

УДК 541.64:535.5:532.7

## ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКИЛЕНАРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИЭФИРА В РАСТВОРАХ<sup>1</sup>

© 2002 г. С. В. Бушин\*, Э. П. Астапенко\*, Л. Н. Андреева\*,  
Е. В. Беляева\*, И. В. Ксенофонтов\*\*, В. О. Куракина\*\*,  
Н. В. Гирбасова\*\*\*, А. Ю. Билибин\*\*\*, Н. В. Цветков\*\*

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

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

*\*\*\*Санкт-Петербургский государственный университет. Химический факультет  
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 1*

Поступила в редакцию 24.04.2001 г.  
Принята в печать 14.08.2001 г.

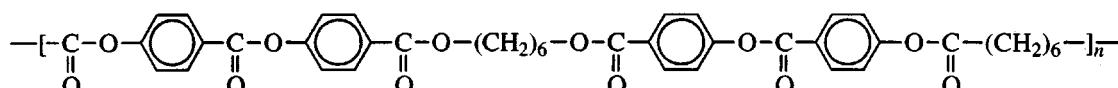
Методами молекулярной гидродинамики, оптики и электрооптики выполнены комплексные исследования полигексаметилен-субероил-бис-[4-окси(4-оксибензоат)бензоата] и его низкомолекулярных структурных аналогов в разбавленных растворах. Измерены характеристическая вязкость  $[\eta]$  и коэффициенты поступательной диффузии  $D$  для фракций полимера в тетрахлорэтане. ММ фракции  $M_{\eta D}$  ( $3.2$ – $26.5$ )  $\times 10^3$  найдены из  $[\eta]$  и  $D$  с использованием гидродинамического инварианта  $A_0 = 3 \times 10^{-10}$  моль $^{-1}$ . Гидродинамическое поведение молекул полимера описывается моделью протекающего червеобразного клубка; длина сегмента Кунда  $A = 31 \times 10^{-8}$  см. Установлено различие конформационных свойств молекул изученного полимера и поли-дека-метилен-терфталоил-ди- $n$ -оксибензоата, имеющих сходную структуру молекул: при увеличении длины жесткого фрагмента заторможенность вращений вокруг метиленовых связей спейсера возрастает. Полученное по результатам динамооптических и гидродинамических исследований значение разности поляризуемостей мономерного звена  $a_{||} - a_{\perp}$  согласуется с величиной, вычисленной с использованием принципа аддитивности оптической анизотропии. Обнаружено совпадение равновесных значений электрического двулучепреломления растворов изученного полимера и его низкомолекулярного структурного аналога, состоящего из одного мезогенного ядра. Проанализировано влияние дипольно-конформационной структуры изученных мезогенных соединений на электрооптические характеристики их разбавленных растворов.

### ВВЕДЕНИЕ

Исследования молекулярных характеристик мезогенных алкиленароматических полимеров в которых варьировали строение и длину как жестких ариленовых, так и разделяющих их гибких фрагментов, проводили ранее в ряде работ [1–12]. В работе [2] для поли- $n$ -метилен-терфталоил-ди- $n$ -оксибензоата установлено незначительное влияние длины алифатического спейсера, содер-

жащего от 4 до 10 метиленовых групп, на молекулярные характеристики полимера с мезогенным участком, имеющим три фенильных цикла и чередующиеся сложноэфирные группы.

В настоящей работе представлены результаты исследования образца и фракций термотропномезогенного линейного ароматического полимера – полигексаметилен-субероил-бис-[4-окси(4-оксибензоат)бензоата] (АПЭ-1)



<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33424) и Федеральной целевой программы "Интеграция" (проект А0147).

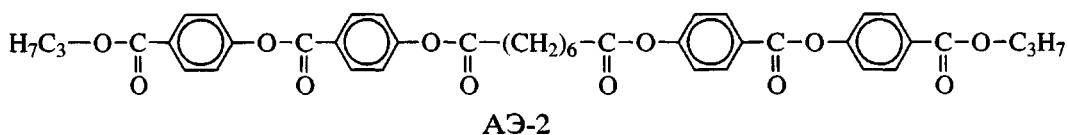
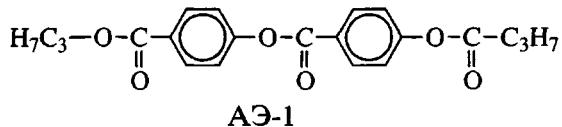
E-mail: bushin@imc.macro.ru (Бушин Станислав Васильевич).

методами молекулярной гидродинамики (вискозиметрия, поступательная диффузия, скоростная седиментация), а также динамического и электрического двойного лучепреломления. В этом полимере гибкими алифатическими участками разделены более короткие, чем у исследованных ранее полимеров сходной структуры [2], *пара*-ароматические жесткие фрагменты.

Существенно также, что в мезогенном фрагменте АПЭ-1 три сложноэфирные группы ОСО включены таким образом, что продольные ком-

поненты диполей сложноэфирных групп ОСО складываются, тогда как у ранее исследованного полимера сходной структуры поли-декаметилен-терефталоил-ди-*n*-оксибензоата [2] продольные компоненты диполей этих групп в мезогенном участке наоборот скомпенсированы.

Методами молекулярной электрооптики нами также выполнены исследования двух низкомолекулярных структурных аналогов АПЭ-1 мономера (АЭ-1) и димера (АЭ-2).



Синтез полимера описан в работе [13].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фракции АПЭ-1 получали методом дробного осаждения этиловым спиртом из тетрахлорэтана. На рис. 1 представлена интегральная кривая ММР исходного образца, построенная по результатам фракционирования. Характеристическую вязкость фракций  $[\eta]$ , коэффициенты поступательной диффузии  $D$  и ДЛП в потоке измеряли в тетрахлорэтане (ТХЭ) с плотностью  $\rho_0 = 1.578 \text{ г}/\text{см}^3$ ,

вязкостью  $\eta_0 = 1.456 \times 10^{-2} \text{ П}$  и показателем преломления  $n_s = 1.497$  при  $24^\circ\text{C}$ .

Характеристическую вязкость  $[\eta]$  измеряли стандартным методом в капиллярном вискозиметре Оствальда со временем истечения растворителя 90 с при  $21^\circ\text{C}$ .

Коэффициенты поступательной диффузии  $D$  определяли на поляризационном диффузометре [1] в растворах концентрации  $c$ , не превышающей  $0.1 \times 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$ , с применением стеклянной кюветы длиной 3 см по ходу луча. Обработку диффузионных кривых проводили методом площадей и максимальных ординат [1]. Среднее значение инкремента показателя преломления  $dn/dc$  полимера в ТХЭ, найденного по площадям под интерференционными кривыми, составляет 0.068. Коэффициенты диффузии рассчитывали из наклонов прямолинейных зависимостей дисперсии диффузионных кривых  $\langle \Delta^2 \rangle$  от времени  $t$  по формуле  $D = \langle \Delta^2 \rangle / 2t$ .

Измеренные величины  $[\eta]$  и  $D$  приведены в табл. 1.

Динамическое ДЛП в потоке изучали в динамооптиметре с внутренним ротором диаметром 3 и высотой 3.21 см. Зазор между статором и ротором составлял 0.022 см. Использовали фотоэлектрическую схему регистрации с модуляцией эллиптичности поляризации света для повышения чувствительности [1] и Не-Не-лазером в качестве светового источника (длина волны  $\lambda = 6328 \times 10^{-8} \text{ см}$ ). Эллип-

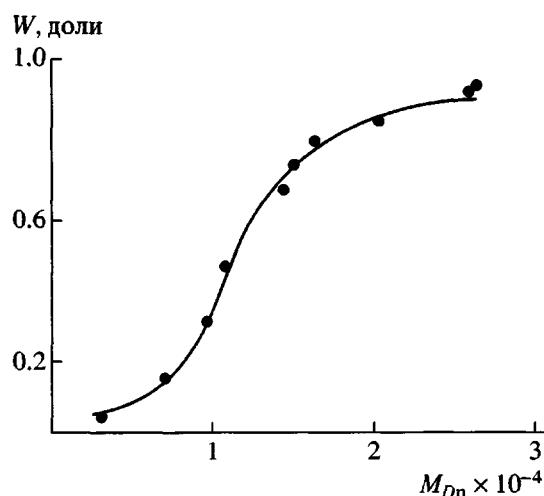


Рис. 1. Интегральная кривая ММР нефракционированного образца АПЭ-1 по результатам фракционирования.

тический поворотный компенсатор имел относительную разность хода  $\Delta\lambda/\lambda = 0.0366$ . Измерения ДЛП производили при 21°C, для чего применяли принудительное водяное термостатирование прибора. Растворителем при исследовании ДЛП кроме ТХЭ служила дихлоруксусная кислота (ДХУК) (плотность  $\rho_0 = 1.564 \text{ г/см}^3$ , вязкость  $\eta_0 = 6.78 \times 10^{-2} \text{ П}$  и показатель преломления  $n_s = 1.457$  при 21°C).

Электрическое двойное лучепреломление (ЭДЛ) изучали в прямоугольно-импульсных и синусоидально-импульсных электрических полях по методике, подробно описанной в работах [14, 15]. Измерения проводили в стеклянной ячейке Керра с титановыми электродами длиной 3 см по ходу светового луча и зазором 0.03 см между ними. Использовали компенсационную методику с фотоэлектрической схемой регистрации и модуляцией эллиптичности поляризации света для повышения чувствительности. Эллиптический поворотный компенсатор имел разность хода  $\Delta\lambda/\lambda = 0.01$ . В качестве светового источника использовали Не-Не-лазер. Исследование ЭДЛ полимера и его низкомолекулярных структурных аналогов проводили в диоксане. Ввиду ограниченной растворимости АПЭ-1 в диоксане при комнатной температуре ЭДЛ в его растворах измеряли при 60°C, для чего ячейку Керра помещали в воздушный термостат.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Гидродинамика

ММ фракций АПЭ-1 определяли из  $[\eta]$  и  $D$  с использованием инварианта Цветкова-Кленина  $A_0$  [16]. ММ рассчитывали по формуле [10]

$$M_{\eta D} = K([\eta]/D)^x = 0.283 \times ([\eta]/D)^{0.80} \quad (1)$$

В соотношении (1) величина  $[\eta]$  приведена в дл/г. Показатель степени  $x$  и предэкспоненциальный множитель  $K$  уравнения (1) вычисляли согласно соотношениям, предложенным ранее [17],  $x = (3 - \gamma)/(1 + \gamma)$  и  $K = (A_0 T / \eta_0)^3 K_{\eta D}^{-4/(1+\gamma)}$ , в которых использованы параметры  $\gamma$  и  $K_{\eta D}$  экспериментальной зависимости (рис. 2).

$$[\eta] = K_{\eta D} D^{-\gamma} = 3.5 \times 10^{-7} D^{-1.22} \quad (2)$$

( $[\eta]$  – в дл/г).

Показатель степени  $\gamma = 1.22$  зависимости (2) не сильно отличается от единицы и указывает на небольшое отклонение от 0.5 величин  $a$  и  $b$  в уравнениях Марка-Куна-Хаувинка  $[\eta] = K_{\eta} M^a$  и  $D = K_D M^b$  для характеристической вязкости  $[\eta]$  и

Таблица 1. Молекулярные характеристики фракций АПЭ-1 в тетрахлорэтане

Фракция, №	$[\eta]$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$D \times 10^7$ , $\text{см}^2/\text{с}$	$M_{\eta D} \times 10^{-3}$
1	40	2.4	26.5
2	39	2.4	26.0
3	36	3.0	20.4
4	33	3.6	16.5
5	26	3.1	15.3
6	30	3.8	14.6
7	24	4.5	10.7
8	22	4.0	10.9
9	22	4.6	9.8
10	16	5.1	7.0
11	9	7.5	3.2

коэффициента поступательной диффузии  $D$  соответственно. Это обстоятельство, а также малые значения  $[\eta]$  и повышенные  $D$ , свидетельствуют о небольших ММ фракций и поведении молекулы, как свернутой цепи с незначительным протеканием. Поэтому при расчете ММ по формуле (1) использована величина гидродинамической постоянной  $A_0 = 3 \times 10^{-10} \text{ эрг/К}$  [16]. Величины ММ приведены в табл. 1.

На рис. 3 представлены зависимости  $[\eta] M_L$  (1) и  $\eta_0 D$  (3) от длины цепи  $L = M_{\eta D}/M_L$  в логарифмическом масштабе.

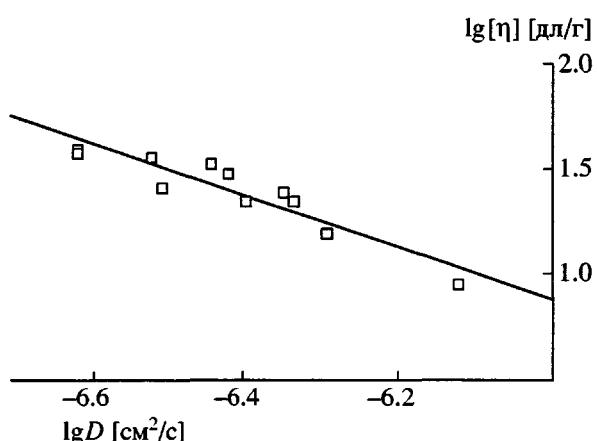


Рис. 2. Зависимость  $\lg [\eta]$  от  $\lg D$  для фракций АПЭ-1 в ТХЭ.

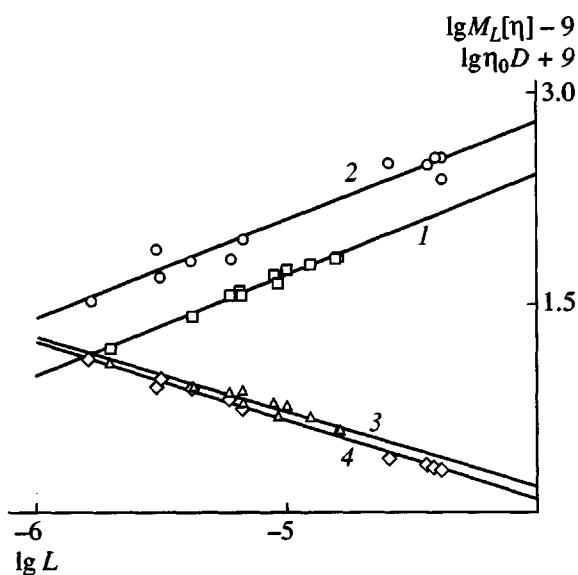


Рис. 3. Зависимости  $\lg(M_L[\eta])$  (1, 2) и  $\lg(\eta_0 D)$  (3, 4) от  $\lg L$  для АПЭ-1 в ТХЭ (1, 3) и АПЭ-2 в ДХУК (2, 4) [2].

ческих координатах ( $M_L = M_0/\lambda$ , где  $M_0 = 368$  — ММ повторяющегося звена полимера,  $\lambda = 22 \times 10^{-8}$  см — длина проекции повторяющегося звена вдоль направления вытянутой цепи, рассчитанная согласно структуре последней (рис. 4);  $\eta_0$  — вязкость растворителя. Зависимости аппроксимированы прямыми

линиями. Уравнения Марка–Куна–Хаувинка соответствуют этим прямым:

$$[\eta] = 7.18 \times 10^{-4} M^{0.62} \quad (3a)$$

$$D = 6.23 \times 10^{-5} M^{-0.54} \quad (3b)$$

Экспериментальные зависимости 1 и 3 на рис. 3 сравниваются с соответствующими зависимостями 2 и 4 для ароматического полиэфира АПЭ-2 подобной структуры (рис. 4), изученного ранее [2]. Прямая 2 лежит выше, а прямая 4 — ниже соответствующих прямых 1 и 3, указывая на меньшие размеры макромолекул АПЭ-1 по сравнению с размерами молекул АПЭ-2 при одной и той же длине  $L$  цепи и, следовательно, на меньшую равновесную жесткость молекул АПЭ-1.

Оценку равновесной жесткости проводили на основе теории гидродинамических свойств червеобразной цепи с протеканием без объемных эффектов [1, 18–20]. На рис. 5 даны экспериментальные зависимости  $\eta_0 DM/RT \times 10^{17}$  (1) и  $(M^2/[\eta])^{1/3}$  (2) от  $M^{1/2}$ , которые аппроксимируются прямыми в соответствии с уравнениями

$$\eta_0 DM/RT = (P \times N_A)^{-1} (M_L/A)^{1/2} M^{1/2} + (M_L/3\pi N_A)(\ln(A/d) - 1.056) \quad (4)$$

$$(M^2/[\eta])^{1/3} = \Phi^{-1/3} \times \times \{(M_L/A)^{1/2} M^{1/2} + M_L(P/3\pi)(\ln(A/d) - 0.75)\} \quad (5)$$

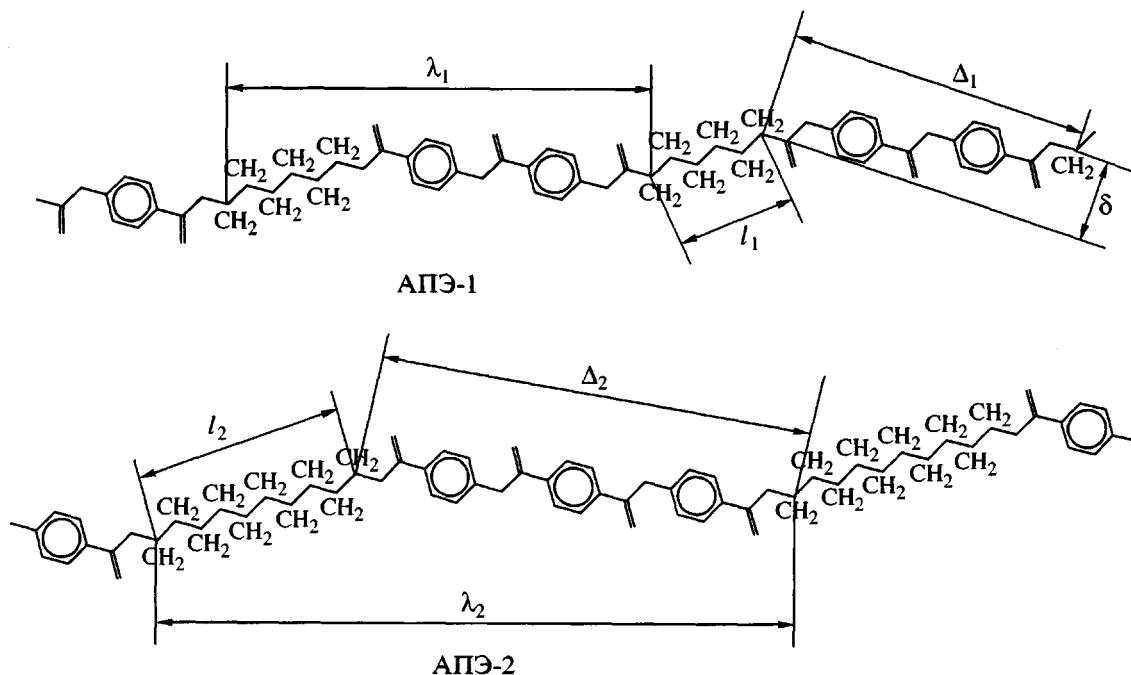


Рис. 4. Структуры повторяющихся единиц полимеров АПЭ-1 и АПЭ-2.

Здесь  $A$  – длина сегмента Куна,  $d$  – гидродинамический диаметр молекулярной цепи,  $\Phi$  – постоянная Флори (равная  $1.4 \times 10^{23}$  моль $^{-1}$  при принятом значении  $A_0$ ),  $P = 5.11$  [1, 18], величины  $N_A$ ,  $R$  и  $T$  имеют обычный смысл. Из наклонов прямых 1 и 2 на рис. 5 и отрезков, отсекаемых ими от оси ординат, находим соответственно длину сегмента Куна  $A = 31 \times 10^{-8}$  см и гидродинамический поперечник цепи  $d = 4 \times 10^{-8}$  см. Величина  $A$  для АПЭ-1 меньше длины сегмента Куна  $A = 50 \times 10^{-8}$  см, полученной для полимера АПЭ-2 [2], структура молекул которого отличается лишь большими длинами алифатического и *пара*-ароматического фрагментов (рис. 4).

Баланс гибкостей молекулярных цепей полимеров АПЭ-1 и АПЭ-2 может быть выражен в согласии с принципом аддитивности гибкостей [1] уравнением

$$\begin{aligned} \lambda/A = & 2.45 \times k_{al}/[\sigma^2 \cos(\theta/2)] + \\ & + [\cos(\theta/2) + (\delta/\Delta) \sin(\theta/2)]^2 / \{\sigma_1^2[(\delta/\Delta)^2 + \\ & + (1 + \cos\theta)/(1 - \cos\theta)]\} + \\ & + k_{est}/(\sigma_1^2 S_1) + k_{est}/(\sigma_1^2 S_2), \end{aligned} \quad (6)$$

где первое слагаемое правой части представляет гибкость алифатического фрагмента:  $k_{al}$  – число алифатических связей ( $k_{al} = 5$  для АПЭ-1 и  $k_{al} = 9$  для АПЭ-2),  $\sigma$  – фактор заторможенности вращений вокруг алифатических связей,  $\theta$  – тетраэдрический угол.

Второе слагаемое суммы в правой части уравнения (6) – гибкость молекулярной цепи, обеспечиваемая вращением вокруг сложноэфирных связей *пара*-ароматического фрагмента,  $\Delta$  – длина фрагмента вдоль *пара*-ароматической оси,  $\delta$  – суммарное смещение *пара*-ароматических связей вращения в направлении, перпендикулярном к *пара*-ароматической оси (рис. 4),  $\sigma_1$  – фактор заторможенности вращений вокруг сложноэфирных связей *пара*-ароматического фрагмента (равный 1.1 согласно работе [1]).

Два последних слагаемых суммы в правой части равенства представляют гибкости цепи, связанные с несовпадением валентных углов при кислороде и карбоксильном углероде сложноэфирной группы (параметр  $S_1 = 130$  [1]) (первое из двух слагаемых) и с нарушением компланарности связей сложноэфирной группы (параметр  $S_2 = 90$  [1]) (второе из двух слагаемых). Величина  $k_{est}$  – число сложноэфирных связей жесткого *пара*-ароматического фрагмента молекулярной цепи (равное 3 для АПЭ-1 и 4 для АПЭ-2).

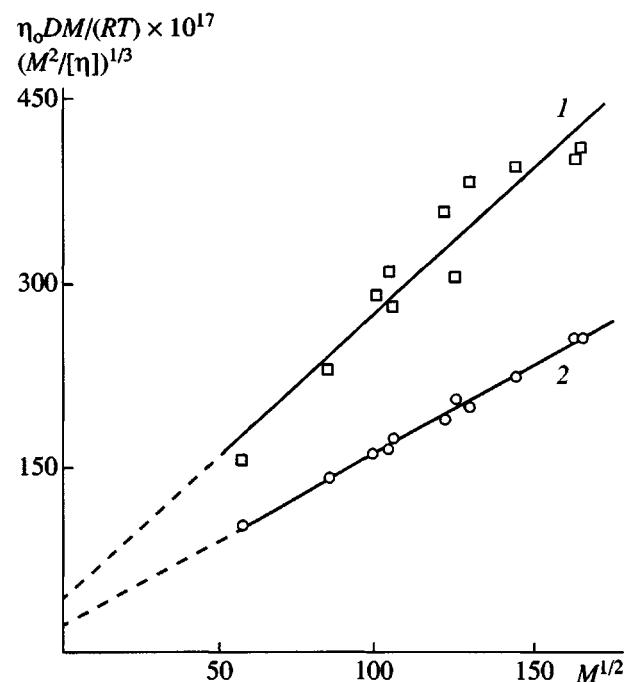


Рис. 5. Зависимости  $\eta_0 DM/(RT) \times 10^{17}$  (1) и  $(M^2/[\eta])^{1/3}$  (2) от  $M^{1/2}$  в ТХЭ для АПЭ-1.

Величины в левой части равенства (6):  $A$  – экспериментально найденная длина сегмента Куна полимера,  $\lambda$  – длина повторяющегося звена полимерной цепи.

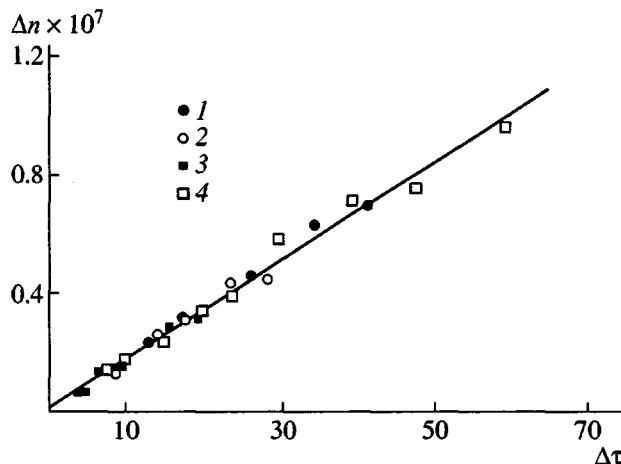
Длина жесткого (*пара*-ароматического)  $\Delta$  и гибкого (алифатического)  $l$  фрагментов составляет  $\Delta_1 = 16.1 \times 10^{-8}$  см и  $l_1 = 6.25 \times 10^{-8}$  см для АПЭ-1 и  $\Delta_2 = 22.8 \times 10^{-8}$  см и  $l_2 = 11.25 \times 10^{-8}$  см для АПЭ-2. Суммарные смещения *пара*-ароматических осей вращения в пределах жесткого фрагмента равны  $\delta_1 = 3.51 \times 10^{-8}$  см для полимера АПЭ-1 и  $\delta_2 = 4.71 \times 10^{-8}$  см для полимера АПЭ-2.

Решение уравнения (6) относительно параметра заторможенности вращений вокруг метиленовых связей гибких алифатических фрагментов дают величины  $\sigma = 2.3$  для полимера АПЭ-1 и  $\sigma = 3.4$  для полимера АПЭ-2.

Значение  $\sigma = 2.3$  типично для гибкоцепных полимеров, в то время как вторая величина  $\sigma = 3.4$  несколько выше и обычно соответствует стерическим ограничениям вращений вокруг связей в гибкой полимерной цепи.

В связи с полученными результатами можно отметить, что чередование в молекулярной цепи “коротких” (метиленовых) и “длинных” связей (вытянутые жесткие *пара*-ароматические фрагменты) приводит к дополнительному ограничению вращений вокруг “коротких” связей.

*Динамическое двойное  
лучепреломление в потоке*



**Рис. 6.** Зависимость двойного лучепреломления  $\Delta n$  от напряжения сдвига  $\Delta \tau$  для разбавленных растворов АПЭ-1 в ТХЭ при концентрации  $c \times 10^2 = 1.77$  (1), 1.27 (2), 0.81 (3) и в ДХУК при  $c \times 10^2 = 1.0$  г/см<sup>3</sup> (4).

Длина проекций фрагментов ( $x$  – гибкого и  $y$  – жесткого) и доля ( $x/\lambda$  и  $y/\lambda$ ), занимаемая ими вдоль направления вытянутой цепи, составляют  $x = 5.7 \times 10^{-8}$  см,  $y = 16.3 \times 10^{-8}$  см ( $\lambda = 22.0 \times 10^{-8}$  см – длина мономерного звена),  $x/\lambda = 0.26$ ,  $y/\lambda = 0.74$  для полимера АПЭ-1 и  $x = 10.8 \times 10^{-8}$  см,  $y = 23.1 \times 10^{-8}$  см ( $\lambda = 33.9 \times 10^{-8}$  см – длина мономерного звена),  $x/\lambda = 0.32$ ,  $y/\lambda = 0.68$  для полимера АПЭ-2.

Иными словами, доли, занимаемые жесткими и гибкими фрагментами вдоль вытянутой цепи, для АПЭ-1 и АПЭ-2 практически одинаковы.

Однако степень ограничения вращений определяется не только протяженностью гибкого (алифатического) и жесткого фрагментов вдоль вытянутой цепи. Необходимо учитывать также и то обстоятельство, что доля эффективного объема, занимаемого жесткими *пара*-ароматическими фрагментами, в реальной молекуле возрастает из-за свернутости алифатических участков вследствие их гибкости. Ограничения вращений вокруг “коротких” метиленовых связей в полимерах АПЭ-1 и АПЭ-2 могут оказаться сильнее при большей длине жестких (*пара*-ароматических) участков, что наблюдается для полимера АПЭ-2. Этими ограничениями (стериического характера), по-видимому, и можно объяснить повышенную величину фактора заторможенности вращений  $\sigma = 3.4$  вокруг метиленовых связей в гибких фрагментах полимера АПЭ-2.

Для исследованных растворов нефракционированного образца АПЭ-1 как в ТХЭ, так и в ДХУК наблюдаемое двойное лучепреломление  $\Delta n$  положительно по знаку и пропорционально напряжению сдвига  $\Delta \tau = g(\eta - \eta_0)$  ( $\eta$  и  $\eta_0$  – вязкость раствора и растворителя соответственно,  $g$  – градиент скорости потока). Величина оптического коэффициента сдвига  $\Delta n/\Delta \tau$  для исследованного образца остается неизменной при изменении концентрации полимера  $c$  (рис. 6). Отсутствие концентрационной зависимости свидетельствует о том, что вклад эффекта макроформы невелик [21]. Это обусловлено двумя обстоятельствами: во-первых, значение инкремента показателя преломления для исследованной системы невелико ( $dn/dc = 0.068$ ); во-вторых, исследованный образец характеризуется умеренной ММ: значению  $[\eta] = 0.31$  дл/г по уравнению (3а) соответствует  $M = 2 \times 10^4$ . При указанных параметрах величина эффекта макроформы [1, 19] для АПЭ-2 в ТХЭ равна  $0.4 \times 10^{-10}$ , т.е. соизмерима с погрешностью измерений. Следует также отметить совпадение значений  $\Delta n/\Delta \tau$  в ТХЭ и в ДХУК.

Макромолекулы исследованного образца АПЭ-1 содержат в своем составе порядка 40 сегментов Куна, поэтому для количественной оценки разности поляризуемостей статистического сегмента ( $\alpha_1 - \alpha_2$ ) можно воспользоваться соотношением Куна [1, 21], справедливым для полимерных цепей в гауссовой области

$$\Delta n/\Delta \tau = [4\pi(n^2 + 2)^2/45kTn](\alpha_1 - \alpha_2), \quad (7)$$

где  $n$  – показатель преломления растворителя,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура. Величины ( $\alpha_1 - \alpha_2$ ) для АПЭ-1, полученные по уравнению (7), в обоих растворителях практически совпадают и равны  $220 \times 10^{-25}$  (ТХЭ) и  $210 \times 10^{-25}$  см<sup>3</sup> (ДХУК). Значения разности поляризуемостей мономерного звена  $a_{\parallel} - a_{\perp}$  и анизотропии единицы длины цепи  $\beta_L$  для исследованного полимера вычислены с использованием значений  $S$  и  $A$ , которые получены из гидродинамических исследований в ТХЭ и соответственно равны:

$$a_{\parallel} - a_{\perp} = (\alpha_1 - \alpha_2)/S = 156 \times 10^{-25} \text{ см}^3$$

$$\beta_L = (\alpha_1 - \alpha_2)/A = 7.0 \times 10^{-17} \text{ см}^2$$

Таблица 2. Параметры равновесной жесткости и оптические характеристики для АПЭ-1, полиэтилена и *пара*-ароматического полиэфира

Формула звена полимера	Раство-	$A \times 10^{-8}$ , см	$S$	$\Delta n / \Delta t \times 10^{10}$ , $\text{см}^{-1} \text{с}^2$	$(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{25}$ , $\text{см}^3$	$\Delta a \times 10^{25}$ , $\text{см}^3$	$\beta_L \times 10^{17}$ , $\text{см}^2$
	ТХЭ	31	1.4	17.5	220	157	7.1
	ДХУК			16.9	210		
	Ксиол	21	8.3	3-6	50	7	2.8
	ДХУК	350	28	240	3000	107	8.6

Эти значения приведены в табл. 2. В этой же таблице указаны результаты гидродинамических и оптических исследований для ранее исследованных фенилзамещенного *пара*-ароматического полиэфира (*n*-АПЭ) и для полиэтилена [22]. Элементарный расчет показывает, что наличие фенильного заместителя при фениленовом цикле изменяет (уменьшает) оптическую анизотропию цепи и соответственно величины  $a_{||} - a_{\perp}$  и  $\beta_L \sim$  на 5–7% [1].

Поскольку для жесткого и гибкого фрагментов значения  $\beta_L$  известны, можно, используя принцип аддитивности оптической анизотропии [1], оценить величину  $a_{||} - a_{\perp}$  для АПЭ-1:

$$a_{||} - a_{\perp} = l_1 \beta_{L\text{ПЭ}} (3 \cos^2 \phi - 1)/2 + \Delta_1 \beta_{L\text{пара АПЭ}} (3 \cos^2 \phi - 1)/2 \quad (8)$$

Здесь  $l_1$  и  $\Delta_1$  – длина гибких и жестких участков,  $\phi$  и  $\varphi$  – углы между направлениями  $l_1$  и  $\Delta_1$  (рис. 4) относительно направления цепи, т.е.  $\lambda$ . Значения углов  $\phi$  и  $\varphi$  не более  $10^\circ$ – $12^\circ$ . Если принять  $\phi = \varphi = 10^\circ$ , для величины  $a_{||} - a_{\perp}$  получим значение, равное  $146.5 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ , что удовлетворительно согласуется с величиной анизотропии мономерного звена  $a_{||} - a_{\perp} = 156 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ , найденной экспериментально из динамооптических данных, дополненных результатами оценки параметра жесткости  $S$  (число мономерных звеньев в сегменте Куна) из гидродинамических исследований.

### Электрическое двойное лучепреломление

Для всех изученных полимерных растворов в синусоидально-импульсных электрических полях в диапазоне частот до  $10^6$  Гц не наблюдали дисперсию ЭДЛ, что указывает на мелкомасштабный механизм переориентации макромолекул в электрическом поле.

Результаты, полученные для изученных соединений в разбавленных растворах методом равновесного ЭДЛ, иллюстрирует рис. 7. Представленные здесь прямолинейные зависимости ЭДЛ  $\Delta n$  от квадрата напряженности прямоугольно-импульсного поля  $E^2$  для АЭ-1 указывают на выполнение закона Керра в области использованных значений  $E$  и концентраций растворов  $c$ . Из приведенного на рисунке построения можно определить удельную постоянную Керра  $K_c$  АЭ-1 по соотношению

$$K_c = \lim_{E \rightarrow 0} \frac{\Delta n}{c E^2} \quad (9)$$

Здесь  $\Delta n$  – избыточное (вносимое мономером) концентрации  $c$  ЭДЛ.

Полученные значения  $K_c$  не проявляли монотонной концентрационной зависимости, поэтому

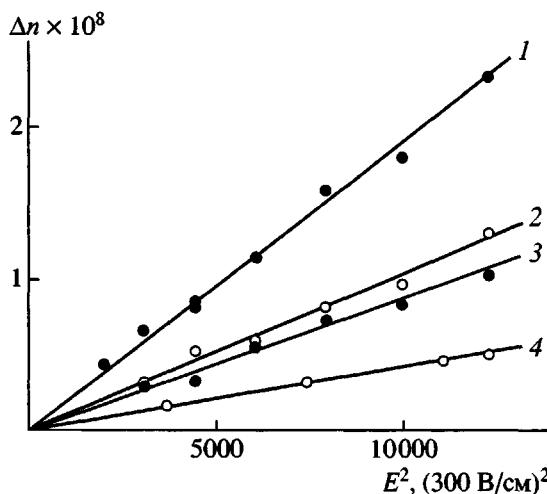


Рис. 7. Зависимость ЭДЛ  $\Delta n$  от квадрата напряженности прямоугольно-импульсного электрического поля  $E^2$  для АЭ-1 в диоксане.  $c \times 10^2 = 2.37$  (1), 1.04 (2), 0.63 (3) и 0 г/см<sup>3</sup> (4).

характеристическое значение константы Керра  $K$ , определяемое выражением

$$K = \lim_{c \rightarrow 0} K_c, \quad (10)$$

вычисляли как среднюю по концентрациям величину  $K_c$ . Аналогичные результаты получены для АПЭ-1 и АЭ-2. Характеристические значения констант Керра  $K$  равны  $K \times 10^{12} = 63 \pm 5$ ;  $62 \pm 5$ ;  $13 \pm 2$  г<sup>-1</sup> см<sup>5</sup> (300 В)<sup>-2</sup> для АПЭ-1, АЭ-1 и АЭ-2 соответственно. Значения  $K$  для АПЭ-1 и АЭ-1 совпадают. Этот экспериментальный факт обычно интерпретируют как отсутствие ориентационной корреляции мезогенных ядер полимера в электрическом поле. Следует отметить, что значение константы Керра изученного полимера положительно, что нетипично для *пара*-ароматических полиэфиров в неполярных растворителях [12, 23]. Положительный знак электрического двойного лучепреломления АПЭ-1 и АЭ-1 обусловлен тем, что три сложноэфирные группы в мезогенном ядре этих соединений включены таким образом, что продольные компоненты диполей групп ОСО складываются. При этом складываются и нормальные компоненты, однако вследствие свободы внутримолекулярных вращений квадрат нормальной компоненты диполя мезогенного ядра равен  $\mu_{\perp}^2 = (3/2)\mu_{\perp\text{ОСО}}^2$ , а продольной –  $\mu_{\parallel}^2 = 3^2\mu_{\parallel\text{ОСО}}^2$ . Проведенный таким образом рас-

чет молекулярного диполя АЭ-1 приводит к значению  $\mu = 3.6$  Д, а экспериментально определенная нами методом диэлектрических измерений величина  $\mu = 3.5$  Д. Соответствие двух величин можно считать хорошим.

Положительное значение  $K$  для димера АЭ-2 значительно меньше, чем для полимера и мономера. Это указывает на наличие ориентационной корреляции диполей мезогенных ядер (в первую очередь их продольных компонент) димера в электрическом поле. Данный вывод согласуется с результатами проведенных нами ранее электрооптических исследований ряда мезогенных димеров *бис*-цианбифенилоксиалканов с числом  $n$  метиленовых групп в оксиалкановых гибких фрагментах (спайсерах) от 2 до 12 [24]. Напомним, что для указанных димеров была обнаружена ориентационная корреляция диполей мезогенных фрагментов в электрическом поле даже при  $n = 12$ .

Полученные в настоящей работе результаты означают, что хотя димер является для АПЭ-1 структурным аналогом повторяющегося звена полимерной цепи, в ЭДЛ в растворах в роли аналога АПЭ-1 следует рассматривать АЭ-1. Качественно эту ситуацию можно пояснить следующим образом. Дипольная структура АЭ-2 такова, что в двух мезогенных ядрах, входящих в состав молекулы, продольные компоненты диполей (главным образом определяющие электрооптические характеристики растворов АЭ-2) направлены в противоположные стороны. В связи с этим под воздействием поля, когда мезогенные ядра стремятся переориентироваться, спайсер препятствует такой переориентации. Отсюда при достаточном внутримолекулярном ориентационном порядке в димере, его  $K$  должна быть меньше, чем у АЭ-1. В полимере ситуация несколько иная. Вращательные моменты, действующие на соседние мезогенные ядра в электрическом поле в полимере (как и в димере), направлены противоположно друг другу. Однако для мезогенных ядер полимера, расположенных через одно, вращательные моменты сонаправлены. При этом ориентационная корреляция в электрическом поле для мезогенных ядер полимера может проявляться на масштабах несколько больших, чем его повторяющееся звено. Указанные выше обстоятельства могут увеличить оптическую анизотropию полимерного раствора по отношению к направлению приложенного электрического поля (по сравнению с димером).

Предложенное выше объяснение очень качественно и, вероятно, не является единственным возможным. Для нас существен экспериментально установленный факт – совпадение констант Керра растворов изученного полимера и его низкомолекулярного структурного аналога, состоящего из одного мезогенного ядра.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
2. Андреева Л.Н., Беляева Е.В., Лавренко П.Н., Окатова О.В., Цветков В.Н., Билибин А.Ю., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 1. С. 74.
3. Бушин С.В., Андреева Л.Н., Астапенко Э.П., Смирнова Г.С., Скороходов С.С., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 12. С. 913.
4. Цветков В.Н., Бушин С.В., Андреева Л.Н., Смирнов К.П., Беляева Е.В., Астапенко Э.П., Билибин А.Ю., Теньковцев А.В., Степанова А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 6. С. 125.
5. Бушин С.В., Цветков В.Н., Астапенко Э.П., Цветков В.Н., Беляева Е.В., Зуев В.В., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 8. С. 1308.
6. Бушин С.В., Цветков В.Н., Андреева Л.Н., Астапенко Э.П., Беляева Е.В., Асиновская Д.Н., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 8. С. 1376.
7. Бушин С.В., Астапенко Э.П., Беляева Е.В., Цветков В.Н., Соловьевна Ж.В., Билибин А.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 11. С. 1891.
8. Бушин С.В., Цветков В.Н., Астапенко Э.П., Беляева Е.В., Безрукова М.А., Гирбасова Н.В. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 2. С. 379.
9. Цветков В.Н., Бушин С.В., Астапенко Э.П., Зуев В.В., Скороходов С.С., Zentel R. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 7. С. 1139.
10. Цветков В.Н., Цветков В.Н., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 6. С. 1032.
11. Цветков Н.В., Цветков В.Н., Зуев В.В., Скороходов С.С., Zentel R. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 11. С. 1831.
12. Цветков Н.В., Ксенофонтов И.В., Куракина В.О., Андреева Л.Н., Беляева Е.В., Билибин А.Ю., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 7. С. 1112.
13. Билибин А.Ю., Гирбасова Н.В., Соловьевна Ж.В., Иванова И.Г. // Вестн. СПбГУ. Сер. 4, Физика, химия. 1999. Вып. 3. № 18. С. 81.
14. Цветков В.Н., Коломиец И.П., Лезов А.В., Степченков А.С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1327.
15. Лезов А.В., Цветков Н.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 162.
16. Цветков В.Н., Лавренко П.Н., Бушин С.В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1698.
17. Бушин С.В., Смирнов К.П., Беляева Е.В., Цветков В.Н., Билибин А.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 5. С. 895.
18. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 3. P. 407.
19. Yamakawa H., Yoshizaki T. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 3. P. 633.
20. Цветков В.Н., Бушин С.В., Астапенко Э.П., Цветков В.Н., Скороходов С.С., Зуев В.В., Центель Р., Потыш Х. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 6. С. 983.
21. Tsvetkov V.N., Eskin V.E., Frenkel S.Ya. Structure of Macromolecules in Solutions. National Lending Library for Sci. Boston Spa. Yorkshire, England, 1971.
22. Polymer Handbook / Ed. by Grulke E., Brandrup J., Immergut E.H. New York: Wiley, 1999. P. VII–745.
23. Цветков Н.В., Зуев В.В., Ксенофонтов И.В., Диценко С.А. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 11. С. 1840.
24. Цветков Н.В., Зуев В.В., Диценко С.А., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 8. С. 1265.

## Hydrodynamic, Optical, and Electrooptical Properties of an Alkylenearomatic Polyester in Solutions

**S. V. Bushin\*, E. P. Astapenko\*, L. N. Andreeva\*, E. V. Belyaeva\*,  
I. V. Ksenofontov\*\*, V. O. Kurakina\*\*, N. V. Girbasova\*\*\*,  
A. Yu. Bilibin\*\*\*, and N. V. Tsvetkov\*\***

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

*\*\*Faculty of Physics, St. Petersburg State University, ul. Ulyanovskaya 1,  
Petrodvorets, 198504 Russia*

*\*\*\*Faculty of Chemistry, St. Petersburg State University,  
Universitetskii pr. 1, Petrodvorets, 198504 Russia*

**Abstract**—Poly(hexamethylenesuberoyl-bis([4-oxy(4-oxybenzoate)benzoate])) and its low-molecular-mass structural analogs in dilute solutions were comprehensively studied by the methods of molecular hydrodynamics, optics, and electrooptics. For the polymer fractions in tetrachloroethane, the intrinsic viscosity  $\eta$  and the translational diffusion coefficients  $D$  were measured. The molecular masses of fractions  $M_{\eta D} = (3.2-26.5) \times 10^3$  were derived from the values of  $\eta$  and  $D$  and using the hydrodynamic invariant  $A_0 = 3 \times 10^{-10} \text{ mol}^{-1}$ . The hydrodynamic behavior of polymer molecules is described by the draining wormlike coil model; the Kuhn segment length is  $A = 31 \times 10^{-8} \text{ cm}$ . It was shown that the polymer under study and poly(decamethyleneterephthaloyl-di-*p*-oxybenzoate) having similar structures differ in conformational properties: as the length of a rigid fragment grows, the hindrance of rotations around methylene groups of a spacer enhances. A difference in the polarizability of the monomer unit  $a_{||} - a_{\perp}$  calculated from dynamooptical and hydrodynamic data agrees with the value determined in terms of the optical anisotropy additivity principle. It was established that the equilibrium values of electrical birefringence measured for the solutions of the studied polymer and its low-molecular-mass structural analog containing a single mesogenic nucleus coincide. The effect of dipole-conformational structure of the studied mesogenic compounds on the electrooptical characteristics of their dilute solutions was analyzed.