

УДК 541.64:537.3:535.5

ЭЛЕКТРО- И ДИНАМООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ МОДИФИЦИРОВАННОГО FRECHET-ДЕНДРОНАМИ ПОЛИСТИРОЛА В РАСТВОРАХ¹

© 2006 г. А. В. Лезов, Г. Е. Полушкина, С. А. Ковшик,
М. Е. Михайлова, Т. Н. Семенихина, А. П. Ковшик, Е. И. Рюмцев

Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока
Санкт-Петербургского государственного университета
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

Поступила в редакцию 12.09.2005 г.
Принята в печать 22.02.2006 г.

Исследованы электрооптические, динамические и диэлектрические свойства растворов модифицированного Frechet-дендронами генерации 1–4 ПС в бензоле, хлороформе и ТГФ. Постоянная Керра и оптический коэффициент сдвига для всех исследованных полимеров совпадают по знаку и возрастают по абсолютной величине при увеличении номера генерации дендрона. Собственная оптическая анизотропия мономерного звена молекул дендронизированного ПС имеет отрицательный знак и возрастает по абсолютной величине при увеличении степени генерации дендрона. Обнаружена частотная дисперсия постоянной Керра и диэлектрической поляризации растворов модифицированного полимера. Соотношение между временами релаксации, характеризующими дисперсию диэлектрической проницаемости и постоянной Керра растворов, и временами установления и спада электрического двойного лучепреломления, измеренными при включении и выключении прямоугольно-импульсного поля, не подчиняется теории продольной релаксации для полярных макромолекул. Времена релаксации диэлектрической поляризации и электрического двойного лучепреломления возрастают при увеличении номера генерации дендронов.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большое внимание уделяется синтезу и изучению физико-химических свойств модифицированных дендронами полимеров [1–9]. Эти соединения представляют интерес для создания новых функциональных материалов, применяемых в наноэлектронике, фармакологии, медицине и других областях.

Молекулярные свойства дендронизированного ПС изучены методами вискозиметрии, динамического и статического рассеяния света, малоуглового нейтронного рассеяния и изотермической диффузии в работах [4–9]. Гидродинамические и электрооптические свойства ПС, модифицированного Frechet-дендронами третьей генерации с полярными группами CO, исследованы в работе

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03-03-32823) и программы "Университеты России" (проект УР 06.01.319).

E-mail: lezov@paloma.spbu.ru (Лезов Андрей Владимирович).

[8]. Было обнаружено, что постоянная Керра K для этого полимера на несколько порядков выше, чем для ПС с той же степенью полимеризации. В отличие от ПС, молекулы которого ориентируются в электрическом поле по мелкомасштабному механизму, для макромолекул дендронизированного ПС характерна крупномасштабная ориентация, при которой молекула движется как целое.

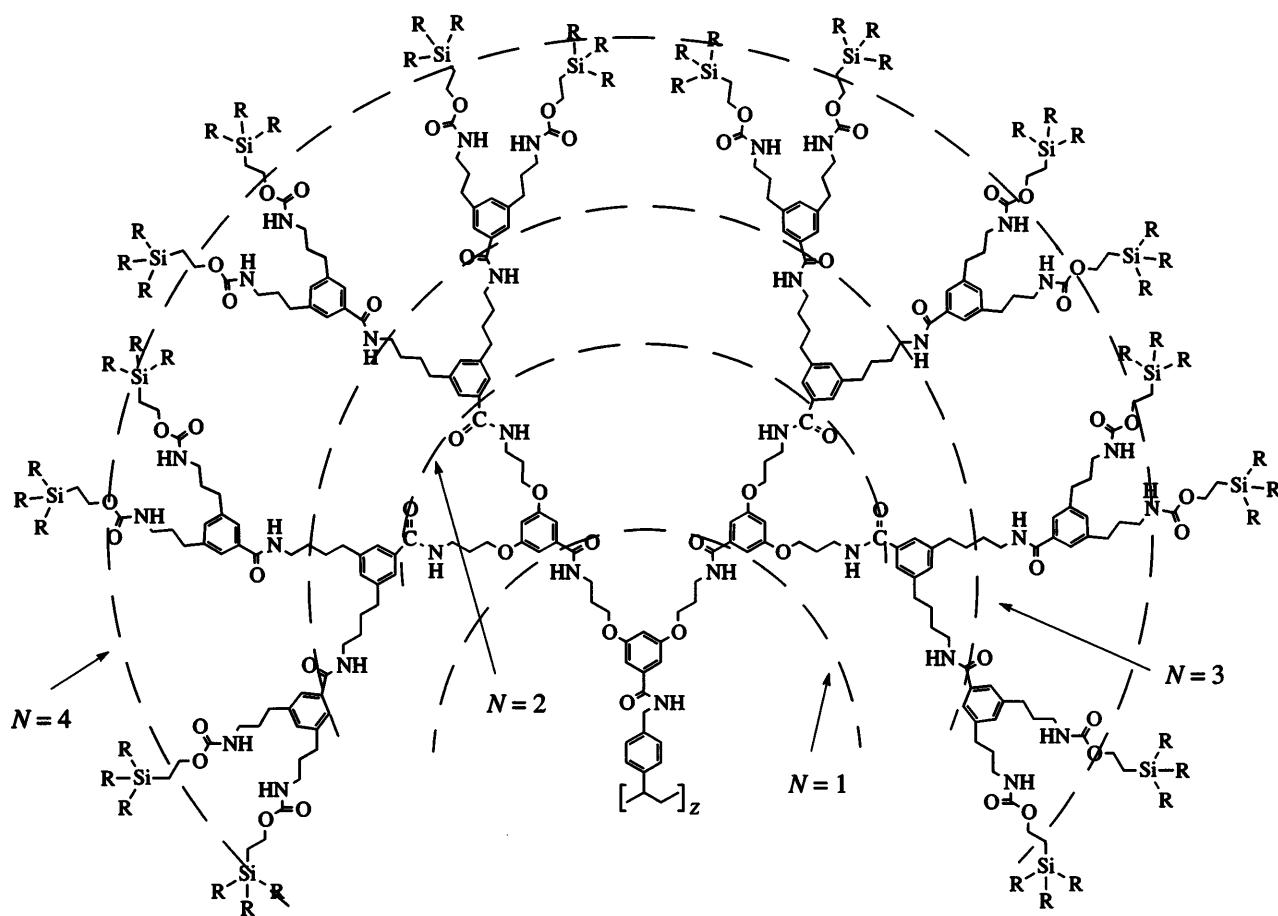
В работах [4, 9] исследованы гидродинамические и конформационные свойства молекул ПС, модифицированного Frechet-дендронами генерации 1–4. Было установлено, что эти макромолекулы находятся в конформации статистического клубка. Увеличение номера генерации дендрона приводит к возрастанию гидродинамических размеров макромолекул, что обусловлено повышением их равновесной жесткости вследствие стерических взаимодействий между дендронами.

Настоящая работа является продолжением исследований молекулярных свойств ПС, модифицированного Frechet-дендронами генерации 1–4. В ней рассмотрены электрическое и динамиче-

кое двойное лучепреломление, а также диэлектрическая поляризация в растворах дендронизированного ПС. Основное внимание уделено изучению влияния номера генерации дендрона на электрооптические и динамические свойства молекул, установлению природы электрооптического эффекта в растворах полимера. Для решения этих задач использованы методы диэлектрической спектроскопии, электро- и динамооптики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служил ПС, модифицированный Frechet-дендронами первой (ПСД-1), второй (ПСД-2), третьей (ПСД-3) и четвертой (ПСД-4) генерации, синтезированный по схеме, приведенной в работе [3]. Химическая структура повторяющихся звеньев макромолекул представлена ниже.



($R = \text{CH}_3$, N – номер генерации дендрона).

Молекулярная масса M образцов, определенная методами вискозиметрии, статического и динамического рассеяния света в работе [9], приведена в табл. 1.

Растворы ПСД-1–ПСД-4 в бензоле (плотность $\rho_0 = 0.879 \text{ г}/\text{см}^3$, вязкость $\eta_0 = 0.600 \text{ сП}$, диэлектрическая проницаемость $\epsilon_0 = 2.284$ и показатель преломления $n_0 = 1.5011$), в хлороформе ($\rho_0 = 1.488 \text{ г}/\text{см}^3$, $\eta_0 = 0.542 \text{ сП}$, $\epsilon_0 = 4.806$, $n_0 = 1.4455$) и в ТГФ ($\rho_0 = 0.8892 \text{ г}/\text{см}^3$, $\eta_0 = 0.44 \text{ сП}$, $\epsilon_0 = 7.6$, $n_0 = 1.405$) готовили как и в работе [9]. Выбор раз-

личных растворителей обусловлен тем, что образцы ПСД-3 и ПСД-4 растворялись только в ТГФ.

Электрическое (ЭДЛ) и динамическое ДЛП измеряли компенсационным методом с применением модуляции эллиптичности поляризации света при 294 К [10, 11]. Применили прямоугольно-импульсные и синусоидально-импульсные электрические поля. Время среза прямоугольного импульса не превышало $0.6 \times 10^{-6} \text{ с}$, а частоту f заполнения синусоидальных импульсов варьировали от 3 до 600 кГц. Ячейкой Керра служила стеклянная трубка с впаянными в нее титановы-

Таблица 1. Молекулярно-массовые, конформационные и оптические характеристики ПСД-1–ПСД-4

Образец	M_0	Растворитель	$[\eta] \times 10^2, \text{ см}^3/\text{г}$	$M_{D\eta} \times 10^{-6}$	S	$\frac{\Delta n}{\Delta \tau} \times 10^{10}, \text{ г}^{-1} \text{ см} \text{ с}^2$	$\Delta \alpha_{is} \times 10^{23}, \text{ см}^3$	$\Delta a_i \times 10^{25}, \text{ см}^3$
ПСД-1	671	Бензол	–	–	–	-18	–	–
		Хлороформ	–	–	–	-29	–	–
		ТГФ	0.69	1.10	15	-11	-8	-53
ПСД-2	1459	Хлороформ	–	–	–	-22	–	–
		ТГФ	0.57	2.19	33	33	-20	-61
ПСД-3	2907	ТГФ	0.43	2.70	60	61	-60	-100
ПСД-4	5803	ТГФ	0.43	5.78	93	–	–	–

ми электродами с длиной 1.5 см по ходу луча и с зазором между ними 0.015 см. ДЛП измеряли в титановом приборе с внутренним ротором. Высота ротора по ходу светового луча равна 3.4 см, зазор между статором и ротором – 0.025 см. В качестве источника света использовали Не-Не-лазер с длиной волны 632.8 нм.

Вязкость растворов дендронизированного ПС измеряли при 294 К в капиллярном вискозиметре Оствальда с временем истечения растворителя 47.1 с.

Диэлектрическую поляризацию растворов ПСД-1–ПСД-4 изучали с помощью измерителей емкости Е8-2 и Е7-5А в области частот синусоидального поля 1 кГц–1.5 МГц. Раствор заливали в конденсатор, состоящий из двух коаксиальных цилиндров из нержавеющей стали. Собственная емкость конденсатора $C_0 = 103 \text{ пФ}$. Для градуировки конденсатора использовали стандартные жидкости: тетрахлорметан, бензол, декан. Показатели преломления растворов определяли на рефрактометре ИРФ-23 по желтой линии натрия. Все измерения проводили при 296 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены зависимости двойного лучепреломления Δn от градиента скорости потока G для растворов ПСД-1, ПСД-2 и ПСД-3 в бензole, хлороформе и ТГФ. Все экспериментальные зависимости аппроксимировали прямыми линиями, проходящими через начало координат. Значения оптического коэффициента сдвига

$\Delta n/\Delta \tau$ для ПСД-1–ПСД-3 рассчитывали из наклона этих прямых по формуле [11, 12]

$$\frac{\Delta n}{\Delta \tau} = \left(\frac{\Delta n}{G(\eta - \eta_0)} \right)_{G \rightarrow 0}, \quad (1)$$

где η – вязкость раствора.

Оптический коэффициент сдвига $\Delta n/\Delta \tau$ для ПСД-1 в ТГФ имеет отрицательный знак, а для

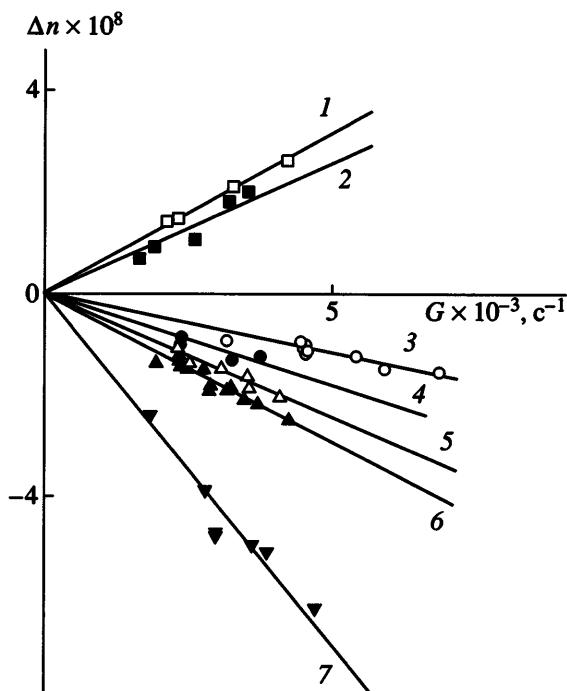


Рис. 1. Зависимость ДЛП Δn от градиента скорости потока G для ПСД-2 (1, 5), ПСД-3 (2) и ПСД-1 (3, 4, 6, 7) в ТГФ (1, 2, 4), бензole (3) и в хлороформе (5–7). $c = 0.68$ (1), 0.404 (2), 0.514 (3), 0.940 (4), 0.696 (5), 0.518 (6) и 0.999 г/дл (7).

ПСД-2 и ПСД-3 – положительный (табл. 1). В хлороформе знак $\Delta n/\Delta\tau$ для ПСД-2 отрицательный. Это показывает, что на величину $\Delta n/\Delta\tau$ модифицированного дендронами ПС влияют оптические эффекты формы [11, 12]. Дополнительная анизотропия молекулы, вызванная оптическим взаимодействием отдельных участков цепи между собой, становится тем больше, чем выше инкремент показателя преломления раствора dn/dc .

В данном случае измеряемая величина $\Delta n/\Delta\tau$ может быть представлена как сумма трех вкладов, обусловленных собственной анизотропией макромолекулы ($\Delta n/\Delta\tau$)_i, анизотропией микроформы ($\Delta n/\Delta\tau$)_{fs}, и анизотропией макроформы ($\Delta n/\Delta\tau$)_f [12]:

$$\frac{\Delta n}{\Delta\tau} = \left(\frac{\Delta n}{\Delta\tau}\right)_i + \left(\frac{\Delta n}{\Delta\tau}\right)_{fs} + \left(\frac{\Delta n}{\Delta\tau}\right)_f \quad (2)$$

Необходимо отметить, что величины ($\Delta n/\Delta\tau$)_f и ($\Delta n/\Delta\tau$)_{fs} всегда вносят положительный вклад в наблюдаемую величину $\Delta n/\Delta\tau$.

Исследование гидродинамических свойств модифицированного дендронами ПС [9] показало, что молекулы ПСД-1–ПСД-4 имеют свернутую клубкообразную конформацию. Это позволяет использовать для расчета собственной оптической анизотропии статистического сегмента молекул $\Delta\alpha_{is}$ соотношения, полученные для макромолекулярных клубков [12]:

$$\left(\frac{\Delta n}{\Delta\tau}\right)_i = \frac{4\pi}{45n_0} \frac{(n_0^2 + 2)^2}{kT} \Delta\alpha_{is}$$

$$\left(\frac{\Delta n}{\Delta\tau}\right)_{fs} = \frac{4(n_0^2 + 2)^2 \rho}{45n_0 k N_A T} \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 M_0 S e_s$$

$$\left(\frac{\Delta n}{\Delta\tau}\right)_f = \frac{0.231 \Phi_\infty (n_0^2 + 2)^2}{\pi N_A R T n_0} \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 \frac{M}{[\eta]}$$

Здесь $[\eta]$ и M_0 – характеристическая вязкость полимера и молекулярная масса его мономерного звена. Плотность сухого полимера $\rho = 1.1$ г/см³ считали одинаковой для всех исследованных образцов, коэффициент асимметрии формы сегмента e_s принимали равным 0.3 [12]. Число мономерных звеньев в сегменте Куна S , рассчитанное как отношение его длины A к проекции мономерного звена на направление цепи $\lambda = 0.25$ нм, при-

веденено в табл. 1. Инкремент показателя преломления раствора dn/dc для ПСД-1–ПСД-3 удалось надежно определить только в ТГФ [9], поэтому значения собственной оптической анизотропии статистического сегмента молекул $\Delta\alpha_{is}$ были рассчитаны по уравнению (2) и экспериментальным величинам $[\eta]$, M и $\Delta n/\Delta\tau$, измеренным в этом растворителе (табл. 1).

Собственная оптическая анизотропия статистического сегмента молекул ПСД-1–ПСД-3 $\Delta\alpha_{is}$ имеет отрицательный знак, как у ПС и ряда гребнеобразных полимеров акрилового и метакрилового ряда [11, 12]. Это свидетельствует о том, что оптическая поляризуемость молекул модифицированного дендронами ПС в направлении, нормальном к основной цепи, больше, чем в продольном.

Сопоставление величин собственной оптической анизотропии мономерного звена молекул $\Delta\alpha_i = \Delta\alpha_{is}/S$ для ПСД-1–ПСД-3 (табл. 1) и ПС (-18×10^{-25} см³ [12]) показывает, что присоединение дендронов к цепи ПС приводит к возрастанию абсолютного значения $\Delta\alpha_i$. Это согласуется с результатами расчетов оптической анизотропии Frechet-дендронов первой и второй генерации в вакууме, выполненных методом РМ-3 с использованием пакета “HyperChem”.

Зависимости равновесного ЭДЛ Δn от квадрата напряженности электрического поля E хорошо аппроксимировались прямыми линиями, проходящими через начало координат, что указывает на выполнение закона Керра. Из наклонов этих прямых для раствора с концентрацией c (Δn) и растворителя (Δn_0) были рассчитаны удельные постоянные Керра полимера $K = \frac{\Delta n - \Delta n_0}{c E^2}$ [11].

Постоянные Керра K для ПСД-1–ПСД-4 определяли экстраполяцией их концентрационных зависимостей к бесконечному разбавлению (рис. 2, табл. 2). По абсолютной величине постоянная Керра для ПСД-1 более чем на три порядка превосходит значение K для ПС [11]. Это показывает, что присоединение дендронов к основной цепи молекулы вызывает значительные изменения в ее электрооптических характеристиках.

При увеличении номера генерации дендронов N знак постоянной Керра K изменяется с отрицательного на положительный, и ее величина воз-

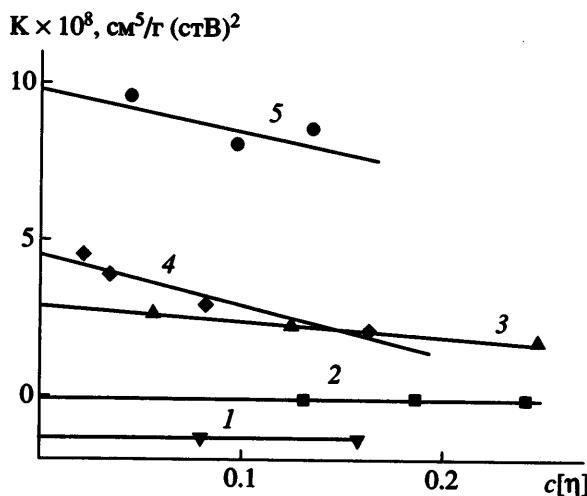


Рис. 2. Зависимости постоянной Керра K от объемной доли полимера в растворе $c[\eta]$. 1 – ПСД-2 в хлороформе, 2–5 – соответственно ПСД-1, ПСД-2, ПСД-3 и ПСД-4 в ТГФ.

растает (табл. 2). Необходимо отметить, что знак постоянной Керра K и оптического коэффициента сдвига $\Delta n/\Delta t$ для ПСД-1–ПСД-3 во всех использованных растворителях совпадает. Это свидетельствует о том, что молекулы модифицированного дендронами ПС ориентируются осью своей наибольшей оптической поляризуемости параллельно направлению электрического поля [11].

На рис. 3 представлены частотные зависимости приведенной постоянной Керра $K(f)/K_0$ для ПСД-1–ПСД-4, измеренные в синусоидально-импульсном поле. Согласно теории релаксации ЭДЛ, частотная зависимость постоянной составляющей ЭДЛ наблюдается для полярных молекул и описывается формулой [11]

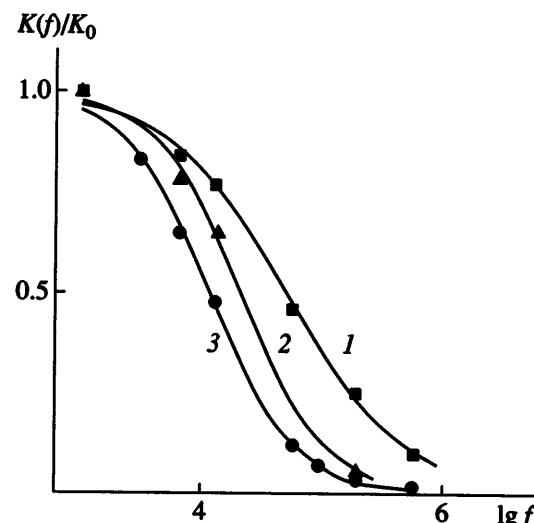


Рис. 3. Частотные зависимости приведенной постоянной Керра $K(f)/K_0$ для растворов ПСД-1 (1), ПСД-3 (2) и ПСД-4 (3) в ТГФ. $c = 0.47$ (1), 0.38 (2) и 0.225 г/дл (3).

ляющей ЭДЛ наблюдается для полярных молекул и описывается формулой [11]

$$K(f) = \frac{K_0}{1 + (2\pi f \tau_-)^2} \quad (3)$$

Здесь K_0 – постоянная Керра полимера, измеренная на низких частотах f (рис. 3). Для всех исследованных полимеров значение K_0 совпадало с равновесной постоянной Керра K , определенной в прямоугольно-импульсном поле. Времена релаксации ЭДЛ $\tau_- = 1/2\pi f$ рассчитывали из частоты f , соответствующей полувысоте спада дисперси-

Таблица 2. Электрооптические и динамические характеристики молекул ПСД-1–ПСД-4

Образец	Растворитель	$K \times 10^{10}$, $\text{см}^5/\text{г (стВ)}^2$	$\frac{\tau_-}{\eta_0} \times 10^6$, $\text{с}/\text{сП}$	$\frac{\tau_e}{\eta_0} \times 10^6$, $\text{с}/\text{сП}$	$\mu, \text{Д}$	$\mu_0, \text{Д}$	$\frac{\langle \tau_R \rangle}{\eta_0} \times 10^6$, $\text{с}/\text{сП}$	$\frac{\langle \tau_d \rangle}{\eta_0} \times 10^6$, $\text{с}/\text{сП}$
ПСД-1	Бензол	-12	10	13	570	3.6	12	10
	Хлороформ	-32	11	–	–	–	11	11
	ТГФ	-15	9	–	–	–	11	11
ПСД-2	Хлороформ	-132	22	29	880	4.0	19	20
	ТГФ	267	27	–	–	–	23	23
ПСД-3	ТГФ	450	23	27	1190	5.0	23	23
ПСД-4	ТГФ	990	34	41	1390	4.6	39	36
ПС[11]	Тетрахлорметан	0.04	–	–	–	–	–	–

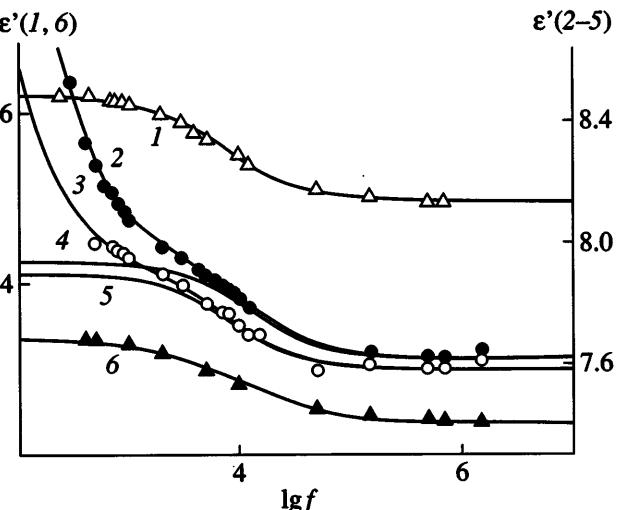


Рис. 4. Экспериментальные (точки) и теоретические (кривые) частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' для растворов ПСД-2 (1), ПСД-3 (2, 4), ПСД-4 (3, 5) и ПСД-1 (6) в хлороформе (1), ТГФ (2–5) и в бензole (6). $c = 0.95$ (1), 0.32 (2, 4), 0.23 (3, 5), и 2.29 г/дл (6). $\alpha = 0.2$ (1), 0.15 (2–5), 0.25 (6). $A = 0$ (1, 4–6) и 1 (2, 3). $B = 0$ (1, 4–6), 170 (2) и 70 (3). $\beta = 1$ (2, 3). $\epsilon(0) = 7.905$ (2, 4) и 7.890 (3, 5). $\epsilon_{\infty} = 7.602$ (2, 4) и 7.595 (3, 5). Кривые 4 и 5 рассчитаны по уравнению Коул–Коула при соответствующих значениях τ_{ϵ} (табл. 2).

онной кривой. Времена релаксации τ_{ϵ} не зависели от концентрации растворов, поэтому в табл. 2 приведены их средние по экспериментальному разбросу значения, отнесенные к вязкости растворителя η_0 . Необходимо отметить, что частотная зависимость константы Керра K оказалась шире дебаевской, рассчитанной по формуле (3) с одним временем релаксации τ_{ϵ} . Это свидетельствует о полидисперсности исследуемых полимеров по временам релаксации.

Наличие дисперсии постоянной составляющей ЭДЛ, а также совпадение знаков постоянной Керра и оптического коэффициента сдвига позволяет оценить величину продольной составляющей дипольного момента в молекулах модифицированного дендронами ПС.

Постоянная Керра K для полярных клубковых молекул определяется продольной составляющей дипольного момента и оптической анизотропией статистического сегмента цепи. Это позволяет рассчитать продольную компоненту дипольного

момента звена цепи $\mu_{0\parallel}$ из экспериментальных значений K и $\Delta n/\Delta t$ по выражению [11]

$$\mu_{0\parallel} = \sqrt{\frac{90kTM_0}{N_A(\epsilon_0 + 2)^2 S \Delta n} \frac{K}{\Delta t}} \quad (4)$$

Продольная составляющая дипольного момента мономерного звена $\mu_{0\parallel} = 3.1$ Д, вычисленная по формуле (4) для ПСД-1 в бензole, оказалась меньше дипольного момента группы CONH $\mu_{\text{CONH}} = 3.7$ Д [13]. Для ПСД-2 и ПСД-3 значения $\mu_{0\parallel}$, рассчитанные по данным, полученным в ТГФ, практически не отличались друг от друга и были равны 4.8 ± 0.1 Д.

Кроме измерения равновесных свойств и динамики ЭДЛ в синусоидально-импульсных полях изучали дисперсию диэлектрической проницаемости растворов ПСД-1–ПСД-4.

На рис. 4 представлены зависимости действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' от $\lg f$ для растворов ПСД-1–ПСД-4. В низкочастотной области величина ϵ' для растворов ПСД-1 и ПСД-2 в бензole и хлороформе остается постоянной и равной своему равновесному значению $\epsilon(0)$. Диэлектрическая проницаемость растворов ПСД-3 и ПСД-4 в ТГФ возрастает при понижении частоты f . В области высоких частот величина $\epsilon' = \epsilon_{\infty}$ для растворов всех исследованных полимеров соответствовала диэлектрической проницаемости растворителя ϵ_0 . Экспериментальные зависимости ϵ' от $\lg f$ для ПСД-1–ПСД-4 были сопоставлены с теоретическими, рассчитанными с использованием уравнения для комплексной диэлектрической проницаемости раствора ϵ [14]

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon(0) - \epsilon_{\infty}}{1 + (i2\pi f \tau_{\epsilon})^{1-\alpha}} + \frac{iA}{f} + \frac{B}{f^{\beta}} \quad (5)$$

Здесь A , B , β и α – подгоночные параметры, τ_{ϵ} – время релаксации диэлектрической поляризации раствора. Третье и четвертое слагаемые учитывают вклад в ϵ , вносимый электропроводностью раствора и емкостью приэлектродного двойного слоя на низких частотах. В отсутствие этих двух вкладов соотношение (5) сводится к формуле Коул–Коула [15]. Как видно из рис. 4, для ПСД-1 в бензole и ПСД-2 в хлороформе экспериментальные зависимости ϵ' от $\lg f$ хорошо описываются уравнением (5) без учета двух по-

следних вкладов. Экспериментальные зависимости ϵ' от $\lg f$ для ПСД-3 и ПСД-4 в ТГФ аппроксимируются кривыми, рассчитанными по выражению (5) с учетом вклада проводимости и емкости двойного приэлектродного слоя. Кривые 4 и 5 на рис. 4 – частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости для растворов ПСД-3 и ПСД-4 в ТГФ, вычисленные по уравнению Коул–Коула при соответствующих значениях $\epsilon(0)$, ϵ_∞ и τ_ϵ .

Для всех исследованных полимеров параметр α , характеризующий ширину распределения по временам релаксации, находится в диапазоне 0.15–0.25, что свидетельствует об умеренной полидисперсности образцов ПСД-1–ПСД-4. Необходимо отметить, что для всех полимеров времена релаксации диэлектрической поляризации τ_ϵ и электрического двойного лучепреломления τ_n , отнесенные к вязкости соответствующих растворителей η_0 , близки и возрастают при увеличении номера генерации дендрона N (табл. 2).

Дипольный момент молекул дендронизированного ПС определяли по методу Гугенгейма–Смита [13, 15]. Диэлектрический инкремент раствора $\Delta\epsilon/W$ рассчитывали из наклона зависимости разности $\Delta\epsilon$ равновесного значения диэлектрической проницаемости раствора $\epsilon(0)$ и растворителя ϵ_0 от массовой концентрации полимера W (рис. 5). Дипольный момент μ молекул ПСД-1–ПСД-4 вычисляли по формуле [13]

$$\mu^2 = \frac{27kT}{4\pi N_A(\epsilon_0 + 2)^2} \left(\frac{\Delta\epsilon}{W} - \frac{n^2 - n_0^2}{W} \right) M, \quad (6)$$

где n – показатель преломления раствора. Необходимо отметить, что вклад второго слагаемого в правой части уравнения (6) во всем исследованном диапазоне концентраций раствора был на три порядка меньше, чем вклад первого. Полученные таким образом значения μ для ПСД-1–ПСД-4 приведены в табл. 2.

Дипольный момент мономерного звена μ_0 макромолекул ПСД-1–ПСД-4, находящихся в конформации статистического клубка, рассчитывали по формуле [11]

$$\mu_0 = \mu \left(\frac{M_0}{MS} \right)^{1/2} \quad (7)$$

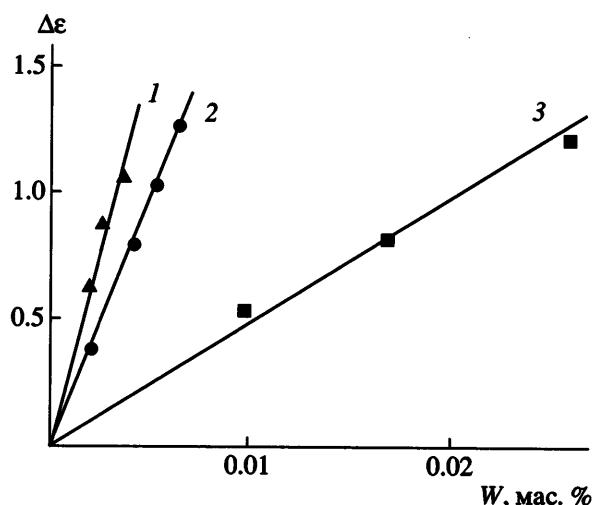


Рис. 5. Зависимость разности $\Delta\epsilon$ диэлектрических проницаемостей раствора $\epsilon(0)$ и растворителя ϵ_0 от массовой концентрации полимера W для ПСД-3 в ТГФ (1), ПСД-2 в хлороформе (2) и ПСД-1 в бензоле (3).

Следует отметить, что количественное сопоставление экспериментальных значений μ_0 с теоретическими, рассчитанными из химической структуры повторяющегося звена полимера, может быть сделано только для ПСД-1, исследованного в неполярном растворителе бензоле (табл. 2). Дипольный момент мономерного звена молекул ПСД-1 несколько превосходит его продольную составляющую и дипольный момент Frechet-дендрона первой генерации $\mu_d = 3.2$ Д, рассчитанный в вакууме с использованием пакета “HyperChem”. Дипольные моменты повторяющихся звеньев молекул ПСД-3 и ПСД-4, вычисленные по данным в ТГФ, практически не зависят от номера генерации дендрона (табл. 2).

Применение электрических полей различной конфигурации позволяет получить полную информацию о динамических свойствах макромолекул и природе электрооптического эффекта в их растворах. На рис. 6 представлены временные зависимости приведенного двойного лучепреломления $\Delta n(t)/\Delta n(0)$ для модифицированного дендронами ПС, полученные при включении (установление) и выключении (спад) прямоугольно-импульсного поля. Времена установления $\langle \tau_R \rangle$ и спада $\langle \tau_d \rangle$ ЭДЛ были рассчитаны из площади соответствующих фигур на рис. 6 [11, 16]. Эти времена не зависели от концентрации раствора в исследованном интервале, поэтому в табл. 2 приведены

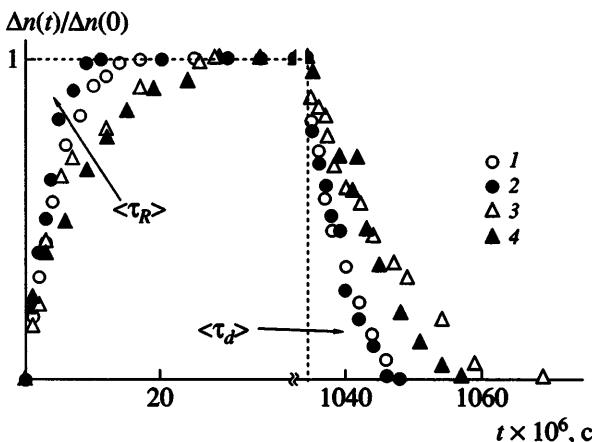


Рис. 6. Зависимость приведенного двойного лучепреломления $\Delta n(t)/\Delta n(0)$ от времени t для ПСД-1 (1, 2) и ПСД-2 (3, 4) в хлороформе (1, 3, 4) и ТГФ (2). $c = 0.407$ (1), 0.19 (2), 0.522 (3) и 0.154 г/дл (4).

их средние по экспериментальному разбросу значения, отнесенные к вязкости растворителя η_0 .

Кривые $\Delta n(t)/\Delta n(0)$, описывающие установление и свободную релаксацию ЭДЛ, нельзя было аппроксимировать экспонентой с одной постоянной времени, что указывает на полидисперсность изучаемых полимеров по временам релаксации. Параметром, характеризующим полидисперсность полимеров, служит отношение среднего времени свободной релаксации $\langle\tau_d\rangle$ к времени релаксации $\langle 1/\tau \rangle^{-1}$, рассчитанному из начального наклона зависимости $\ln[\Delta n(t)/\Delta n(0)]$ от времени t для спада ЭДЛ [16]. Отношение этих времен для ПСД-1–ПСД-4 получилось близким к 1.4, что подтверждает вывод о полидисперсности исследованных образцов по временам релаксации.

Сопоставление значений $\langle\tau_d\rangle$ с молекулярной массой M и характеристической вязкостью $[\eta]$ по формуле $F = \frac{M[\eta]\eta_0}{6\langle\tau_d\rangle RT}$, выполненное в работе [9], показало, что молекулы ПСД-1–ПСД-4 ориентируются в электрическом поле как целое по механизму крупномасштабного движения. Значение коэффициента $F = 0.4 \pm 0.1$, характеризующего размеры и конформацию макромолекул, практически совпадало со значением 0.42, рассчитанным для модели сплошной непротекаемой сферы [11]. Таким образом, как и в случае исследованного ранее ПС, модифицированного дендронами третьей генерации, включение в состав молекулы дендро-

нов приводит к повышению не только равновесной, но и кинетической жесткости полимерной цепи [8].

Значения $\langle\tau_R\rangle/\eta_0$ и $\langle\tau_d\rangle/\eta_0$ близки в различных растворителях и возрастают при увеличении номера генерации дендрона N (табл. 2). Принимая во внимание, что время свободной релаксации ЭДЛ $\langle\tau_d\rangle$ пропорционально кубу гидродинамического радиуса макромолекул [11], можно предположить, что их размеры возрастают в ряду ПСД-1–ПСД-4. Это согласуется с результатами гидродинамических исследований [9].

Для установления природы электрооптического эффекта в растворах модифицированного дендронами полимера необходимо рассмотреть соотношение между временами релаксации для установления $\langle\tau_R\rangle$ и спада $\langle\tau_d\rangle$ ЭДЛ. Согласно теории релаксации ЭДЛ в растворах полимеров, отношение $\langle\tau_R\rangle/\langle\tau_d\rangle$ не зависит от полидисперсности полимера по временам релаксации и равно четырем для кинетически жестких и трем для кинетически гибких полярных макромолекул [11]. Для ПСД-1–ПСД-4 отношение $\langle\tau_R\rangle$ и $\langle\tau_d\rangle$ не превышает 1.2 (табл. 2), что характерно для неполярных молекул.

Кроме того, для всех исследованных полимеров не выполняется соотношение между временами релаксации τ_e , τ_\sim , $\langle\tau_R\rangle$ и $\langle\tau_d\rangle$, полученное в теории продольной релаксации диэлектрической поляризации и ЭДЛ растворов полимеров с полярными молекулами (табл. 2) [11, 17]. Согласно этой теории, отношение времени τ_e или τ_\sim к $\langle\tau_d\rangle$ равно двум для кинетически гибких и трем для кинетически жестких полярных молекул с диполем в основной цепи.

Расхождение теории и эксперимента может быть обусловлено тем, что в молекулах ПСД-1–ПСД-4 дипольный момент повторяющегося звена принадлежит боковой группе – дендрону. Ориентация таких молекул в электрическом поле является суперпозицией движения полярных боковых групп и основной цепи макромолекулы [17, 18]. При этом обратное время релаксации диэлектрической поляризации раствора τ_e равно сумме обратных времен, характеризующих движение боковых групп τ_s и основной цепи τ [17]. Измеряемые величины τ_e или τ_\sim будут определяться наименьшим из времен, характеризующих динамику макромолекулы, и их отношение к $\langle\tau_d\rangle$ окажется

меньше предсказанного теорией продольной релаксации полярных макромолекул.

Анализ динамических характеристик позволяет предположить, что в отсутствие внешнего поля суммарный дипольный момент у молекул ПСД-1–ПСД-4 отсутствует. Причиной этого является беспорядочная, случайная ориентация дипольных моментов дендронов относительно друг друга. В электрическом поле происходит поляризация макромолекуллярных клубков, обусловленная ориентацией дипольных моментов полярных групп Frechet-дендронов. Появление отличной от нуля составляющей дипольного момента, направленной вдоль контура цепи, приводит к ориентации макромолекул модифицированного дендронами ПС в электрическом поле.

В заключение необходимо отметить, что природа электрооптического эффекта в растворах модифицированного дендронами ПС и полимеров, молекулы которых имеют постоянной дипольный момент, принадлежащий основной цепи, существенно отличается. Для таких полимеров, как, например, полибутилизоцианат, постоянный дипольный момент макромолекул направлен вдоль вектора, соединяющего концы цепи, а соотношение между τ_{\perp} , $\langle \tau_R \rangle$ и $\langle \tau_d \rangle$ соответствует теории продольной релаксации ЭДЛ [11]. Природа электрического двойного лучепреломления в растворах модифицированного дендронами ПС аналогична той, которая обнаружена у исследованного ранее гребнеобразного полимера с полярными боковыми группами, присоединенными непосредственно к основной цепи [19].

Авторы выражают благодарность профессору A.D. Schlueter и доктору A. Zhang за предоставленные образцы, а также С.К. Филиппову за проведение расчетов по программе "HyperChem".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Percec V., Schlueter D. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 19. P. 5783.
2. Neubert I., Amoulong-Kirstein E., Schlueter A.D., Dautzenberg H. // Macromol. Rapid. Commun. 1996. V. 17. P. 517.
3. Neubert I., Schlueter D. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 26. P. 9372.
4. Forster S., Neubert I., Schlueter D., Lindner P. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 12. P. 4043.
5. Schlueter A.D., Rabe J.P. // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. V. 39. № 6. P. 864.
6. 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.
7. Цветков Н.В., Иванова В.О., Ксенофонтов И.В., Гирбасова Н.В., Билибин А.Ю. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 2. С. 253.
8. Мельников А.Б., Полушкина Г.Е., Антонов Е.А., Рюмцев Е.И., Лезов А.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 7. С. 1158.
9. Лезов А.В., Мельников А.Б., Филиппов С.К., Полушкина Г.Е., Антонов Е.А., Михайлова М.Е., Рюмцев Е.И. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 3. С. 508.
10. Цветков В.Н., Коломиец И.П., Лезов А.В., Степченков А.С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 24. № 6. С. 1327.
11. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
12. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
13. Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д. Справочник по дипольным моментам. М.: Высшая школа, 1971.
14. Scmalfuss H., Shen D., Tschierske C., Kresse H. // Liq. Cryst. 1999. V. 26. № 12. P. 1767.
15. Сажин Б.И. Электрические свойства полимеров. М.: Химия, 1970.
16. Fredericq E., Houssier C. Electric Dichroism and Electric Birefringence. Oxford.: Clarendon Press, 1973.
17. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986.
18. Stockmayer W.H. // Pure Appl. Chem. 1967. V. 15. P. 539.
19. Лезов А.В., Михайлова М.Е., Ковшик С.А., Полушкина Г.Е., Рюмцев Е.И. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 7. С. 1123.

Electrical and Dynamooptical Properties of Frechet Dendron-Modified Polystyrene Molecules in Solutions

A. V. Lezov, G. E. Polushina, S. A. Kovshik, M. E. Mikhailova,
T. N. Semenikhina, A. P. Kovshik, and E. I. Ryumstev

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

Abstract—The electrooptical, dynamic, and dielectric characteristics of polystyrene modified by the Frechet dendrons of 1–4 generations have been studied in benzene, chloroform, and THF solutions. It has been shown that the Kerr constant and the shear optical coefficient for all the studied polymers coincide in sign and their absolute values increase with the dendron generation number. The intrinsic optical anisotropy of the repeating unit of dendronized polystyrene molecules is negative in sign, and its absolute value tends to grow with an increase in the generation number of dendrons. The frequency dispersions of the Kerr constant and of the dielectric polarization have been discovered for solutions of the modified polymer. The ratio between the times of relaxation characterizing the dispersion of dielectric permittivity and of the Kerr constant of solutions and the times of a rise and decay of electric birefringence measured on the onset and termination of the rectangular-pulsed field does not obey the longitudinal relaxation theory for polar macromolecules. The relaxation times of dielectric polarization and of electric birefringence tend to increase with the dendron generation number.