 2\pi$ , эффект регистрировали фотоэлектрическим способом. Измерения проводили в стеклянной ячейке с титановыми плоскопараллельными электродами длиной 2 и зазором между ними 0.05 см.

В качестве электрооптической характеристики объектов исследования в работе использовали величину их равновесной удельной постоянной Керра  $K$ , определяемую как

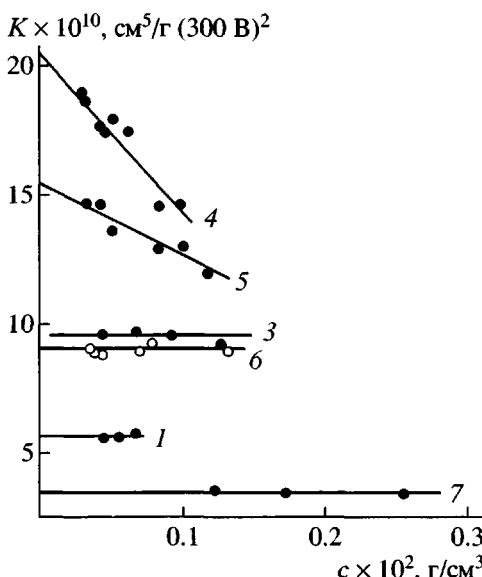
$$K = \lim_{\substack{E \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} [(\Delta n - \Delta n_0) E^2 c] \quad (1)$$

Здесь  $\Delta n - \Delta n_0$  – разность между величиной ДЛП, возникающего под действием поля в растворе исследуемого вещества при концентрации  $c$  и в растворителе соответственно,  $E$  – величина напряженности электрического поля.

Рисунок 1 демонстрирует типичную зависимость величины ДЛП  $\Delta n$  от квадрата напряженности электрического поля  $E^2$  для растворов



**Рис. 1.** Зависимость величины ДЛП  $\Delta n$  от квадрата напряженности электрического поля  $E^2$  для растворов фракции 6 в  $\text{CCl}_4$  при концентрациях 0.131 (1), 0.078 (2), 0.044 (3) и  $0.035 \times 10^{-2}$  г/см<sup>3</sup> (4). Штриховая прямая – соответствующая зависимость для растворителя.



**Рис. 2.** Концентрационные зависимости удельной постоянной Керра  $K$  для фракций ПТМГП в  $\text{CCl}_4$ . Цифры у прямых соответствуют номерам фракций в табл. 1.

фракции 6 ПТМГП в  $\text{CCl}_4$ . На рис. 2 представлены концентрационные зависимости удельной постоянной Керра фракций ПТМГП в  $\text{CCl}_4$ . Экстраполированные к нулевой концентрации растворов значения  $K$  фракций ПТМГП в  $\text{CCl}_4$  и циклогексане приведены в табл. 1.

ММ фракций ПТМГП были определены методом диффузионно-седиментационного анализа в

циклогексане в работе [11]. Для всех исследованных фракций были измерены величины их характеристических вязкостей  $[\eta]$  в  $\text{CCl}_4$  и циклогексане, которые определяли в вискозиметрах Оствальда со временем течения растворителей 97.6 с ( $\text{CCl}_4$ ) и 99.4 с (циклогексан) при 21°C. На рис. 3 для фракций ПТМГП приведены зависимости величины вязкости  $(\eta - \eta_0)/\eta_0 c \equiv \eta_{\text{уд}}/c$  ( $\eta$  и  $\eta_0$  – вяз-

**Таблица 1.** Молекулярные массы  $M$ , характеристические вязкости  $[\eta]$ , постоянные Хаггинса  $k'$  и удельные постоянные Керра  $K$  фракций ПТМГП в циклогексане (ЦГ) и  $\text{CCl}_4$

Фракция, №	$M \times 10^{-6}$	$[\eta], \text{см}^3/\text{г}$	$k'$	$K \times 10^{10}, \text{см}^5/\text{г} (300 \text{ В})^2$	$K_{\text{ЦГ}}/K_{\text{CCl}_4}$	$[\eta]_{\text{ЦГ}}/[\eta]_{\text{CCl}_4}$
Исходный полимер	1.56	3.75/4.42	0.36/0.27	–	–	0.85
1	1.19	3.24/3.15	0.48/0.22	5.0/5.7	0.88	1.03
3	1.26	2.86/3.51	0.57/0.31	9.0/9.6	0.94	0.82
4	1.10	3.50/4.20	0.39/0.29	15/20	0.75	0.83
5	1.65	3.06/3.74	0.53/0.29	12/15	0.80	0.82
6	0.40	2.25/3.32	0.53/0.29	7.9/9.0	0.87	0.68
7	0.04	0.49/0.56	0.17/0.28	2.7/3.5	0.77	0.88

Примечание. Фракции пронумерованы по порядку их выделения. Массовая доля фракции 4 была максимальной и составила 55.2%. Фракция 2 оказалась нерастворимой не только в использованных, но и в целом ряде других органических растворителей. В числителе – данные для циклогексана, в знаменателе – для  $\text{CCl}_4$ .

кость раствора и растворителя, соответственно) от концентрации растворов в  $\text{CCl}_4$ . Полученные экстраполяцией этих зависимостей к нулевой концентрации величины  $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta - \eta_0)/\eta_0 c$  представлены в табл. 1. Там же даны значения  $[\eta]$  в циклогексане и ММ исследованных фракций ПТМГП.

Количественное соотношение *цис*- и *транс*-структур двойных связей C=C в полимере определяли методом спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  растворов ПТМГП в  $\text{CDCl}_3$  на приборе MSh-300 ("Bruker") 75.47 МГц, как это описано в работе [9].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гидродинамические исследования свойств фракций ПТМГП в циклогексане [11] показали, что они обладают очень близкими величинами характеристической вязкости  $[\eta]$  и ММ (табл. 1), коэффициентами поступательной диффузии и седиментации, что свидетельствует о близости размеров их молекулярных клубков и сходстве гидродинамического поведения фракций ПТМГП в растворах. В то же время при исследовании равновесного электрооптического эффекта Керра в растворах тех же фракций ПТМГП было установлено, что фракции с очень близкими значениями ММ характеризуются значительно отличающимися по абсолютной величине удельными постоянными Керра  $K$  (табл. 1, фракции 1–5). При этом обнаруженное различие в равновесных электрооптических свойствах фракций сохраняется при смене растворителя с циклогексана на  $\text{CCl}_4$ , в котором гидродинамические размеры макромолекул меняются, если судить по изменению величины характеристической вязкости (табл. 1). Это означает, что зависимость электрооптических свойств от номера фракции ПТМГП не может быть связана ни с влиянием объемных эффектов, которые различны в двух отличающихся по термодинамическому качеству растворителях [10], ни с зависимостью от ММ, поскольку для всех исследованных фракций ММ относятся к гауссовой области длины цепей, где не должно, согласно современным теоретическим представлениям [10], наблюдаться молекулярно-массовой зависимости удельной постоянной Керра.

Кроме того, сравнение экспериментально полученных величин  $K$  для фракций ПТМГП (табл. 1) с соответствующей характеристикой для исходного мономера ( $1.4 \times 10^{-12} \text{ см}^5/\text{г}$  (300 В) $^2$ ) показало, что электрооптические постоянные для фракций полимера более, чем на два порядка превосходят это значение, свидетельствуя о значительно более крупномасштабной природе наблюданного

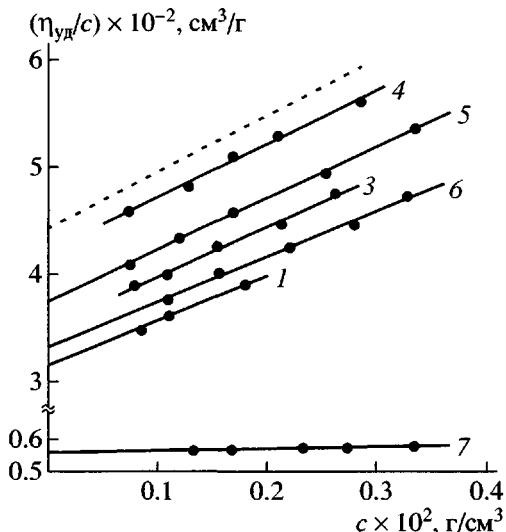


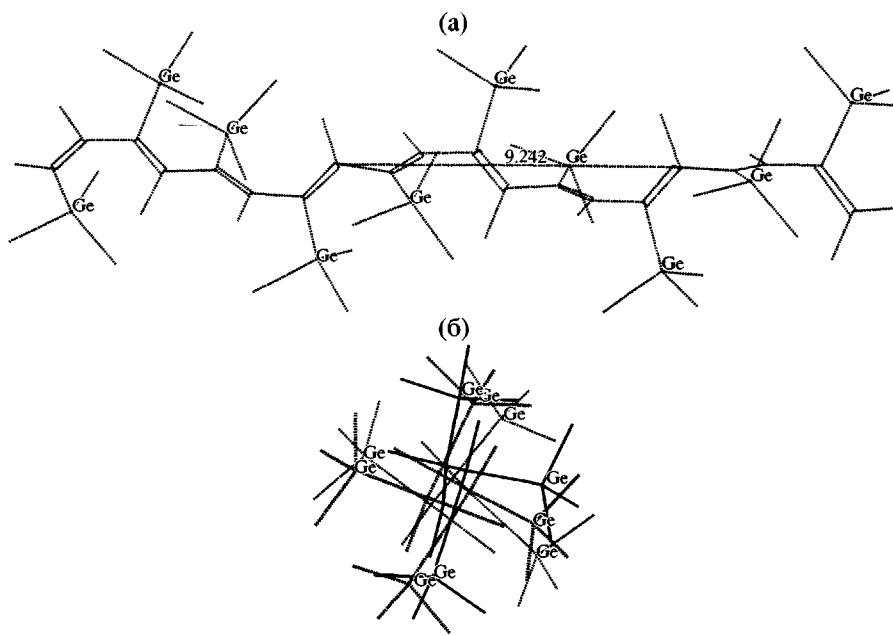
Рис. 3. Концентрационные зависимости величины вязкости  $\eta_{уд}/c$  для нефракционированного образца (штриховая прямая) и фракций ПТМГП в  $\text{CCl}_4$ . Цифры у прямых соответствуют номерам фракций в табл. 1.

эффекта в растворах ПТМГП, чем в растворах обычных гибкоцепных полимеров, где как правило не наблюдается больших отличий в величинах постоянных Керра мономера и полимера [10].

Поскольку отмеченные особенности поведения цепей ПТМГП в импульсном электрическом поле могли быть связаны с их дополнительным стереорегулярным упорядочением, требовался подробный анализ конформационных особенностей этого *транс*-стереорегулярного полимера.

Теоретический анализ оптимальной конформации полимерной цепи ПТМГП, а также теоретическая оценка анизотропии оптической поляризуемости и полярности ее фрагментов были проведены квантово-химическим полуэмпирическим методом PM-3 [12], хорошо зарекомендовавшим себя при анализе поляризуемостей длинных полиацетиленовых фрагментов [13].

Полная оптимизация методом PM-3 всех геометрических параметров (длины связей, валентных и торсионных углов) модели декамерного фрагмента *транс*-цепи ПТМГП показала, что вследствие сильных стерических взаимодействий объемных боковых радикалов для полностью *транс*-цепи ПТМГП наиболее энергетически выгодными являются  $4_1$ -спиральные конформации, когда четыре мономерных звена полимера образуют один полный виток спирали (рис. 4). Как видно из рис. 4б, проекция декамерного фрагмента полностью *транс*-цепи ПТМГП на плоскость,



**Рис. 4.** Оптимизированная методом РМ-3 конформация  $4_1$ -спирали декамерного фрагмента полностью *транс*-цепи ПТМГП: а – вид сбоку, б – вид вдоль оси спирали. Приблизительное значение длины проекции витка спирали на направление роста цепи составляет 9.24 Å. Атомы водорода метильных групп не показаны.

перпендикулярную оси спирали, практически центросимметрична, что приводит к практически полной компенсации дипольных моментов отдельных связей в этой плоскости. В то же время рассматриваемый фрагмент ПТМГП нецентросимметричен вдоль оси спирали (рис. 4а), поэтому при реализации спиральной конформации *транс*-

цепи ПТМГП все образующие ее химические связи вносят вклад в продольную составляющую дипольного момента спирального участка цепи в направлении ее роста. Результаты теоретического расчета анизотропии оптической поляризуемости и полярности спиральных участков цепи ПТМГП различной длины представлены в табл. 2.

**Таблица 2.** Рассчитанные методом РМ-3 компоненты дипольного момента  $\mu$  ( $\text{Д}$ ) и тензора линейной поляризуемости  $\alpha$  ( $\text{\AA}^3$ ) для *транс-n*-мера ПТМГП  $\text{H}-[-\text{C}(\text{Ge}(\text{CH}_3)_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-]_n-\text{H}$

$n$	$\mu_x$	$\mu_y$	$\mu_z$	$ \mu $	$\beta$ , град	$\alpha_{xx}$	$\alpha_{yy}$	$\alpha_{zz}$	$\Delta\alpha$
1	0.039	-0.273	0	0.276	81.9	12.763	10.124	8.677	3.363
2	0.485	-0.118	-0.316	0.591	34.9	23.782	19.779	19.343	4.221
3	0.886	0.045	0.357	0.957	22.2	36.525	29.650	28.579	7.411
4	1.185	0.052	-0.285	1.220	13.8	48.436	40.628	38.206	9.019
5	1.519	0.139	0.168	1.535	8.3	60.831	51.653	47.171	11.419
6	1.888	-0.017	-0.110	1.891	3.2	75.668	58.554	58.452	17.165
7	2.291	0.164	0.096	2.299	4.8	90.957	68.998	65.814	23.551
8	2.684	0.082	-0.021	2.686	2.2	105.859	77.908	75.574	29.118
9	3.043	0.088	0.081	3.046	2.5	119.923	88.324	84.158	33.682
10	3.397	-0.040	-0.261	3.407	4.4	135.447	94.609	96.022	40.132

Примечание.  $|\mu| = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2}$ ,  $\Delta\alpha = \alpha_{xx} - (\alpha_{yy} + \alpha_{zz})/2$ ,  $\beta = \arccos(|\mu_x|/|\mu|)$ . Ось  $x$  соответствует направлению продольной оси спирали (при  $n > 4$ ). Все представленные в таблице данные относятся к  $n$ -мерным фрагментам цепи целиком.

Как следует из этих оценок, полярность и оптическая анизотропия спиральных участков цепи ПТМГП возрастают с увеличением их длины. Это обстоятельство позволяет рассматривать полярные спиральные участки цепи ПТМГП в качестве кинетических единиц цепи полимера, поскольку именно они будут испытывать ориентирующее действие электрического поля в отличие от нерегулярных (не спиральных) и практически неполярных ее участков.

Величину удельной постоянной Керра  $K$  с привлечением теоретических оценок величин  $\mu$  и  $\Delta a$  для спиральных фрагментов цепи ПТМГП различной длины, принимаемых в качестве кинетических единиц, рассчитывали по формуле (2) в предположении применимости модельных представлений теории Ланжевена-Борна, основанных на принципе независимой ориентации в электрическом поле и об аксиальной симметрии тензора оптических и диэлектрических свойств рассматриваемых кинетических единиц цепи [10]

$$K = \frac{2\pi N_A (n_0 + 2)^2 (\varepsilon_0 + 2)^2 \rho_0}{1215 k T n_0 M} \Delta a \times \\ \times \left[ 2\Delta a + \frac{\mu^2}{kT} (3 \cos^2 \beta - 1) \right] \quad (2)$$

Здесь  $k$  – постоянная Больцмана,  $N_A$  – число Авогадро,  $T$  – абсолютная температура,  $M$  – молекулярная масса спирального фрагмента цепи,  $\Delta a$  и  $\mu$  – величина его анизотропии оптической поляризуемости и постоянного дипольного момента,  $\beta$  – угол между направлением дипольного момента и осью наибольшей оптической поляризуемости,  $n_0$ ,  $\varepsilon_0$ ,  $\rho_0$  – показатель преломления, диэлектрическая проницаемость и плотность используемого растворителя.

Рисунок 5 демонстрирует зависимость расчетной величины удельной постоянной Керра  $K$  от числа  $n$  мономерных единиц *транс*-цепи ПТМГП, входящих в состав кинетической единицы цепи этого полимера, которая может независимо ориентироваться под действием электрического поля. Величину  $K$  рассчитывали по формуле (2) с учетом изменения  $M$ ,  $\mu$ ,  $\Delta a$  и  $\beta$  (табл. 2) при увеличении числа мономерных единиц  $n$  в спиральном фрагменте цепи ПТМГП. Полученные теоретически для  $n \leq 10$  значения  $\mu$  и  $\Delta a$  были аппроксимированы с хорошей точностью линейными зависимостями  $\mu = -0.297 + 0.371n$  и  $\Delta a = -14.019 + 5.351n$  на область  $n > 10$ . Как следует из сопоставления экспериментальных значений  $K$  фракций ПТМГП в  $CCl_4$  и циклогексане (табл. 1) с расчетными значениями  $K$  в этих растворителях

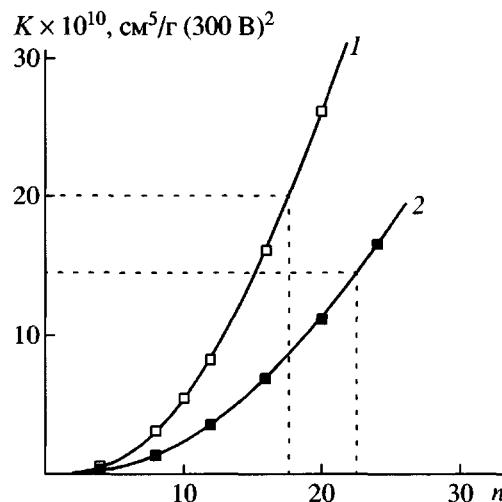


Рис. 5. Зависимость расчетной величины удельной постоянной Керра  $K$  от числа мономерных звеньев  $n$  полностью *транс*-цепи ПТМГП, входящих в кинетическую единицу цепи полимера, независимо ориентирующейся в растворе под действием электрического поля: 1 – в  $CCl_4$ , 2 – в циклогексане.

(рис. 5), наибольшие из экспериментальных значений  $K$  (фракция 4 в табл. 1) могут соответствовать цепям, где  $20 \pm 3$  мономерных звена образуют бездефектный участок полностью *транс*-цепи ПТМГП. Уменьшение величины  $K$  для других фракций ПТМГП может быть связано как с наличием отдельных *цик*-включений в *транс*-полимерную цепь, так и с другого рода структурными дефектами, обусловленными особенностями механизма катализитического синтеза.

В табл. 3 приведены результаты теоретического рассмотрения влияния на полярность и анизотропию оптической поляризуемости нарушений *транс*-последовательности ПТМГП отдельными *цик*-включениями связей  $C=C$  в различных положениях в декамерный спиральный фрагмент или дефектами включений мономерных звеньев типа “голова к голове” или “хвост к хвосту”. Видно, что любое нарушение *транс*-последовательности включений двойных связей  $C=C$  в структуре ПТМГП ведет к снижению полярности спиральных фрагментов его цепи и, как следствие, может быть ответственно за уменьшение величины удельной постоянной Керра фракций этого полимера в растворах. В наибольшей степени полярность декамерного фрагмента цепи ПТМГП изменяется при наличии дефектов типа включений “голова к голове” или “хвост к хвосту”. При этом возможно полное исключение ориентационной (связанной с наличием постоянного диполя у фрагментов цепи) составляющей постоянной

**Таблица 3.** Рассчитанные методом РМ-3 компоненты дипольного момента  $\mu$  (Д) и тензора линейной поляризуемости  $\alpha$  ( $\text{\AA}^3$ ), а также теплоты образования  $\Delta H$  (кДж/моль) для декамера ПТМГП  $\text{H}-[-\text{C}(\text{Ge}(\text{CH}_3)_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-]_{10}-\text{H}$  с разным количеством (1, 2 или 10) и положением *цис*-(*C*) или других возможных дефектов в *транс*-(*T*) цепи

Фрагмент	$\mu_x$	$\mu_y$	$\mu_z$	$ \mu $	$\beta$ , град	$\alpha_{xx}$	$\alpha_{yy}$	$\alpha_{zz}$	$\Delta\alpha$	$\Delta H$
<i>T</i> 10 (4 <sub>1</sub> -спираль, из табл. 1)	3.397	-0.040	-0.261	3.407	4.4	135.447	94.609	96.022	40.132	-604.2
<i>C</i> 10 (3 <sub>1</sub> -спираль)	3.569	-0.149	0.372	3.592	6.5	135.101	97.656	98.163	37.192	-494.5
<i>T</i> 4- <i>C</i> 1- <i>T</i> 5	2.640	-0.787	0.248	2.766	17.4	127.729	103.581	93.361	29.258	-567.3
<i>T</i> 3- <i>C</i> 1- <i>T</i> 1- <i>C</i> 1- <i>T</i> 4	2.563	-0.212	-0.649	2.652	14.9	119.448	111.346	94.310	16.620	-516.7
<i>T</i> 3- <i>C</i> 1- <i>T</i> 2- <i>C</i> 1- <i>T</i> 3	2.290	-0.294	0.309	2.329	10.5	118.159	106.859	99.124	15.168	-522.9
<i>T</i> 3- <i>C</i> 1- <i>T</i> 3- <i>C</i> 1- <i>T</i> 2	2.281	-0.903	-0.632	2.534	25.8	122.056	110.133	92.547	20.716	-527.5
<i>T</i> 2- <i>C</i> 1- <i>T</i> 4- <i>C</i> 1- <i>T</i> 2	2.152	-1.146	0.415	2.473	29.5	126.620	102.788	96.576	26.938	-530.1
<i>T</i> 5- <i>S</i> 7 “голова” к “голове”	-0.009	0.594	-0.162	0.616	89.2	136.100	97.020	94.228	40.476	-594.1
<i>S</i> 7- <i>T</i> 5 “хвост” к “хвосту”	0	0	0	0	-	137.210	100.920	92.552	40.474	-523.4

Примечание.  $|\mu| = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2}$ ,  $\Delta\alpha = \alpha_{xx} - (\alpha_{yy} + \alpha_{zz})/2$ ,  $\beta = \arccos(|\mu_x|/|\mu|)$ . Ось *x* соответствует продольной (наиболее длинной) оси. Все представленные в таблице данные относятся к *n*-мерным фрагментам целиком. “Голова” – соответствует атому  $-\text{C}(\text{Ge}(\text{CH}_3)_3)$ , “хвост” – атому  $=\text{C}(\text{CH}_3)$ .

Керра (формула (2)), что должно приводить к резкому (на порядок и более) уменьшению ее абсолютной величины при наличии в реальной цепи такого рода дефектов. Но поскольку экспериментальные значения *K* фракций ПТМГП изменяются не более, чем в 5 раз, следует признать невысокой вероятность образования дефектов типа включений мономеров “голова к голове” или “хвост к хвосту” при синтезе ПТМГП.

Все сказанное выше означает, что фракционирование ПТМГП в системе  $\text{CCl}_4-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  проходит не только по ММ, но и по другим различиям в структуре молекул ПТМГП. Во-первых, по различиям в длине стереоблоков, во-вторых, в регулярности распределения дефектов (например, *цис*-включений двойных связей  $\text{C}=\text{C}$ ), способствующих образованию нерегулярных участков цепи, и, в-третьих, в соотношении длины спиральных и неспиральных (нерегулярных) участков. Очевидно, что все перечисленные различия связаны со степенью стереорегулярности структуры молекул ПТМГП. Наиболее вероятной причиной зависимости *K* от вариаций в микроструктуре этих полимеров может быть различие в длине регулярных стереоблоков, поскольку чем более длинная регулярная последовательность формирует спиральный участок цепи ПТМГП, тем больше ее дипольный вклад в ориентационную составляющую измеряемой величины электрооптическо-

го эффекта. Нерегулярные участки при любом соотношении *цис*- и *транс*-включений двойных связей  $\text{C}=\text{C}$  будут вносить примерно одинаковый статистический вклад в величину *K*.

В заключение следует отметить, что в настоящее время ведется работа по поиску возможных условий кристаллизации фракций ПТМГП с целью подтверждения сделанных в настоящей работе выводов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schröder E., Muller G., Arndt K.-F. Polymer Characterization. Berlin: Akademie-Verlag, 1989.
2. Кригбаум В.Р. Новейшие методы исследования полимеров / Под ред. Ки Б.М. : Мир, 1966.
3. Штениникова И.Н., Колбина Г.Ф., Корнеева Е.В., Хотимский В.С., Литвинова Е.Г. // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. № 8. С. 1350.
4. Shtennikova I.N., Kolbina G.F., Yakimansky A.V., Plate N.A., Khotimsky V.S., Litvinova E.G. // Eur. Polym. J. 1999. V. 35. P. 2073.
5. Рюмцев Е.И., Евлампиева Н.П., Штениникова И.Н., Хотимский В.С., Литвинова Е.Г., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 7 С. 1169.

6. Stereoregular Polymers and Stereospecific Polymerizations / Ed. by Natta G., Danusso F. Oxford: Pergamon Press, 1967.
7. Бирштейн Т.М., Птицин О.Б. Конформации макромолекул. М.: Наука, 1964.
8. Stereochemistry of Macromolecules / Ed. by Ketley A.D. New York: Marcel Dekker, 1968.
9. Хотимский В.С., Чиркова М.В., Литвинова Е.Г., Антипов Е.М., Ребров А.И. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 6. С. 949.
10. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
11. Павлов Г.М., Евлампиева Н.П., Михайлова Н.А., Корнеева Е.В., Рюмцев Е.И., Хотимский В.С., Литвинова Е.Г., Чиркова М.В. // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 73. № 2. С. 281.
12. Stewart J.J.P. // J. Comput. Chem. 1989. V. 10. P. 209.
13. Kurtz H.A. // Int. J. Quant. Chem. Quant. Chem. Symp. 1990. V. 24. P. 791.

## Electrooptical Properties of Poly[1-(trimethylgermyl)-1-propyne] in Solutions

N. P. Evlampieva\*, A. V. Yakimanskii\*\*, M. I. Chirkova\*\*\*,  
E. G. Litvinova\*\*\*, V. S. Khotimskii\*\*\*, and E. I. Ryumtsev\*

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

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

\*\*\*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia

**Abstract**—A sample of disubstituted poly(acetylene), poly[1-(trimethylgermyl)-1-propyne], containing, on average, 90% *trans* double C=C bonds was fractionated, and birefringence induced by pulsed electric field (the Kerr effect) in the dilute solutions of the as-obtained fractions was studied. It was discovered that, in the Gaussian region, the fractions with similar molecular masses have different electrooptical properties. The *trans* chain of the polymer was analyzed by the quantum-chemical semiempirical PM-3 method, and the helix of the 4<sub>1</sub> type was found to be the most optimum conformation. The presence of more polar (compared to irregular fragments) and optically anisotropic *trans* helical fragments with various lengths in the polymer macromolecular chains (stereoblocks) is responsible for different electrooptical behavior of the studied fractions.