

УДК 541.64:532.5:539.199

## ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ, КОНФОРМАЦИОННЫЕ И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАКРОМОЛЕКУЛ ФЕНИЛЗАМЕЩЕННОГО ПОЛИФЕНИЛЕНА В РАСТВОРАХ<sup>1</sup>

© 2004 г. Н. В. Цветков\*, С. В. Бушин\*\*, В. О. Иванова\*, М. А. Безрукова\*\*,  
Э. П. Астапенко\*\*, О. А. Кузьмина\*, З. Б. Шифрина\*\*\*, А. Л. Русанов\*\*\*,  
М. С. Аверина\*\*\*, Е. Г. Булычева\*\*\*

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

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

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

Поступила в редакцию 11.12.2003 г.  
Принята в печать 29.01.2004 г.

Методами молекулярной гидродинамики (вискозиметрия, скоростная седиментация, изотермическая поступательная диффузия), оптики и электрооптики исследован фенилзамещенный полифенилен в диоксане в интервале  $M = (14–200) \times 10^3$ . Определена длина статистического сегмента Куна  $A = 98 \times 10^{-8}$  см и эффективный гидродинамический диаметр цепи  $d = 12 \times 10^{-8}$  см, найдены величины оптической сегментной анизотропии полимера ( $\alpha_1 - \alpha_2 = 1090 \times 10^{-25}$  см<sup>3</sup>) и анизотропии его мономерного звена  $\Delta\alpha = 103 \times 10^{-25}$  см<sup>3</sup>. Показано, что существенный вклад в наблюдаемое динамическое двойное лучепреломление полимера вносит оптический эффект микроформы. Результаты электрооптических исследований полифенилена хорошо коррелируют с конформационными и оптическими свойствами его неполярных макромолекул и могут быть описаны с использованием теории Петерлина–Штуарта. Проведен сравнительный анализ молекулярных характеристик полифенилена и ранее изученного полимера сходного строения. Показано, что введение в основную цепь полифениленов дополнительного *пара*-фенильного цикла, увеличивающего расстояние между фенилзамещенными фениленами, приводит к кардинальным изменениям в конформационных характеристиках макромолекул.

### ВВЕДЕНИЕ

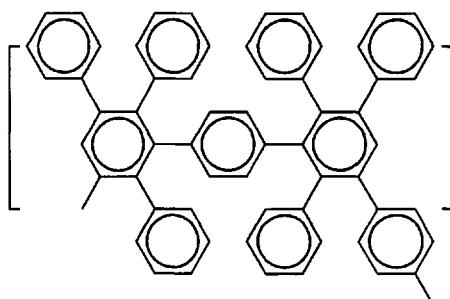
Интерес к синтезу и изучению свойств фенилзамещенных полифениленов (ПФФ) обусловлен, с одной стороны, необычным дизайном их макромолекул, состоящих только из фенильных циклов [1], а с другой – с возможностью дальнейшего введения в мономерные звенья различных функциональных групп. Наличие в макромолекулах ПФФ большого числа боковых фенильных заместителей и чередование *пара*- и *мета*-фениленовых

групп в основной цепи обеспечивает хорошую растворимость этих полимеров в слабопроводящих слабополярных органических растворителях. Это создает благоприятные условия для исследования конформации и физических свойств макромолекул ПФФ в разбавленных растворах комплексом методов, включающих в себя наряду с молекулярно-гидродинамическими также оптические и электрооптические.

Следует также отметить, что уникальная химическая структура ПФФ в ряде случаев может приводить к необычным конформационным характеристикам их макромолекул. Так, в недавно опубликованных работах [2, 3] сообщалось, что наиболее вытянутая конформация молекулярной цепи ПФФ-1

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 03-03-32822, 02-03-32426 и 03-03-06527) и гранта Президента Российской Федерации № МД-123.2003.03.

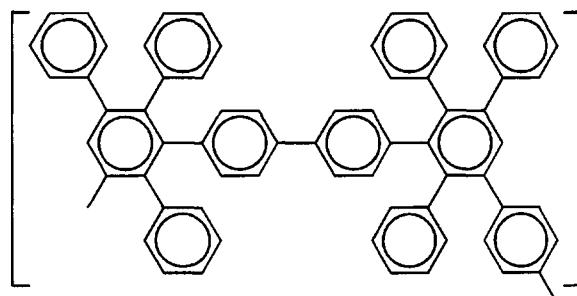
E-mail: N.Tsvetkov@paloma.spbu.ru (Цветков Николай Викторович).



не является плоской, а моделью, наилучшим образом описывающей совокупность гидродинамических, оптических и конформационных характеристик его макромолекул, служит обобщенная червеобразная цепь Порода–Кратки, предложенная Yamakawa [4]. Особенность описания свойств ПФФ-1 с использованием этой молекулярной модели заключалась в очень большой величине массы единицы длины цепи  $M_L = 158 \times 10^8 \text{ см}^{-1}$ , а также в значительном эффективном гидродинамическом диаметре  $d \sim 40 \times 10^{-8} \text{ см}$  обобщенной червеобразной цепи. Напомним, что наиболее наглядным представлением такой молекулярной модели является спираль (которая, впрочем, отнюдь не обязана быть столь регулярной, как, например, в молекулах синтетических и природных полипептидов).

Что же является основной причиной столь необычной конформации макромолекул ПФФ-1? В принципе чередование *пара*- и *мета*-включений фенильных циклов в основной цепи ПФФ-1 создает возможность ее отхода от плоской конформации. Однако в макромолекулах ПФФ-1 нет групп, которые могли бы явным образом поддерживать эту неплоскую конформацию (например, за счет водородных связей, как это имеет место в полипептидах). С другой стороны, полимерная цепь ПФФ-1 содержит большое число фенильных заместителей. Хорошо известно, что бензол и его производные склонны к образованию вторичных или межмолекулярных упорядоченных структур. Так, большинство молекул жидких кристаллов содержат в своем составе фенильные циклы. Поэтому возможно, что неплоская конформация макромолекул ПФФ-1 в значительной мере связана с внутримолекулярным взаимодействием между боковыми фенильными заместителями. Разумно также предположить, что это взаимодействие сильнее всего проявляется между фенильными заместителями ближайших по основной цепи фениленов.

Для экспериментальной проверки данного предположения в настоящей работе мы исследовали фенилзамещенный полифенилен ПФФ-2, структура повторяющегося звена которого представлена ниже.



ПФФ-2 отличается от ПФФ-1 введением в основную цепь полимера дополнительного фенильного цикла в *пара*-положении, увеличивающего расстояние между фенилзамещенными фениленами. Исследования ПФФ-2 проведены в разбавленных растворах в диоксане методами молекулярной гидродинамики (вискозиметрия, поступательная изотермическая диффузия, скоростная седиментация) оптики и электрооптики (динамическое и электрическое лучепреломление).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фракции ПФФ-2 получали из исходного образца методом дробного осаждения этанолом из диоксана.

Характеристическую вязкость  $[\eta]$  измеряли в диоксане (плотность  $\rho_0 = 1.033 \text{ г}/\text{см}^3$  и вязкость  $\eta_0 = 1.25 \times 10^{-2} \text{ П}$  при  $24^\circ\text{C}$ ) капиллярным вискозиметром Освальда по стандартной методике. На рис. 1 представлены концентрационные зависимости приведенной вязкости фракций ПФФ-2 в диоксане. Полученные по этим зависимостям значения  $[\eta]$  приведены в таблице.

Коэффициент поступательной диффузии  $D$  определяли с помощью поляризационного диффузометра [5] в растворах концентрации  $c$ , не превышающей  $0.1 \times 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$ . Среднее значение инкремента показателя преломления полимера в диоксане, найденного по площадям под интерференционными кривыми,  $dn/dc = 0.19$ . Коэффициенты седиментации  $s$  определяли на аналитической ультрацентрифуге фирмы МОМ (модель 3170/В, Венгрия), оснащенной поляризационно-интерферометрической приставкой [5]. Концент-

рация с раствором не превышала  $0.2 \times 10^{-2}$  г/см<sup>3</sup>.

Значения  $[\eta]$ ,  $D$  и  $s$  приведены в таблице.

Молекулярную массу полимера рассчитывали по формуле Сведберга

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

где парциальный удельный объем полимера  $v = 0.74$  см<sup>3</sup>/г и фактор плавучести в диоксане  $(1 - v\rho_0) = 0.236$ . Для двух низкомолекулярных фракций ММ рассчитывали по их  $[\eta]$  и  $D$  по формуле  $M_{\eta D} = 4.12 \times 10^{-5}([\eta]/D)^{1.08}$  (построенной с привлечением среднего экспериментального значения гидродинамического параметра  $A_0 = 3.11 \times 10^{-10}$  эрг/К, а также параметров  $K$  и  $\gamma$  эмпирической зависимости  $[\eta] = KD^{-\gamma} = 4.99 \times 10^{-5}D^{-0.58}$  [6]). Значения ММ приведены в таблице. Для тех фракций, для которых были определены абсолютные ММ седиментационно-диффузионным методом, там же представлены и гидродинамические постоянные  $A_0$ :

$$A_0 = (\eta_0 D/T)(M_{sD}[\eta]/100)^{1/3} \quad (2)$$

Динамическое ДЛП в потоке (эффект Максвелла) 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 [4] и Не-Не-лазером в качестве светового источника (длина волны  $\lambda = 6328 \times 10^{-8}$  см). Эллиптический поворотный компенсатор имел относительную разность хода  $\Delta\lambda/\lambda = 0.0366$ . Динамическое ДЛП в потоке измеряли при 21°C, для чего применяли

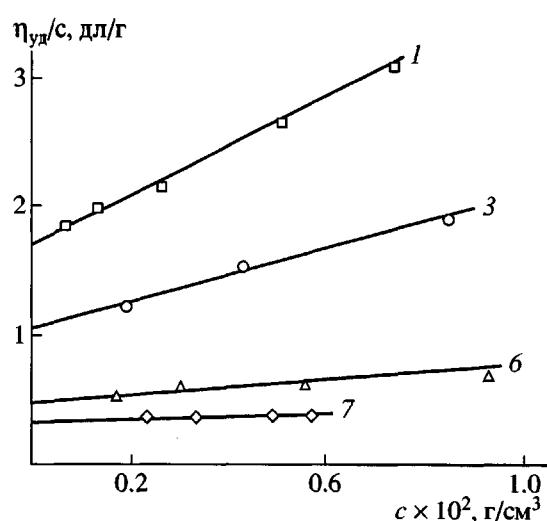


Рис. 1. Концентрационные зависимости приведенной вязкости для ПФФ-2 в диоксане. Номера кривых соответствуют номерам фракций в таблице.

принудительное водяное термостатирование прибора.

Равновесное и неравновесное электрическое двойное лучепреломление (ЭДЛ, эффект Керра) изучали в прямоугольно-импульсных и синусоидально-импульсных электрических полях [7, 8]. Использовали фотоэлектрическую схему регистрации с модуляцией эллиптичности поляризации света. Источником света служил Не-Не-лазер, а 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.

#### Молекулярные характеристики ПФФ-2 в растворах в диоксане

Фракция, №	$[\eta]$ , см <sup>3</sup> /г	$D \times 10^7$ , см <sup>2</sup> с <sup>-1</sup>	$s \times 10^{13}$ , с	$M_{sD} \times 10^{-3}$	$A_0 \times 10^{10}$ , эрг/К	$M_{\eta D} \times 10^{-3}$	$\Delta n/\Delta\tau \times 10^{10}$ , г <sup>-1</sup> см с <sup>2</sup>	$K \times 10^{10}$ , г <sup>-1</sup> см <sup>5</sup> (300 В) <sup>-2</sup>
1	170	1.0	1.7	180	2.8	200	83.5	0.41
2	120	1.85	1.3	74	3.4	85	76	0.21
3	110	1.75	1.0	60	3.0	83	80	0.45
4	80	2.4	1.0	44	3.3	48	—	—
5	50	2.8	0.9	34	3.0	28	64	0.37
6	49	2.8	0.85	32	2.9	27.5	73.5	0.32
7	36	4.6	0.7	16	3.4	14	62	0.44
8	35	4.7	—	—	3.1	13	—	—
9	33	4.2	—	—	3.1	14	—	—

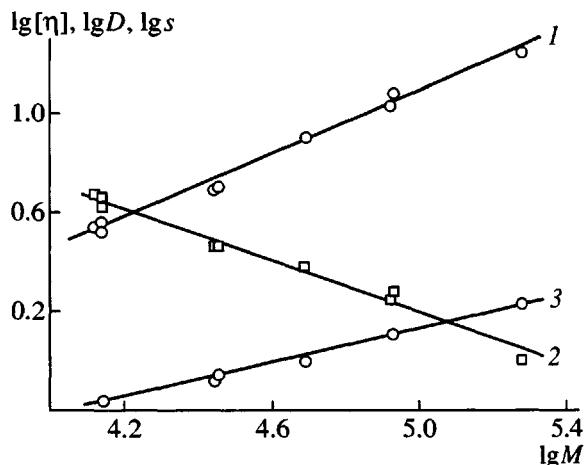


Рис. 2. Зависимости  $\lg[\eta]$  (1),  $\lg D$  (2) и  $\lg s$  (3) от  $\lg M$  для ПФФ-2 в диоксане.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Гидродинамические свойства

На рис. 2 приведены зависимости  $\lg[\eta]$ ,  $\lg D$  и  $\lg s$  от  $\lg M$  для ПФФ-2 в диоксане ( $24^{\circ}\text{C}$ ), которые могут быть аппроксимированы прямыми. Соответствующие им уравнения Марка–Куна–Хаувинка имеют вид

$$[\eta] = 0.034M^{0.72}$$

$$D = 1.88 \times 10^{-4}M^{-0.62} \quad (3)$$

$$s = 1.76 \times 10^{-15}M^{0.38}$$

Нет оснований связывать показатели степени в уравнениях для  $[\eta]$  и  $D$ , превосходящие по абсолютной величине 0.5, с объемным набуханием молекул в хороших растворителях. Действительно, для ПФФ-1 [2], в котором содержание боковых заместителей в цепи больше, чем в ПФФ-2, набухание молекул в том же растворителе (диоксане) не наблюдали. Поэтому повышенные показатели степени в уравнениях (3) следует приписать протеканию макромолекул в растворителе, связанному с их значительной скелетной жесткостью.

Равновесную жесткость молекул ПФФ-2 оценивали на основе теорий гидродинамических свойств червеобразной цепи с протеканием без объемных эффектов [9–12].

На рис. 3 приведены экспериментальные зависимости от  $M^{1/2}$  величин  $\eta_0 DM/RT$  (полученных из

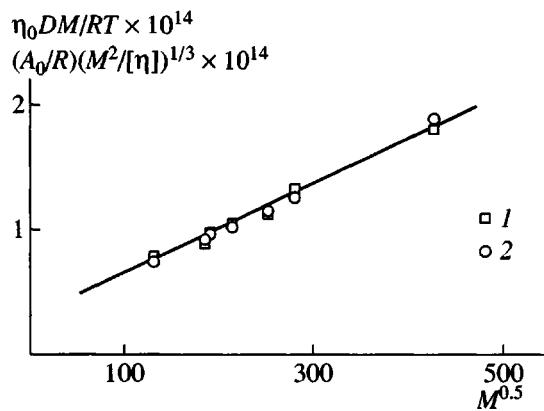


Рис. 3. Зависимости  $\eta_0 DM/RT$  (1) и  $(A_0/R)(M^2/[\eta])^{1/3}$  (2) от  $M^{0.5}$  для ПФФ-2 в диоксане.

$D$ ) и  $(A_0/R)(M^2/[\eta])^{1/3}$  (найденных из  $[\eta]$ ). Множитель  $(A_0/R)$  здесь введен для совмещения экспериментальных точек, отвечающих  $[\eta]$  и  $D$ , по оси ординат. Экспериментальные данные аппроксимированы линейной функцией в соответствии с формулой

$$\eta_0 DM/RT = P^{-1}(M_0/\lambda A)^{0.5}M^{0.5} + B_2(d/A) \quad (4)$$

теории поступательного трения для области  $L/A \geq 2.3$  [9] и соотношением

$$(M^2/[\eta])^{1/3} = \Phi_{\infty}^{-1/3}(M_0/\lambda A)^{0.5}M^{0.5} + 0.73\Phi_{\infty}^{-1/3}[\ln(A/d) - 0.75] \quad (5)$$

теории характеристической вязкости [10, 11] для области  $(L/A)^{1/2} \geq 5.8(d/A)$  [12]. В формулах (4) и (5)  $M_0 = 456$  молекулярная масса мономерного звена полимера,  $\lambda$  — длина проекции звена на направление максимально вытянутой молекулярной цепи в *транс*-конформации, равная  $11.2 \times 10^{-8}$  см,  $A$  — длина сегмента Куна,  $d$  — гидродинамический диаметр цепи,  $P$  — постоянная теории поступательного трения червеобразной модели молекулы, равная 5.11 [9]; предельное значение коэффициента Флори  $\Phi_{\infty} = 1.53 \times 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> в соответствии со средней экспериментальной величиной  $A_0 = 3.11 \times 10^{-10}$  эрг/К. Слагаемое  $B_2(d/A)$  уравнения (4), учитывающее вклад протекания цепи в ее поступательную подвижность, можно представить [5, 9] как

$$B_2(d/A) = (3\pi)^{-1}[-1 - 0.01412(d/A)^2 +$$

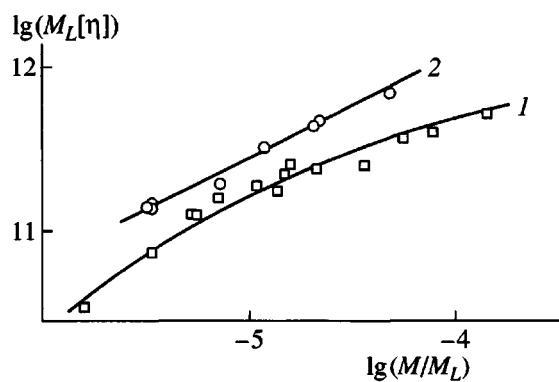


Рис. 4. Зависимости  $\lg(M_L[\eta])$  от  $\lg(M/M_L)$  для ПФФ-1 (1) и ПФФ-2 (2).

$$+ 0.0059(d/A)^4 \ln(d/A) - 1.0561 - 0.1667(d/A) - (6)$$

$$- 0.19(d/A)^2 - 0.0224(d/A)^3 + 0.019(d/A)^4 \}$$

По наклону экспериментальной прямой 1 на рис. 3 и отсекаемому ею на оси ординат отрезку, а также уравнениям (4), (5) и (6) найдены длина сегмента Куна  $A = 98 \times 10^{-8}$  см и гидродинамический диаметр цепи  $d = 12 \times 10^{-8}$  см. Величина  $d$  разумно коррелирует с химическим строением изучаемого полимера. Аналогичный анализ для *цистранс*-конформации цепи ( $\lambda = 9.7 \times 10^{-8}$  см) приводит к значению  $A = 110 \times 10^{-8}$  см.

Фактор заторможенности внутримолекулярных вращений  $\sigma = (A/A_f)^{0.5} = 1.48$ . В определяющей его формуле  $A_f$  – длина сегмента Куна при полной свободе внутренних вращений вокруг связей основной цепи, которую можно записать как

$$A_f = \frac{l}{\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)} \frac{1 - \cos(\theta)}{1 + \cos(\theta)} \quad (7)$$

Она равна  $44.8 \times 10^{-8}$  см ( $\theta = 120^\circ$  – угол между связями основной цепи, соединяемыми *мета*-фениленовым циклом,  $l = 12.9 \times 10^{-8}$  см – расстояние между центрами ближайших по цепи *мета*-фениленовых циклов). Полученная величина фактора заторможенности характерна для гибкоцепных полимеров со стерическим взаимодействием в боковых привесках [5].

Важно подчеркнуть, что представленный выше анализ гидродинамических данных для ПФФ-2 про-

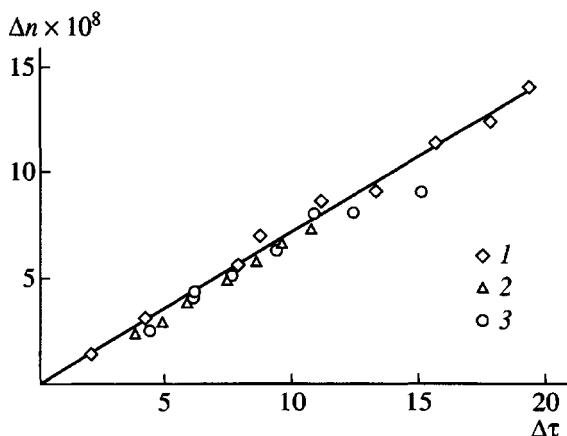


Рис. 5. Зависимости ДЛП  $\Delta n$  от напряжения сдвига  $\Delta\tau = g(\eta - \eta_0)$  для фракций 2 (1) и 6 (2, 3) ПФФ-2.  $c = 0.42$  (1), 0.3 (2) и 0.56 г/дл (3).

веден в предположении того, что наиболее вытянутая конформация макромолекул представляет собой плоскую *транс* (или *цис-транс*) цепь. Полученные при этом значения равновесной жесткости цепи и ее эффективного гидродинамического диаметра разумно коррелируют со структурой макромолекул ПФФ-2. Это указывает на существенные отличия в конформационных характеристиках макромолекул ПФФ-2 и ПФФ-1.

Сравнение гидродинамических характеристик макромолекул проведено по данным о характеристической вязкости. На рис. 4 представлены зависимости  $\lg(M_L[\eta])$  от  $\lg(M/M_L)$  для ПФФ-1 и ПФФ-2 (линии 1 и 2 соответственно). Кривая 1 лежит ниже прямой 2, что означает большую компактность молекул полимера ПФФ-1 при одной и той же длине цепи у обоих полимеров. Величины длины сегмента Куна у обоих полимеров, однако, близки. Большая компактность макромолекул ПФФ-1 связана с отличием наиболее вытянутой конформации молекулярной цепи от априорной *транс-транс*-последовательности мономерных звеньев [2]. Высокая компактность макромолекул ПФФ-1, обнаруженная в работе [2], может быть объяснена в рамках модели обобщенной (спиральной) червеобразной цепи [4], предполагающей возможность уменьшения  $\lambda$  – проекции мономерной единицы на направление роста цепи.

#### Динамооптические свойства ПФФ-2

Результаты, полученные методом динамического ДЛП в потоке, проиллюстрированы на рис. 5,

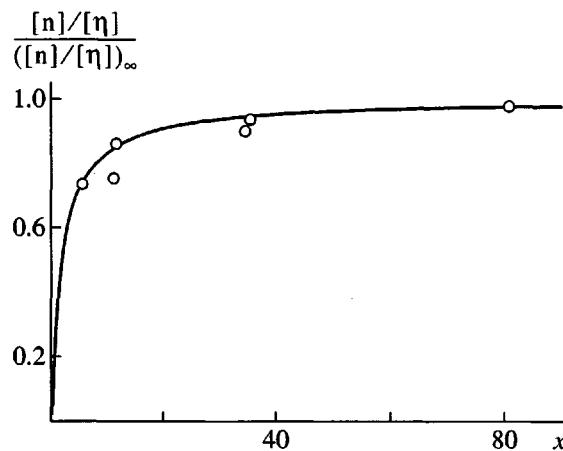


Рис. 6. Отношение величины  $[n]/[\eta]$  к ее предельному значению в гауссовой области  $([n]/[\eta])_\infty$  как функции приведенной длины цепи  $x$ .

на котором представлены зависимости ДЛП  $\Delta\eta$  от напряжения сдвига  $\Delta t = g(\eta - \eta_0)$  ( $g$  – градиент скорости жидкости,  $\eta$  и  $\eta_0$  – вязкость раствора и растворителя соответственно) для фракций 2 и 6 ПФФ-2. Наблюданное положительное ДЛП пропорционально  $\Delta t$  в области использованных градиентов скорости потока. Аналогичные результаты были получены для всех изученных фракций ПФФ-2. В исследованной области концентраций величины  $\Delta\eta/\Delta t$  не проявляли концентрационной зависимости, поэтому характеристические величины  $[n]/[\eta]$ , представленные в таблице, определены как средние по концентрациям значения оптического коэффициента сдвига.

На рис. 6 показано отношение величины  $[n]/[\eta]$  к ее предельному значению в гауссовой области  $([n]/[\eta])_\infty$  в зависимости от приведенной длины цепи  $x = L/a = 2L/A$  ( $L$  – контурная длина цепи,  $a$  – персистентная длина). При этом построении в качестве ММ полимера брали величину  $M_{D\eta}$ , а  $M_L$  считали равной  $43.9 \times 10^8 \text{ см}^{-1}$ , т.е. среднему между величинами  $M_L$ , соответствующими *транс*- и *цис-транс*-конформации макромолекул ПФФ-2. Видно, что отношение  $[n]/[\eta]$  в изученном интервале ММ проявляет молекулярно-массовую зависимость, что типично для жестких или полужестких цепных молекул.

Для интерпретации результатов, полученных методом динамического ДЛП в потоке, зависимость  $[n]/[\eta]$  от  $x$  следует сопоставить с соответств-

вующей теоретической зависимостью для кинетически жестких червеобразных цепей [5]:

$$\frac{[n]/[\eta]}{([n]/[\eta])_\infty} = \frac{3}{5} \frac{f_1(x)x\langle h^4 \rangle}{f_2(x)\langle h^2 \rangle^2} \quad (8)$$

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

Здесь отношение моментов функции распределения по длине векторов  $h$ , соединяющих концы червеобразной цепи,  $\langle h^4 \rangle/\langle h^2 \rangle^2$  учитывает полидисперсность макромолекул по конформациям. Величина  $([n]/[\eta])_\infty$ , отвечающая  $M \rightarrow \infty$ , определяется известным соотношением Куна

$$\left( \frac{[n]}{[\eta]} \right)_\infty = \frac{4\pi}{45kT} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} (\alpha_1 - \alpha_2), \quad (9)$$

где  $n$  – показатель преломления растворителя,  $(\alpha_1 - \alpha_2)$  – оптическая анизотропия сегмента Куна,  $T$  – температура.

Экспериментальные точки наилучшим образом согласуются с теоретической зависимостью (8) при  $([n]/[\eta])_\infty = 85 \times 10^{-10} \text{ г}^{-1} \text{ см} \text{ с}^2$  и  $a = 55 \times 10^{-8} \text{ см}$ . Длина сегмента Куна  $A = 2a = 110 \text{ \AA}$ , полученная из молекулярно-массовой зависимости динамического ДЛП в потоке, практически совпадает с таковой, определенной выше методами молекулярной гидродинамики. Подчеркнем, что проведенный анализ данных динамического ДЛП в потоке основан на выборе величин  $M_L$  (или  $\lambda$ ), соответствующих плоским *транс*- и *цис-транс*-конформациям полимерной цепи ПФФ-2. Этот выбор также подтверждает сделанный выше вывод о том, что конформационные характеристики макромолекул ПФФ-2 кардинально отличаются от таковых для ПФФ-1.

Используя значение  $([n]/[\eta])_\infty$  по соотношению (9) несложно рассчитать оптическую анизотропию сегмента Куна ПФФ-2  $(\alpha_1 - \alpha_2) = 1090 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ . Это значение несколько превышает величину  $(\alpha_1 - \alpha_2)$  для ПФФ-1, что выглядит вполне естественно, так как в основную цепь ПФФ-2 введено дополнительное фенильное кольцо в *пара*-положении, увеличивающее оптическую анизотропию мономерного звена в направлении роста цепи. Однако, если сопоставить оптическую анизотропию мономерного звена ПФФ-2 в направлении роста цепи  $\Delta a = 103 \times 10^{-25} \text{ см}^3$  с аналогичной величиной для ПФФ-1 [2], то различие будет пя-

тикратным. Этот на первый взгляд парадоксальный факт объясняется существенными различиями в конформациях макромолекул ПФФ-1 и ПФФ-2. Действительно, в работе [2] было показано, что *пара*-ароматическая ось мономерного звена ПФФ-1 составляет большой (более 50°) угол с направлением роста обобщенной червеобразной цепи. Поэтому величина проекции оптической анизотропии мономерного звена ПФФ-1 на данное направление невелика. Оптическая анизотропия  $\beta$  единицы длины цепи ПФФ-2 составляет  $10.4 \times 10^{-17} \text{ см}^2$ , что достаточно типично для макромолекул, имеющих в основной цепи большое число фенильных циклов [5].

Наличие в составе макромолекул ПФФ-2 только фенильных циклов, соединенных связями C–C с хорошо известными величинами оптических поляризуемостей, делает заманчивой возможность расчета оптической анизотропии мономерного звена этого полимера с использованием валентно-оптической схемы. Такие расчеты были нами выполнены. Они приводят к значению оптической анизотропии мономерного звена ПФФ-2 в направлении роста цепи  $\Delta a_{\text{расчет}} \approx 70 \times 10^{-25} \text{ см}^3$  ( $\Delta a_{\text{расчет}}$  получена усреднением величин оптической анизотропии, соответствующих плоским *транс*- или *цис-транс*-конформациям). Оптическая анизотропия единицы длины цепи оказалась равной  $\beta_{\text{расчет}} = 6.7 \times 10^{-17} \text{ см}^2$ . Видно, что рассчитанные таким образом величины  $\Delta a_{\text{расчет}}$  (или  $\beta_{\text{расчет}}$ ) заметно меньше полученных экспериментально.

Причина такого несоответствия, по-видимому, заключается в существенной роли оптических эффектов формы в явлении динамического ДЛП в потоке ПФФ-2. Действительно, инкременты показателя преломления фракций ПФФ-2 весьма велики. Прежде чем попытаться учесть вклад оптических эффектов формы в экспериментальные оптические характеристики макромолекул ПФФ-2, необходимо отметить одно существенное обстоятельство. Имеющиеся на сегодняшний день теоретические соотношения, позволяющие рассчитывать вклады оптических эффектов формы в наблюдаемое динамическое ДЛП в потоке, адекватно описывают основные закономерности, а именно, зависимость этих вкладов от показателей преломления, ММ полимера и его сегментов, асимметрии формы клубка и т.д. Однако они не могут претендовать на абсолютную количественную

точность, поэтому приводимые ниже расчеты носят оценочный характер.

Во-первых, нетрудно показать, что вклад оптического эффекта макроформы в наблюдаемое динамическое ДЛП в потоке даже для наиболее высокомолекулярных фракций ПФФ-2 составляет порядка 10% от вклада эффекта микроформы. Поэтому при дальнейших оценках им можно пренебречь. Оптическая анизотропия сегмента Куна, обусловленная вкладом эффекта микроформы, может быть рассчитана по соотношению [5]

$$(\alpha_1 - \alpha_2)_{fs} = \left( \frac{n_k^2 - n_s^2}{4\pi n_s} \right)^2 \frac{M_A}{\rho N_A} (L_2 - L_1) \quad (10)$$

Здесь  $n_k$ ,  $n_s$  – показатели преломления сухого полимера и растворителя соответственно,  $M_A$  – молекулярная масса сегмента Куна,  $\rho$  – плотность полимера,  $(L_2 - L_1)$  – фактор формы сегмента, который можно положить равным  $2\pi$ . При подстановке  $n_k$  в соотношение (10) использовали среднюю величину инкремента показателя преломления по всем изученным фракциям ПФФ-2. Полученная таким образом оптическая анизотропия сегмента Куна, обусловленная оптическим эффектом микроформы, равна  $(\alpha_1 - \alpha_2)_{fs} \approx 390 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ , и соответственно в расчете на одно мономерное звено  $\Delta a_{fs} = 37 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ . Если сложить величины  $\Delta a_{\text{расчет}}$  и  $\Delta a_{fs}$ , то получится значение  $107 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ , хорошо согласующееся с экспериментальным. Приведенные выше оценки показывают, что существенную роль в явлении динамического ДЛП в потоке ПФФ-2 в диоксане играет оптический эффект микроформы, вклад которого составляет 30–40% от экспериментально наблюданной величины ДЛП.

### Электрическое двойное лучепреломление ПФФ-2

Результаты, полученные методом равновесного ЭДЛ для ПФФ-2 иллюстрирует рис. 7, на котором представлены зависимости ДЛП  $\Delta n$  от квадрата напряженности прямоугольно-импульсного поля  $E^2$  для растворов фракции 2 ПФФ-2 с разными концентрациями. Видно, что в области использованных напряжений величина  $\Delta n$  для раствора пропорциональна  $E^2$ . Это указывает на выполнение закона Керра. Аналогичные результаты получены для всех исследованных фракций ПФФ-2.

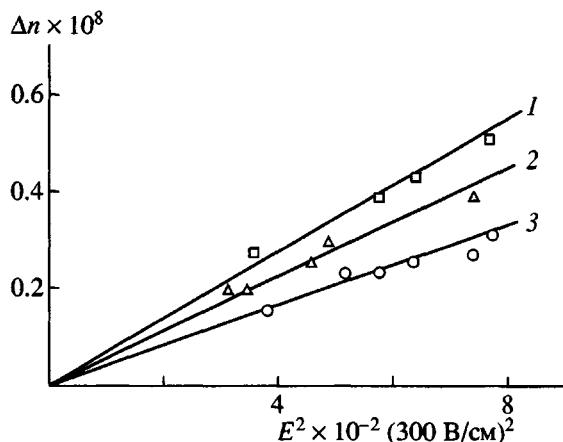


Рис. 7. Зависимость двойного лучепреломления от квадрата напряженности электрического поля для диоксана (1) и фракции 2 ПФФ-2 (2, 3).  $c = 0.24$  (2) и  $0.43$  г/дл (3).

Из экспериментальных зависимостей были определены удельные постоянные Керра  $K_c$  по соотношению

$$K_c = \frac{\Delta n}{cE^2}, \quad (11)$$

где  $\Delta n$  – избыточная величина ДЛП, вносимая растворенным полимером концентрации  $c$ . Величина  $K_c$  для ПФФ-2 не обнаруживала концентрационной зависимости, что позволило найти характеристическую константу Керра  $K$ , определяемую выражением

$$K = \lim_{c \rightarrow 0} K_c \quad (12)$$

как среднее по концентрациям значение  $K_c$ . Величины  $K$  для изученных фракций ПФФ-2 представлены в таблице.

ЭДЛ растворов ПФФ-2 в диоксане не проявляет дисперсии в области частот до  $10^6$  Гц, это указывает на то, что переориентация неполярных макромолекул ПФФ-2 в электрическом поле обусловлена лишь анизотропией их диэлектрической поляризуемости.

Значения  $K$  для ПФФ-2 в диоксане оказались выше, чем для ПФФ-1 [3] в том же растворителе. Это, по всей видимости, обусловлено несколько большими значениями оптической и диэлектрической анизотропии сегмента Куна в ПФФ-2 по сравнению с ПФФ-1.

Отметим, что величина  $K$  для ПФФ-2 практически не зависит от ММ. Данное обстоятельство дает основание считать, что для количественной интерпретации результатов равновесного ЭДЛ в растворах ПФФ-2 (как и в случае ПФФ-1) разумно воспользоваться теорией Петерлина–Штуарта [13], предполагающей независимую ориентацию сегментов Куна макромолекулы в электрическом поле. Результаты этой теории для неполярных макромолекул можно представить в виде

$$K = \frac{4\pi N_A}{135kTnM_A} \left[ \frac{(n^2 + 2)(\epsilon + 2)}{3} \right]^2 (\alpha_1 - \alpha_2)^2, \quad (13)$$

где  $\epsilon$  и  $n$  – диэлектрическая проницаемость и показатель преломления диоксана. Подстановка в соотношение (13) найденных выше значений  $M_A$  и  $(\alpha_1 - \alpha_2)$  приводит к величине  $K = 0.37 \times 10^{-10}$  см<sup>5</sup> г<sup>-1</sup> (300 В)<sup>-2</sup>, которая хорошо согласуется с экспериментально определенными значениями (таблица).

Фракция 2 ПФФ-2 была также изучена методом ЭДЛ в хлороформе. Оказалось, что равновесная константа Керра для ПФФ-2 в хлороформе в ~6 раз больше, чем в случае диоксана. Этот результат следует интерпретировать как проявление ориентационной корреляции между неполярной макромолекулой полимера и полярными молекулами растворителя. Это явление радикально меняет электрооптические характеристики изучаемых макромолекул [14, 15]. Детально для неполярных макромолекул полифениленов оно было исследовано в недавней работе [3].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщая результаты, полученные для ПФФ-2 в настоящем исследовании и для ПФФ-1 в наших предыдущих работах [2, 3], еще раз подчеркнем кардинальные различия в конформационных характеристиках этих схожих по структуре полифениленов. Введение дополнительного фенильного цикла в *пара*-положении в основную цепь ПФФ-2 привело к разрушению “вторичной” структуры макромолекулы, обнаруженной для ПФФ-1. Несмотря на то, что формально величины равновесной жесткости цепей ПФФ-1 и ПФФ-2 очень близки, эти характеристики по сути относятся к совершенно различным молекулярным моделям.

Из результатов настоящей работы также следует, что основное влияние на формирование столь необычной конформации макромолекул

ПФФ-1 оказывают прежде всего внутримолекулярные взаимодействия между боковыми фенильными заместителями. Именно они поддерживают неплоскую “вторичную” структуру макромолекул ПФФ-1, которая появляется, разумеется, благодаря чередованию *пара*- и *мета*-включений фенильных циклов в основную цепь.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shifrina Z.B., Averina M.S., Rusanov A.L., Wagner M., Mullen K. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 10. P. 3525.
2. Андреева Л.Н., Бушин С.В., Беляева Е.В., Безрукова М.А., Аверина М.С., Кештров М.Л., Шифрина З.Б., Рusanov A.L., Цветков Н.В. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 2. С. 248.
3. Цветков Н.В., Ксенофонтов И.В., Куракина В.О., Аверина М.С., Кештров М.Л., Шифрина З.Б., Рusanov A.L. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 2. С. 297.
4. Yamakawa H. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 3. P. 692.
5. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
6. Бушин С.В., Смирнов К.П., Беляева Е.В., Цветков В.Н., Билибин А.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 5. С. 895.
7. Цветков В.Н., Коломиец И.П., Лезов А.В., Степченков А.С. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 25. № 6. С. 1327.
8. Лезов А.В., Цветков Н.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 162.
9. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 3. P. 407.
10. Yamakawa H., Yoshizaki T. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 3. P. 633.
11. Бушин С.В., Цветков В.Н., Лысенко Е.Б., Емельянов В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 11. С. 2494.
12. Бушин С.В., Цветков В.Н., Астапенко Э.П., Беляева Е.В., Скороходов С.С., Зуев В.В., Центель Р. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 1. С. 19.
13. Stuart H.A., Peterlin A. Kunstliche Doppelbrechung // Das Makromolekul in Losungen / Herausgeb. H.A. Stuart. Berlin: Springer, 1953. S. 569.
14. Цветков В.Н., Цветков Н.В. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 9. С. 900.
15. Цветков Н.В., Ксенофонтов И.В., Беляева Е.В., Цветков В.Н. // Докл. РАН. 1998. Т. 361. № 4. С. 507.

### Hydrodynamic, Conformational, and Electrooptical Properties of Phenylated Poly(phenylene) Macromolecules in Solutions

N. V. Tsvetkov\*, S. V. Bushin\*\*, V. O. Ivanova\*, M. A. Bezrukova\*\*, E. P. Astapenko\*\*, O. A. Kuz'mina\*, Z. B. Shifrina\*\*\*, A. L. Rusanov\*\*\*, M. S. Averina\*\*\*, and E. G. Bulycheva\*\*\*

\*Fock Research Institute of Physics, St. Petersburg State University,  
ul. Ul'yanovskaya 1, Petrodvorets, 198904 Russia

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

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

**Abstract**—A phenylated poly(phenylene) in dioxane solutions in the molecular mass range  $M = (14–200) \times 10^3$  was studied by the methods of molecular hydrodynamics (viscometry, velocity sedimentation, translational diffusion), optics, and electrooptics. It was shown that the length of the Kuhn segment is  $A = 98 \times 10^{-8}$  cm, the effective hydrodynamic diameter of a chain is  $d = 12 \times 10^{-8}$  cm, and the optical anisotropies of the polymer segment and its monomer unit are  $(\alpha_1 - \alpha_2) = 1090 \times 10^{-25}$  cm<sup>3</sup> and  $\Delta\alpha = 103 \times 10^{-25}$  cm<sup>3</sup>, respectively. It was demonstrated that the optical effect due to microform makes an appreciable contribution to the observed dynamic birefringence of the polymer. Electrooptical studies of the polyphenylene agree well with conformational and optical properties of its nonpolar macromolecules and may be described within the framework of the Peterlin–Stuart theory. Comparative analysis of the molecular characteristics of the polyphenylene under examination and of a previously studied polymer with a similar structure was performed. It was found that the incorporation of an additional *para*-phenylene ring into the main chain of polyphenylenes, which increases the distance between phenylated phenylenes, causes dramatic changes in the conformational characteristics of macromolecules.