

УДК 541.64.539.2

КРУПНОМАСШТАБНАЯ ПЕРЕОРИЕНТАЦИЯ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ДЕНДРИМЕРОВ В ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ¹

© 2003 г. Н. В. Цветков*, В. О. Иванова*, И. В. Ксенофонтов*,
Н. В. Гирбасова**, А. Ю. Билибин**

* 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., 26

Поступила в редакцию 03.04.2002 г.
Принята в печать 22.07.2002 г.

Методами равновесного и неравновесного электрического двойного лучепреломления исследованы цилиндрические дендримеры первой и второй генерации на основе α -аспарагиновой кислоты в широком интервале ММ. Установлено, что переориентация макромолекул цилиндрических дендримеров второй генерации в электрическом поле осуществляется преимущественно по крупномасштабному механизму, тогда как дендримеры первой генерации переориентируются как по крупно-, так и по мелкомасштабному механизмам. Обнаружена резкая молекулярно-массовая зависимость равновесной константы Керра для цилиндрического дендримера второй генерации, позволяющая определить длину сегмента Куна его макромолекул $A = 90 \times 10^{-8}$ см. Выполнен дипольно-конформационный анализ молекулярной структуры дендримеров. Показано, что специфической особенностью цилиндрических дендримеров низких генераций является сочетание относительно невысокой равновесной жесткости макромолекул со значительной кинетической жесткостью.

ВВЕДЕНИЕ

Синтез и изучение физико-химических свойств сферических и цилиндрических (линейных) дендримеров – одно из самых популярных направлений исследований современной физикохимии высокомолекулярных соединений. Возможность создания объектов нанодиапазона с набором различных (тонко регулируемых) свойств является мощным стимулом для синтеза и исследования этих веществ. На сегодняшний день опубликовано огромное количество работ и обзоров по синтезу и свойствам различных дендримеров (см., например, работы [1–5]). Установлено, что по гидродинамическим свойствам сферические дендримеры подобны сплошным непротекаемым частицам. Включение в качестве “короны”

мезогенных групп приводит к проявлению дендримерами ЖК-мезоморфизма. При воздействии на раствор (или расплав) дендримеров электрическим полем происходит локальная переориентация его полярных и анизотропных группировок, подобная той, которая осуществляется в гибкочепных полимерах.

Существенно меньшее число работ посвящено вопросам синтеза и исследованию конформации и свойств цилиндрических дендримеров [6–10]. Один из основных вопросов здесь заключается в изучении влияния взаимодействия боковых дендритных заместителей на конформацию основной молекулярной цепи. Приводит ли это взаимодействие к резкому ожесточению цепи? Если да, то, начиная с какого номера генерации дендритных заместителей следует ожидать резкого возрастаия равновесной жесткости цепи? В настоящее время нет однозначного ответа на эти вопросы. В работах [8, 9] методами малоуглового нейтронного рассеяния установлено, что при низких генера-

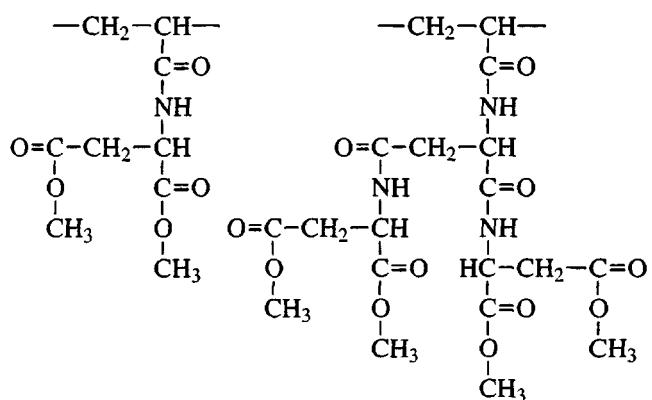
¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-33199).

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

циях (1, 2) боковых дендритных заместителей равновесная жесткость цепи хотя и возрастает, но длина сегмента Куна не превосходит 100 Å. Таким образом, эти полимеры нельзя отнести к классу жесткоцепных. В тех же работах сделан вывод о том, что при переходе к третьей генерации боковых заместителей жесткость основной цепи резко возрастает: длина сегмента Куна становится 150–350 Å [9]. Эти выводы представляются не вполне доказанными: степень полимеризации модифицированного дендронами полимера была явно недостаточна, и макромолекулы находились в конформации, близкой к палочкообразной, а потому оценка равновесной жесткости цепи была сопряжена с большими погрешностями.

Необходимо также затронуть еще один очень важный с нашей точки зрения аспект, касающийся механизма переориентации макромолекул линейных дендримеров во внешних полях. В работе [11] для одного образца ПС, модифицированного Fretchet-дендронами третьей генерации, методом неравновесного электрического двойного лучепреломления (ЭДЛ) была обнаружена крупномасштабная мода движения макромолекул в электрическом поле. Однако, так как в работе был изучен только один образец, остались нерешенными вопросы: с какого номера генерации боковых дендронов возникает крупномасштабная мода движения макромолекул в электрическом поле; можно ли наблюдать мелкомасштабную моду движения, и если да, то при каких условиях; проявляют ли макромолекулы линейных дендримеров кинетическую гибкость; происходит ли накапливание продольных составляющих диполей мономерных звеньев вдоль цепи (подобно тому, как это имеет место в жесткоцепных полимерах) или нет?

В недавно опубликованной работе [12] представлены результаты гидродинамических и конформационных исследований линейных полимеров с дендронами первой (P_1) и второй (P_2) генерации на основе α -аспарагиновой кислоты. Синтез таких цилиндрических дендримеров описан в работе [13]. Структура повторяющихся звеньев полимеров генераций 1 и 2 представлена ниже.



Существенное отличие этих полимеров от других (например, модифицированных Frechet-дендронами) заключается, с одной стороны, в наличии в них полярных амидных группировок, а с другой, – в отсутствие в макромолекулах оптически сильно анизотропных групп. Это обеспечивает наличие у линейных дендримеров значительного dipольного момента мономерного звена при крайне невысокой его оптической анизотропии. Было обнаружено возрастание равновесной жесткости (длины сегмента Куна A) полимеров при увеличении номера генерации боковых дендритных заместителей от $A = 30$ до $A = 45$ Å (с учетом объемных эффектов). Однако макромолекулы изученных цилиндрических дендримеров проявляют весьма умеренную равновесную жесткость и не могут быть отнесены к классу жесткоцепных. В связи с этим особый интерес представляют результаты настоящей работы, в которой данные полимеры исследованы методами равновесного и неравновесного ЭДЛ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Равновесное и неравновесное ЭДЛ изучали в прямоугольно-импульсных [14] и синусоидально-импульсных [15] 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 $\Delta\lambda/\lambda = 0.01$. Измерения проводили в стеклянной ячейке Керра с титановыми электродами длиной 3 см по ходу светового луча и зазором 0.03 см между ними.

Диэлектрическую проницаемость разбавленных растворов полимеров изучали при 20°C с по-

Характеристики модифицированных дендронами полимеров P_1 и P_2 в диоксане

Образец	$[\eta] \times 10^2, \text{см}^3 \text{г}^{-1}$	$M_{SD} \times 10^{-3}$	$\tau \times 10^6, \text{с}$	F	$K \times 10^{10}, \text{г}^{-1} \text{см}^5 (300 \text{ В})^{-2}$
P_1					
1	0.79	860	20	0.85	0.9
2	0.52	430	12	0.47	1.3
3	0.52	420	16	0.34	1.1
Мономер					0.13
P_2					
1	0.26	470	7.8	0.40	1.8
2	0.16	210	3.2	0.28	1.7
3	0.16	210	4.8	0.18	2.1
4	0.15	180	1.8	0.38	1.2
5	0.13	140	5.0	0.09	2.0
6	0.08	60	1.0	0.13	0.73
7	0.06	45	1.3	0.05	0.68
8	0.05	30	0.7	0.05	0.32
9	0.04	25	0.5	0.05	0.40
10	0.03	10			0.05
Мономер					0.09

мошью моста проводимости E8-2 (в диапазоне частот 1–10 кГц), измерителя индуктивности и емкости E7-5A (на частотах 15 кГц и 1.5 МГц) и измерителя импеданса "Tesla BM-538" (в диапазоне частот 1–100 МГц). Ячейкой служил цилиндрический конденсатор из нержавеющей стали с собственной емкостью $C_0 = 110 \pm 0.2 \text{ пФ}$. Для градуировки конденсатора использовали стандартные жидкости – бензол, тетрахлорметан, декан.

Исследование цилиндрических дендримеров P_1 и P_2 проводили в неполярном слабо проводящем растворителе диоксане. Вязкость растворов измеряли на капиллярном вискозиметре Освальда с временем истечения растворителя 50 с.

Молекулярные массы M образцов определяли по их характеристической вязкости $[\eta]$ с использованием соотношений Марка–Куна–Хаувинка [12] $[\eta] = 1.9 \times 10^{-2} M_{SD}^{0.607}$ для P_1 и $[\eta] = 1.25 \times 10^{-2} M_{SD}^{0.585}$ для P_2 . Значения $[\eta]$ и M для изученных полимеров представлены в таблице.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Неравновесное ЭДЛ

Результаты, полученные методом неравновесного ЭДЛ в растворах цилиндрических дендримеров, иллюстрирует рис. 1. На нем представлены зависимости двулучепреломления Δn_v от квадрата напряженности синусоидально-импульсного электрического поля E^2 для образца 1 полимера P_2 при различных частотах v . Видно, что в области использованных напряженностей зависимости носят линейный характер, а их наклон уменьшается с ростом частоты. Это указывает на наличие дисперсии ЭДЛ для изучаемого полимера в радиочастотном диапазоне. Аналогичные зависимости были получены и для других цилиндрических дендримеров. Из этих зависимостей можно рассчитать значения удельной константы Керра K_v при фиксированной частоте v по уравнению

$$K_v = \frac{\Delta n_v - \Delta n_0}{cE^2}, \quad (1)$$

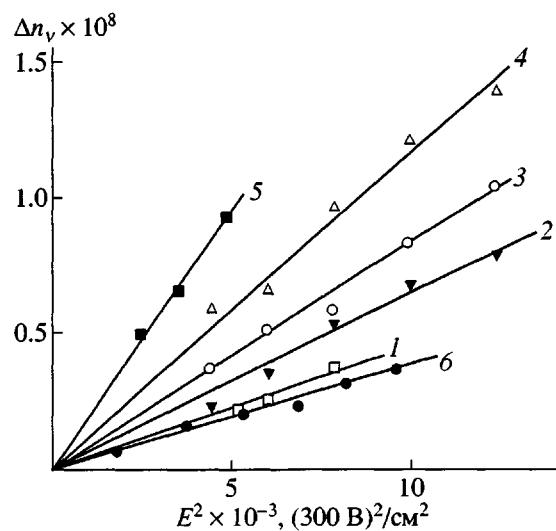


Рис. 1. Зависимость двулучепреломления Δn_v от квадрата напряженности синусоидально-импульсного электрического поля E^2 для образца 1 полимера P_2 . Концентрация $c = 1.03 \times 10^{-2} \text{ г/см}^3$, частота $\nu = 600$ (1), 200 (2), 100 (3), 60 (4), 20.5 и 0 кГц (5). 6 – зависимость для диоксана на тех же частотах.

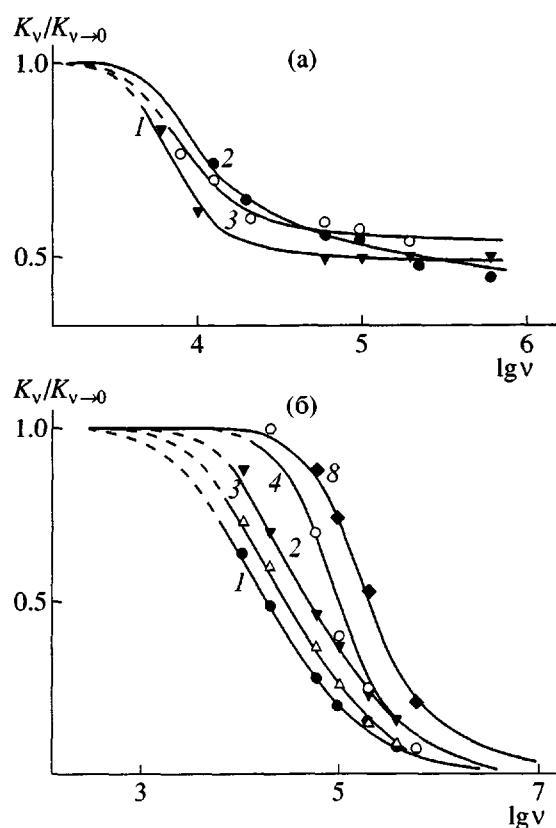


Рис. 2. Дисперсионные зависимости $K_v/K_{v \rightarrow 0}$ для дендримера P_1 (а) и для некоторых образцов P_2 (б). Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

где Δn_0 – ЭДЛ растворителя, c – концентрация раствора полимера. На рис. 2 представлены дисперсионные зависимости $K_v/K_{v \rightarrow 0}$ для некоторых образцов P_1 и P_2 . Видно, что дисперсионные зависимости для P_2 (рис. 2б) спадают практически до нуля и смещаются в область низких частот при увеличении ММ полимера. Это свидетельствует о крупномасштабном характере переориентации макромолекул P_2 в электрическом поле. По полученным экспериментальным кривым может быть определено среднее время дисперсионной релаксации $\tau = 1/(2D_r)$ (D_r – коэффициент вращательной диффузии относительно короткой оси макромолекулы) по соотношению

$$\tau = 1/\omega_m \quad (2)$$

Здесь $\omega_m = 2\pi\nu_m$ – частота, соответствующая половине спада дисперсионной зависимости ЭДЛ

$$K_{v_m} = \frac{K_{v=0} - K_{v \rightarrow \infty}}{2} \quad (3)$$

Найденные таким образом значения τ для P_2 представлены в таблице. Видно, что τ возрастает с увеличением ММ полимера. Значения времен релаксации τ (или D_r) следует сопоставить с характеристикской вязкостью $[\eta]$, вязкостью растворителя η_0 и молекулярной массой M , используя хорошо известное соотношение [16]

$$M[\eta]\eta_0 D_r = FRT \quad (4)$$

(R и T – газовая постоянная и температура, F – модельный коэффициент, характеризующий размеры и конформацию молекулы). Значения F для P_2 представлены в таблице. Видно, что они возрастают при увеличении ММ, что соответствует изменению конформации макромолекулы от палочкообразной к клубкообразной. Для низкомолекулярных образцов значения F оказались меньше теоретически возможной величины 0.13. Подобное несоответствие наблюдалось и раньше для полимеров со значительным гидродинамическим диаметром макромолекул [17]. Отметим, что полученные величины F для P_2 не превосходят верхнего предельно допустимого значения 0.42 для кинетически жестких частиц. Полученный результат имеет принципиально важное значение. Он свидетельствует о том, что, несмотря на сравнительно невысокую равновесную жесткость макромолекул P_2 , они переориентируются

во внешних полях как кинетически жесткие частицы. Иными словами, введение в боковые цепи дендритных заместителей приводит к тому, что макромолекулы карбоцепного полимера P_2 приобретают высокую кинетическую жесткость. Напомним, что подобные свойства наблюдались ранее [16, 18] для карбоцепных гребнеобразных полимеров, в которых объемные мезогенные группы непосредственно (без гибкого спейсера) присоединены к основной цепи. Однако и равновесная жесткость этих полимеров обычно существенно увеличивалась и соответствовала таковой для полужестких (или жесткоцепных) полимерных молекул. Наоборот, равновесная жесткость P_2 невысока. По всей видимости, сочетание невысокой равновесной и высокой кинетической жесткости – специфическая черта макромолекул цилиндрических дендримеров (во всяком случае, при невысоких номерах генерации боковых дендритных заместителей). Иными словами, оригинальный молекулярный дизайн приводит к появлению достаточно свернутых полимерныхnanoструктур с “замороженными” конформациями.

Качественно объяснить эту ситуацию можно следующим образом. Специфика молекул цилиндрических дендримеров заключается в возрастании линейных размеров боковых дендритных заместителей по мере удаления от основной полимерной цепи. Поэтому резонно предположить, что основное взаимодействие между ближайшими по цепи заместителями сосредоточено главным образом в периферических группах боковых дендронов. При этом возможно образование структуры, напоминающей физическую квазисетку, расположенную по внешней воображаемой поверхности цилиндрического дендримера. Наличие водородных связей между боковыми дендритными заместителями у P_1 и P_2 (данные ИК-спектроскопии [13]), число которых увеличивается с ростом номера генерации, создает дополнительные предпосылки к ее образованию. Такая структура в принципе может (в силу значительно го удаления периферических групп боковых заместителей от основной цепи) не сильно влиять на конформацию основной полимерной цепи, что обуславливает лишь незначительное увеличение равновесной жесткости последней. Наоборот, взаимодействие периферических групп в боковых дендронах способно обеспечить конформационную “замороженность” всей полимерной nanoструкту-

ры при внешних воздействиях (т.е. высокую кинетическую жесткость макромолекулы). Иными словами, основная полимерная цепь цилиндрических дендримеров оказывается как бы внутри кинетически жесткой цилиндрической трубы, которая обеспечивает ей достаточную конформационную свободу.

Отметим, что описанная ситуация радикально отличается от таковой для гребнеобразных мезогенных полимеров, в которых взаимодействие объемных боковых заместителей приводит к значительному возрастанию равновесной жесткости основной цепи в силу отсутствия между ней и мезогенными ядрами гибких спейсеров. Предложенное объяснение, по-видимому, справедливо для цилиндрических дендримеров при невысоких номерах генерации боковых заместителей, так как при их увеличении стерические взаимодействия должны стимулировать конформационные изменения основной цепи.

Обратимся к рис. 2а, на котором представлены дисперсионные зависимости для образцов P_1 . Они кардинально отличаются от таковых для P_2 . Хотя частотная зависимость ЭДЛ для P_1 претерпевает дисперсию, экспериментальные кривые спадают не до нуля, а лишь до значения $K_v/K_{v=0} \sim 0.5$. Поэтому при вычислении времени релаксации макромолекул P_1 по соотношениям (2), (3) в качестве значения $K_{v \rightarrow \infty}$ была выбрана величина, соответствующая высокочастотному плато на рис. 2а. Полученные таким образом значения τ для P_1 приведены в таблице. Здесь также представлены значения коэффициентов F для P_1 . Для двух образцов они оказались выше предельно допустимого значения (что вполне объяснимо при высоких степенях полимеризации). Несмотря на это, можно утверждать, что наблюдаемый дисперсионный процесс соответствует крупномасштабной моде движения макромолекул P_1 в электрическом поле.

Обнаруженное высокочастотное плато K_v указывает на наличие второго механизма возникновения ЭДЛ в растворах P_1 . Этот механизм в принципе может быть связан как с наличием вклада в ЭДЛ мелкомасштабных мод движения (локальная переориентация достаточно мелких по сравнению с размерами полимерной цепи фрагментов макромолекулы), так и с вкладом в эффект Керра анизотропии диэлектрической поляризуемости макромолекул. Однако, принимая во внимание

чрезвычайно низкие значения анизотропии оптической (а следовательно, и диэлектрической) поляризуемости макромолекул P_1 [12], последним вкладом в ЭДЛ можно пренебречь. Таким образом, второй механизм возникновения ЭДЛ в растворах P_1 связан со значительной кинетической гибкостью макромолекул. При этом размер кинетических единиц макромолекул, независимо переориентирующихся в электрическом поле, априори неизвестен. Он мал по сравнению с размерами макромолекулы, но может быть достаточно велик по сравнению с обычными размерами низкомолекулярных соединений. В этом случае существует принципиальная возможность обнаружения второго дисперсионного процесса при увеличении частоты v синусоидального поля. Однако в нашей установке по изучению неравновесного ЭДЛ мы лимитированы частотой в 1 МГц. Это побудило нас обратиться к методу диэлектрических измерений в надежде обнаружить второй (высокочастотный) процесс релаксации макромолекул P_1 в электрических синусоидальных полях.

Сначала мы проверили соответствие результатов, получаемых методами диэлектрических измерений и неравновесного ЭДЛ, на образце 4 полимера P_2 . Для него в радиочастотном диапазоне была обнаружена дисперсия инкремента диэлектрической проницаемости раствора, качественно повторяющая таковую для эффекта Керра. Время диэлектрической дисперсионной релаксации удовлетворительно согласовывалось с данными, полученными методом неравновесного ЭДЛ. Следует отметить, что измеряемые значения инкремента диэлектрических проницаемостей $\Delta\epsilon$ для изученных нами цилиндрических дендримеров в области использованных концентраций растворов не превосходят $\Delta\epsilon \leq 0.2\text{--}0.3$. При столь низких значениях $\Delta\epsilon$ их измерения сопряжены с большими ошибками, а потому результаты проведенных нами диэлектрических исследований растворов цилиндрических дендримеров носят скорее качественный характер. Для образца 1 полимера P_1 было установлено, что низкочастотный релаксационный процесс (соответствующий крупномасштабному движению) в диэлектрических измерениях выражен слабо. Вместе с тем нам удалось обнаружить высокочастотный релаксационный процесс и оценить его время $\tau_2 \sim 2 \times 10^{-8}$ с. Важно, что τ_2 на три порядка меньше времени τ , соответствующего крупномасштабному релаксационному процессу в явлении ЭДЛ.

Небезынтересно оценить возможные линейные размеры кинетического фрагмента, независимо переориентирующегося в электрическом

поле с характерным временем τ_2 . Поскольку форма этого фрагмента априори неизвестна, а макромолекула P_1 по данным молекулярной гидродинамики [12] обладает значительным диаметром $d \sim 20$ Å, для грубой оценки можно воспользоваться формулой Стокса для коэффициента вращательного трения шара с радиусом r [16]. Тогда характерный линейный размер r может быть оценен как $r = [kT\tau_2/4\pi\eta_0]^{1/3} \sim 18$ Å. Несмотря на всю приближенность подобной оценки, она дала вполне разумный результат: величина r оказалась близкой к значению гидродинамического диаметра d и в ~2–3 раза меньше длины сегмента Куна макромолекулы P_1 . Иными словами, линейные размеры кинетического сегмента P_1 заметно больше характерных размеров молекул низкомолекулярных соединений. Поэтому их переориентация в электрических полях вносит существенный вклад в электрооптический эффект растворов P_1 .

Еще раз подчеркнем, что нами обнаружено принципиальное изменение механизма переориентации макромолекул цилиндрических дендримеров с увеличением номера генерации и переход от смешанного мелко-крупномасштабного к крупномасштабному типу движения в электрических полях.

Равновесные электрооптические свойства цилиндрических дендримеров

Результаты, полученные методом равновесного ЭДЛ, иллюстрирует рис. 3, на котором представлены зависимости двулучепреломления Δn от квадрата напряженности прямоугольно-импульсного поля E^2 для образца 5 полимера P_2 в диоксане при различных концентрациях c . Видно, что в области использованных напряженностей электрического поля двулучепреломление Δn пропорционально E^2 , т.е. выполняется закон Керра. Аналогичные зависимости были получены для всех изученных нами цилиндрических дендримеров. По ним были определены значения удельной постоянной Керра K_c по соотношению

$$K_c = \frac{\Delta n - \Delta n_0}{cE^2}, \quad (5)$$

где Δn и Δn_0 – ЭДЛ раствора и растворителя. Так как значения K_c для цилиндрических дендримеров не проявляли монотонной концентрационной зависимости, величина характеристической константы Керра $K = \lim_{c \rightarrow 0} K_c$ была получена усреднением K_c при различных c . Значения K для P_1 и P_2 пред-

ставлены в таблице. В той же таблице приведены значения K для соответствующих мономеров.

Видно, что значения K для мономера P_1 на порядок меньше, чем для полимера. Аналогичная ситуация имеет место и для P_2 (за исключением наиболее низкомолекулярных образцов). Это различие является результатом накапливания продольных составляющих дипольных моментов мономерных звеньев при росте полимерной цепи вследствие наличия крупномасштабной моды движения макромолекул цилиндрических дендримеров в электрических полях. Для трех изученных образцов P_1 значения K не проявляют монотонной зависимости от ММ, что не удивительно, так как при столь больших степенях полимеризации макромолекулы находятся в конформации гауссова клубка. Как известно [16], в этих условиях значение K не зависит от ММ. Следует также отметить совпадение знаков константы Керра и двойного лучепреломления в потоке [17] для изученных цилиндрических дендримеров, что указывает на идентичность механизмов переориентации их макромолекул в электрическом и гидродинамическом полях.

Значения K для P_2 резко возрастают при увеличении ММ (таблица и рис. 4). Принимая во внимание результаты, полученные методом неравновесного ЭДЛ, которые свидетельствуют о значительной кинетической жесткости макромолекул P_2 , для интерпретации молекулярно-массовой зависимости K следует использовать теорию эффекта Керра в растворах кинетически жестких червеобразных цепей. В соответствии с этой теорией, выражение для K может быть представлено в следующем виде [16, 17]:

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

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

Здесь ϑ – угол между дипольным моментом мономерного звена μ_0 и направлением роста модельной цепи, $\langle \mathbf{h}^4 \rangle$ и $\langle \mathbf{h}^2 \rangle$ – четвертый и второй моменты функции распределения по длине вектора \mathbf{h} , соединяющего концы персистентной цепи, x – число персистентных фрагментов в цепи. Пре-

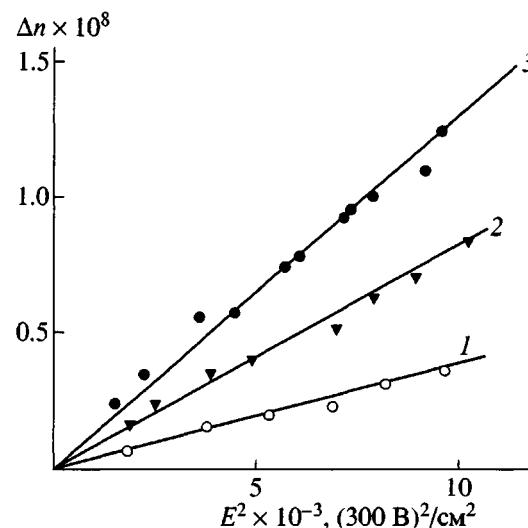


Рис. 3. Зависимость двулучепреломления Δn от квадрата напряженности прямоугольно-импульсного поля E^2 для диоксана (1) и образца 5 полимера P_2 в диоксане (2, 3). $c \times 10^2 = 1.11$ (2) и $2.23 \text{ г}/\text{см}^3$ (3).

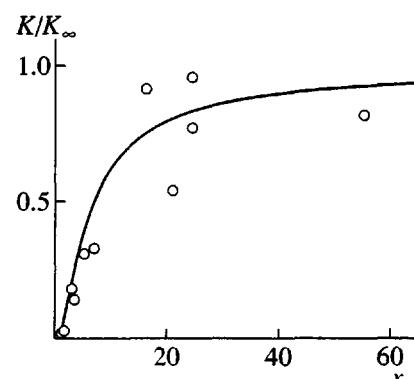


Рис. 4. Молекулярно-массовая зависимость константы Керра K для дендримера P_2 .

дельное значение константы Керра в гауссовой области K_∞ определяется соотношением

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

где S – число мономерных звеньев в сегменте Куна, B – множитель внутреннего поля.

Теоретическая кривая (рис. 4) наилучшим образом согласуется с экспериментальными данными при выборе $A = 90 \text{ \AA}$, $\vartheta = 65^\circ$, $K_\infty = 2.2 \times 10^{-10} \text{ см}^5 \text{ г}^{-1} (300 \text{ В})^{-2}$. Найденное значение A совпало с величиной, полученной ранее методами

молекулярной гидродинамики без учета объемных эффектов [12].

С помощью полученных значений K_∞ , а также оптического коэффициента сдвига $\Delta n/\Delta t$ для P_2 , измеренного в работе [12], можно рассчитать величину $\mu_{0\parallel}$ по соотношению

$$\frac{K_\infty}{\Delta n/\Delta t} = \frac{N_A}{54kT} \frac{(\varepsilon + 2)^2}{M_0} S \mu_{0\parallel}^2 \quad (8)$$

Учитывая, что оптические коэффициенты сдвига для P_1 и P_2 очень малы, погрешность в определении $\mu_{0\parallel}$ может оказаться весьма значительной. Для ее уменьшения в расчетах были использованы усредненные по различным образцам величины $\overline{\Delta n/\Delta t} = 1.9 \times 10^{-10}$ для P_1 и 3.9×10^{-10} см $\text{с}^2/\text{г}$ для P_2 . Подстановка в соотношение (8) экспериментальных данных приводит к величине $\mu_{0\parallel}^2 S = 5.73 \times 10^{-35} \text{ Д}^2$ для P_2 . При $A = 90 \text{ \AA}$ и соответственно $S = 36$ получаем $\mu_{0\parallel} = 1.26 \text{ Д}$. Это вполне разумная величина. Действительно, максимальное значение $\mu_{0\parallel}$, которое может внести амидная группа, непосредственно присоединенная к основной цепи, равно $\mu_{0\parallel\max} \sim 3 \text{ Д}$. То, что полученное нами значение $\mu_{0\parallel}$ заметно меньше этой величины, указывает на неполную корреляцию диполей мономерных звеньев. Это неудивительно, так как диполи расположены в боковых группах заместителей и, ввиду внутримолекулярных вращений, не могут обладать 100%-ной коррелированностью по направлениям.

Аналогично можно произвести оценку $\mu_{0\parallel}$ и для P_1 . При этом, учитывая большие степени полимеризации P_1 ($z \geq 2 \times 10^3$), в качестве K_∞ разумно выбрать среднее по трем изученным образцам значение $\bar{K} = 1.1 \times 10^{-10} \text{ г}^{-1} \text{ см}^5 (300 \text{ В})^{-2}$. Для вычисления $\mu_{0\parallel}$ по соотношению (8) необходимо также выбрать значение S (или A) для P_1 . Принимая во внимание результаты, полученные методом равновесного ЭДЛ для P_2 , в качестве меры равновесной жесткости для P_1 разумно выбрать $A = 70 \text{ \AA}$ ($S = 28$), т.е. величину, полученную методом молекулярной гидродинамики без учета влияния объемных эффектов [12]. Подставляя указанные величины в соотношение (8), получаем оценку $\mu_{0\parallel} \sim 0.9 \text{ Д}$ для P_1 . Однако эта величина может оказаться завышенной. Действительно, как следует из результатов изучения неравновесного эффекта Керра, ЭДЛ в растворах P_1 осуществляется не только по крупномасштабному, но и по мелко-

масштабному механизмам. При этом вклад крупномасштабного механизма в эффект составляет $\sim 50\%$. Соотношение (8), строго говоря, справедливо лишь для такого механизма возникновения ЭДЛ. Поэтому для оценки $\mu_{0\parallel}$ в случае P_1 корректней использовать величину $K' = 0.5 \bar{K}$, подстановка которой в выражение (8) дает $\mu_{0\parallel} = 0.65 \text{ Д}$. Учитывая значительную погрешность и неполную однозначность в выборе величин $\Delta n/\Delta t$, \bar{K} , A и S , два полученных выше значения $\mu_{0\parallel}$ логично рассматривать как границы доверительного интервала, внутри которого, по-видимому, заключено истинное значение $\mu_{0\parallel}$ для P_1 .

Отметим еще один небезынтересный факт: значение $\mu_{0\parallel}$ для P_2 оказалось заметно больше, чем для P_1 . Это различие может быть вызвано как наличием вклада в ЭДЛ P_2 диполей двух следующих амидных групп в боковых дендритных заместителях, так и возрастанием ориентационной корреляции диполей мономерных звеньев полимера с ростом номера генерации цилиндрических дендримеров. Наиболее логичным представляется предположение о взаимном влиянии этих факторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение отметим принципиальное различие в механизмах переориентации макромолекул сферических и цилиндрических дендримеров в электрических полях. Для первых характерен мелкомасштабный механизм, обусловленный локальной переориентацией дипольных и анизотропных групп в электрическом поле, тогда как у цилиндрических дендримеров превалирует крупномасштабный механизм. Причина такого различия, очевидно, кроется в асимметрии формы цилиндрических дендримеров и отсутствию таковой у сферических дендримеров. Важно также, что в настоящей работе нам удалось обнаружить качественное изменение характера переориентации цилиндрических дендримеров с ростом номера генерации боковых заместителей: переход от смешанного к преимущественно крупномасштабному типу движения. Следствием крупномасштабного характера переориентации цилиндрических дендримеров в электрическом поле является резкая молекулярно-массовая зависимость константы Керра, обнаруженная нами для P_2 . Подчеркнем, что цилиндрические дендримеры – в известном смысле уникальная полимерная структура,

сочетающая в себе относительно невысокую равновесную жесткость (во всяком случае, при малых номерах генераций) с высокой кинетической жесткостью. Приводит ли последующее увеличение номера генерации к заметному возрастанию равновесной жесткости цилиндрических дендримеров, покажут дальнейшие исследования.

Авторы выражают благодарность А.П. Ковшику и Д.А. Рагимову за помощь в проведении диэлектрических измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Музрафаров А.М., Ребров Е.А. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 11. С. 2015.
2. Frey H., Lach C., Lorenz K. // Adv. Mater. 1998. V. 10. № 4. P. 279.
3. Scherrenberg R., Cousens B., Vliet P., Edouard G., Brackman J., Brabander E. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 2. P. 456.
4. Лезов А.В., Мельников А.Б., Полушкин Г.Е., Пономаренко С.А., Бойко Н.И., Коссмель Э., Рюмцев Е.И., Шибаев В.П. // Докл. РАН. 1998. Т. 362. № 5. С. 638.
5. Ryumtsev E.I., Evlampieva N.P., Lezov A.V., Ponomarenko S.A., Boiko N.I., Shibaev V.P. // Liq. Cryst. 1998. V. 25. № 4. P. 475.
6. Karakaya G., Glaussen W., Gessler K., Saengar W., Schluter A. // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. № 14. P. 3296.
7. Frey H.// Angew. Chem. Int. Ed. 1998. V. 37. № 16. P. 2193.
8. Foster S., Neubert I., Schluter A., Lindner P. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 12. P. 4043.
9. Ouali N., Mery S., Skoulios A., Noirez L. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 16. P. 6185.
10. Schluter A., Rabe J. // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. V. 39. P. 864.
11. Мельников А.Б., Полушкина Г.Е., Антонов Е.А., Рюмцев Е.И., Лезов А.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 7. С. 1158.
12. Бушин С.В., Гирбасова Н.В., Беляева Е.В., Безрукова М.А., Андреева Л.Н., Билибин А.Ю. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 6. С. 1008.
13. Гирбасова Н.В., Мигунова И.И., Арефьева Г.В., Распопова И.Р., Изотова Е.И., Билибин А.Ю. // Высокомолек. соед. А. 2003 (в печати).
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. Tsvetkov N.V. Rigid Chain Polymers. New York: Plenum Press. 1989.
17. Цветков В.Н., Цветков Н.В. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 9. С. 900.
18. Цветков Н.В., Зуев В.В., Ксенофонтов И.В., Диценко С.В., Цветков В.Н. // Докл. РАН. 1997. Т. 354. № 6. С. 777.

Large-Scale Reorientation of Cylindrical Dendrimers in Electric Fields

N. V. Tsvetkov*, V. O. Ivanova*, I. V. Ksenofontov*, N. V. Girbasova**, and A. Yu. Bilibin**

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

**Chemistry Research Institute, St. Petersburg University,
Universitetskii pr. 26, Petrodvorets, 198504 Russia

Abstract—First- and second-generation cylindrical dendrimers based on α -aspargic acid with widely varied molecular masses were studied by the methods of equilibrium and nonequilibrium electric birefringence. It was shown that macromolecules of the second-generation cylindrical dendrimers undergo reorientation in the electric field primarily according to the large-scale mechanism, whereas the reorientation of the dendrimers of the first generation proceeds by both large- and small-scale mechanisms. It was discovered that molecular mass strongly affects the equilibrium Kerr constant for the cylindrical dendrimer of the second generation; as a result, the Kuhn segment length of its macromolecules was found to be $A = 90 \times 10^{-8}$ cm. The combined dipole and conformational analyses of the molecular structure of dendrimers was performed. It was demonstrated that the cylindrical dendrimers of lower generations are distinguished by a rather low equilibrium rigidity of macromolecules along with an appreciable kinetic rigidity.