

УДК 541.64:535.5

ЭФФЕКТЫ МАКСВЕЛЛА И КЕРРА В РАСТВОРАХ ЛИНЕЙНЫХ ДЕНДРИТНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ¹

© 2008 г. Н. В. Цветков*, Л. Н. Андреева**, С. В. Бушин**,
Н. В. Гирбасова***, А. Ю. Билибин***

*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

***Санкт-Петербургский государственный университет.
Химический факультет

198904 Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 26

Методами двойного лучепреломления в потоке, а также равновесного и неравновесного электрического двойного лучепреломления исследованы образцы линейных дендритных полимеров первой и второй генераций. Боковые дендроны присоединены к основной полимерной цепи бензамидными группировками и содержат длинные гексилоксикарбонильные концевые фрагменты. Проведен детальный анализ оптических, динамических и дипольно-конформационных характеристик исследованных макромолекул. Установлено, что макромолекулы дендритных полимеров с дендронами на основе *L*-аспарагиновой кислоты обладают постоянным дипольным моментом и переориентируются во внешних электрических и гидродинамических полях по механизму крупномасштабного вращения. Введение жестких бензамидных фрагментов существенно увеличивает равновесную жесткость, оптическую анизотропию и дипольный момент мономерных звеньев дендритных макромолекул. Детально проанализирована роль эффектов микро- и макроформы в формировании оптических характеристик изученных макромолекул.

ВВЕДЕНИЕ

Повышенный интерес к исследованию дендритных макромолекул обусловлен необходимостью развития общих фундаментальных представлений о свойствах гиперразветвленных полимерных структур, а также возможностями дальнейшей модификации их поверхности различными функциональными группами, что дела-

ет эти объекты перспективными с точки зрения их практического применения. Результаты исследований линейных дендронизованных полимеров показали, что свойства их макромолекул существенно зависят от номера генерации боковых дендритных заместителей [1–3], однако роль структуры самих дендронов в формировании характеристик дендритных макромолекул изучена явно недостаточно. Нами выполнены систематические исследования линейных поликарилатов с боковыми дендронами на основе *L*-аспарагиновой кислоты [4–9]. Отличительная особенность

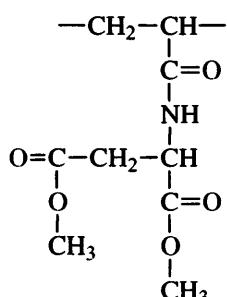
¹ Работа была представлена на IV Всероссийской Каргинской конференции, посвященной 100-летию со дня рождения академика В.А. Каргина, “Наука о полимерах 21-му веку”.

E-mail: ntsvet@mail.wplus.net (Цветков Николай Викторович).

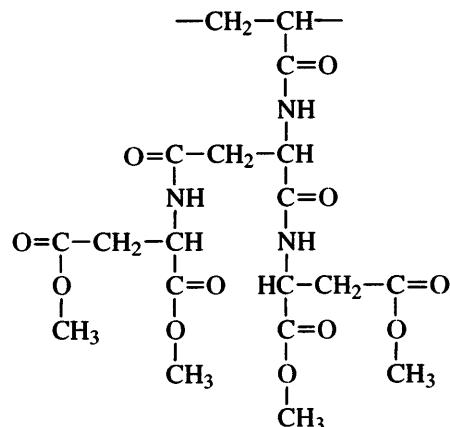
этих дендритных полимеров – значительное количество водородных связей между боковыми заместителями, что обусловливает необычное сочетание сравнительно невысокой равновесной

жесткости их макромолекул со значительной кинетической жесткостью.

Ранее [4, 5] были изучены дендритные полимеры серии Р1 первой и второй генераций



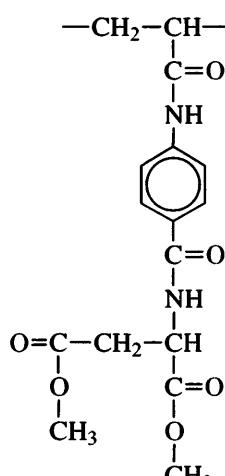
Р1-1



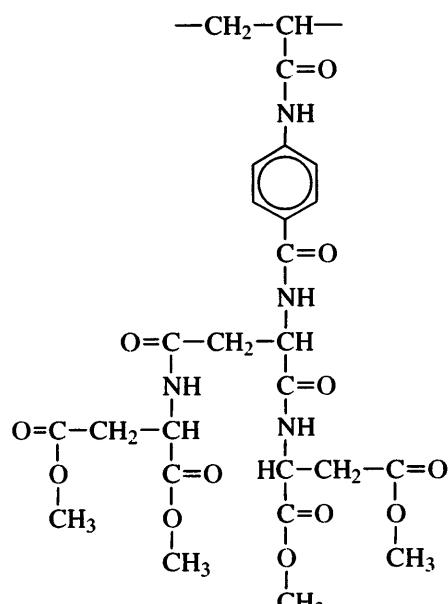
Р1-2

Затем [6] исследовали полимеры серии Р2 первой и второй генерации, отличающиеся от Р1 вве-

дением жестких бензамидных фрагментов в боковые заместители.



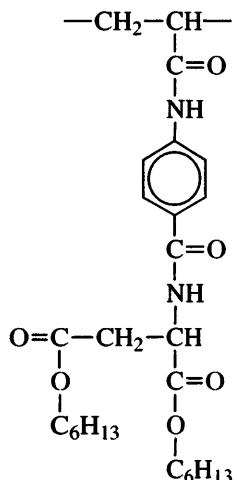
Р2-1



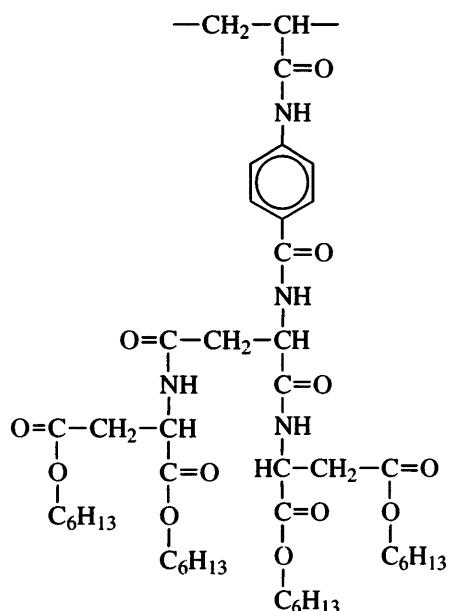
Р2-2

В работе [9] нами исследованы гидродинамические свойства полимеров серии Р3, содержащих

в боковых дендритных заместителях длинные концевые алифатические группы C_6H_{13} .



Р3-1



Р3-2

Введение гексилоксикарбонильных групп не только увеличило разветвленность макромолекул, но и существенно улучшило растворимость полимеров. Это позволило изучить полимеры серии Р3 первой и второй генераций (Р3-1 и Р3-2) не только в дихлоруксусной кислоте (ДХУК) + 0.3 М LiCl, но и в бромоформе.

В настоящей работе полимеры серии Р3 исследованы методами динамического двойного лучепреломления (эффект Максвелла) и равновесного и неравновесного электрического двойного лучепреломления (ЭДЛ, эффект Керра). Подчеркнем, что перечисленные методики являются уникальными, а анализ с их помощью оптических, конформационных и дипольных параметров полимерных молекул осуществляется лишь в ряде отечественных лабораторий. Вместе с тем в сочетании с методами молекулярной гидродинамики они позволяют более детально охарактеризовать свойства индивидуальных макромолекул в растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Динамическое двойное лучепреломление 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 [10] и Не-Не-лазером в качестве светового источника (длина волны $\lambda = 6328$ нм). Эллиптический поворотный компенсатор имел относительную разность хода $\Delta\lambda/\lambda = 0.0366$. Динамическое ДЛП изучали при 24°C, применяя принудительное водяное термостатирование прибора; равновесное и неравновесное ЭДЛ исследовали в прямоугольно-импульсных [11] и синусоидально-импульсных [12] электрических полях. Использовали фотоэлектрическую схему регистрации с модуляцией эллиптичности поляризации света для повышения чувствительности [10, 13]. 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.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Двойное лучепреломление в потоке

Анизотропия цепной молекулы определяется [10] оптической поляризуемостью сегмента ($\alpha_1 - \alpha_2$) и степенью ее свернутости h/L

$$(\gamma_1 - \gamma_2)_i = (3/5)(\alpha_1 - \alpha_2)(h^2/AL)/[1 - (2/5)h^2/L^2], \quad (1)$$

где $(\alpha_1 - \alpha_2)$ – разность поляризуемостей сегмента, h – расстояние между концами цепи, A – длина

Таблица 1. Показатели преломления и инкременты для исследованных систем

Полимер	Растворитель	n_s	dn/dc
P3-1	Бромоформ	1.586	-0.054
	ДХУК + 0.3 M LiCl	1.468	0.064
P3-2	Бромоформ	1.586	-0.079
	ДХУК + 0.3 M LiCl	1.468	0.039

статистического сегмента, L – контурная длина цепи. Сегментная анизотропия макромолекулы ($\alpha_1 - \alpha_2$) определяется разностью поляризуместей мономерного звена ($a_{\perp} - a_{\parallel}$) в параллельном и перпендикулярном направлениях цепи и числом мономерных звеньев S в сегменте Куна ($\alpha_1 - \alpha_2 = (a_{\perp} - a_{\parallel})S, S = A/\lambda$ (λ – длина мономерного звена)).

Если показатель преломления растворителя n_s отличается от показателя преломления растворенного в нем полимера n_k , необходимо учитывать дополнительные анизотропии, обусловленные оптическим взаимодействием отдельных участков макромолекулы.

Анизотропия макроформы цепной молекулы определяется формулой

$$(\gamma_1 - \gamma_2)_f = [(n_k^2 - n_s^2)^2 / (4\pi n_s \rho N_A)^2] (M^2/V) (L_2 - L_1) \quad (2)$$

(ρ – плотность сухого полимера, M – его молекулярная масса, V – объем, занимаемый макромоле-

кулой в растворе, $(L_2 - L_1)$ – параметр, зависящий от асимметрии формы макромолекулы).

Анизотропия микроформы имеет вид

$$(\gamma_1 - \gamma_2)_{fs} = 3/5 [(n_k^2 - n_s^2)^2 / (4\pi n_s)^2] \times (M_A / \rho N_A) (h^2 / AL) (L_2 - L_1)_s \quad (3)$$

Здесь M_A – молекулярная масса сегмента, $(L_2 - L_1)_s$ – параметр, зависящий от асимметрии сегмента.

Динамическое ДЛП изучали для P3-1 и P3-2 в бромоформе и в ДХУК с добавлением LiCl. Необходимо отметить следующие обстоятельства. Во-первых, исследования проводили в растворителях, в которых показатели преломления n_s и n_k различаются. В табл. 1 приведены показатели преломления n_s и значения (средние по образцам) инкремента показателя преломления dn/dc для P3-1 и P3-2. Во-вторых, для изученных образцов характерны весьма большие ММ и массы статистических сегментов [9]. Эти обстоятельства не позволяют пренебречь вкладом эффектов макро- и микроформы в оптическую анизотропию цепной молекулы.

На рис. 1 в качестве иллюстрации приведены экспериментальные зависимости двойного лучепреломления в потоке Δn от напряжения сдвига $\Delta t = g(\eta - \eta_0)$, где g – градиент скорости потока, η и η_0 – вязкость раствора и растворителя для ряда растворов P3. Тот факт, что в области малых сдвиговых напряжений эти зависимости являются линейными и проходят через начало координат, свидетельствует о молекулярной дисперсности исследованных растворов. Оптические коэффициенты сдвига $\Delta n/\Delta t$, полученные из наклонов прямых на рис. 1, отрицательны и велики по абсолютной величине. В табл. 2 приведены значения оптического коэффициента сдвига $[n]/[\eta] = \lim_{g \rightarrow 0, c \rightarrow 0} (\Delta n/\Delta t)$ для образцов P3-1 и P3-2 в бромоформе и ДХУК + 0.3 M LiCl.

Для систем, в которых показатели преломления n_k и n_s различаются, оптический коэффициент сдвига $[n]/[\eta]$ представляется в виде суммы трех членов [10]

$$[n]/[\eta] = [n]_i/[\eta] + [n]_{fs}/[\eta] + [n]_f/[\eta] \quad (4)$$

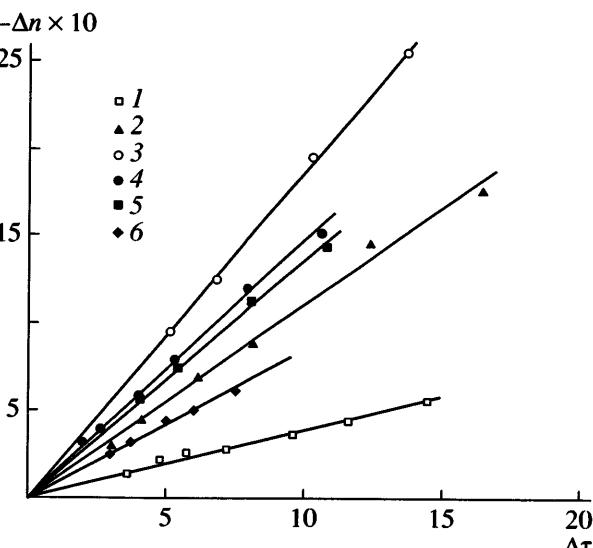


Рис. 1. Зависимость двойного лучепреломления Δn от напряжения сдвига Δt для P3-2-1 в бромоформе (1), а также P3-1-6 (2), P3-2-4 (3-5) и P3-2-6 (6) в ДХУК + 0.3 M LiCl. $c \times 10^2 = 0.94$ (1), 0.32 (2), 1.0 (3), 0.75 (4), 0.38 (5) и 0.25 $\text{г}/\text{см}^3$ (6).

Таблица 2. Молекулярные динамо- и электрооптические характеристики Р3-1 и Р3-2 в бромоформе и ДХУК + 0.3 M LiCl

Образец, №	$M_{D\eta} \times 10^{-3}$	Z	$[n]/[\eta] \times 10^{10}$, см с ² /г		$\tau \times 10^6$, с	F	$K \times 10^{10}$, г ⁻¹ см ⁵ (300 В) ⁻²
			бромоформ	ДХУК + 0.3 M LiCl			
Полимер Р3-1							
1*	3893	8445	-36		80	1.38	-50
2	1099	2384	-46.6	-100	63	0.39	-145
3	937	2033	-40		76	0.24	-146
4	597.1	1295	-46.2	-100	48	0.19	-91
5	585.4	1270	-40		25	0.35	-100
6	390	846	-	-111	36	0.12	-87
7	129.7	281	-21		6.3	0.10	-23
Полимер Р3-2							
1	1056	1229	-35.2	-120	32	0.21	-57
2	763.8	889	-16.6		22.5	0.18	-53
3	733.1	853	-34		28	0.13	-53
4	544.9	634	-26	-117			
5	510.8	595	-43.3		16	0.16	-51
6	89.4	104		-86	9.2	0.03	-28
7	30.5	36					-3.6

* Растворитель диоксан.

Таблица 3. Асимметрия и масса сегментов Р3-1 и Р3-2 [9]

Полимер	Растворитель	$A \times 10^8$, см	$d \times 10^8$, см	A/d	$A \times 10^8$, см	$d \times 10^8$, см	A/d	$M_A \times 10^{-3}$	
		ЧМ	ОМ		ЧМ	ОМ		ЧМ	ОМ
Р3-1	Бромоформ	100	23	4.35				18.96	
	ДХУК + 0.3 M LiCl	180	36	5				34.1	
Р3-2	Бромоформ	70	50	1.4	104	74	1.4	24.4	58.0
	ДХУК + 0.3 M LiCl	140	70	2	250	75	3.3	48.8	139.5

Примечание. ЧМ – червеобразная модель, ОМ – обобщенная модель.

Первое слагаемое – вклад, обусловленный собственной оптической анизотропией молекул ($\gamma_1 - \gamma_2$)_i, второй и третий члены характеризуют вклады, вносимые анизотропиями микро- и макроформы соответственно.

Если цепь достаточно свернута ($h \ll L$) и не деформирована, то множитель $h^2/AL = \langle h^2 \rangle/AL$ в уравнениях (1) и (3) равен единице. Первое и второе слагаемые в формуле (4) могут быть представлены в виде [10]

$$\frac{[n]_i}{[\eta]} = \frac{4\pi(n_s^2 + 2)^2}{45kTn_s}(\alpha_1 - \alpha_2) \quad (5)$$

(T – температура, k – постоянная Больцмана), и

$$\frac{[n]_{fs}}{[\eta]} = \frac{(n_s^2 + 2)^2(n_k^2 - n_s^2)}{180\pi RTn_s^3\rho}M_A(L_2 - L_1)_s, \quad (6)$$

Значения M_A получены в работе [9]. Для определения параметра асимметрии сегмента ($L_2 - L_1$)_s

Таблица 4. Вклады эффектов макро- и микроформы в наблюдаемое ДДЛП

Полимер	Растворитель	[η], дл/г	[n]/[η] × 10 ¹⁰ , см с ² /г (эксперимент)	[n] _f /[η] × 10 ¹⁰ , см с ² /г	[n] _{f,s} /[η] × 10 ¹⁰ , см с ² /г		[n]/[η] _i × 10 ¹⁰ , см с ² /г	
					ЧМ	ОМ	ЧМ	ОМ
P3-1-2	Бромоформ	0.59	-46.6	7.35	18.0		-72.0	
P3-1-3	»	0.51	-40	7.3	18.0		-65.3	
P3-1-4	»	0.41	-46.2	5.7	18.0		-70.0	
P3-1-2	ДХУК + 0.3 M LiCl	1.3	-100	4.3	32.8		-137.1	
P3-1-4	То же	0.60	-100	3.6	32.8		-136.4	
P3-1-6	»	0.78	-111	1.8	32.8		-145.6	
P3-2-1	Бромоформ	0.17	-35.2	38.0	11.8	28.5	-85	-101.7
P3-2-2	»	0.14	-16.6	33.0	11.8	28.5	-61.4	-78.1
P3-2-3	»	0.13	-34	32.9	11.8	28.5	-78.7	-95.4
P3-2-4	»	0.14	-26	23.5	11.8	28.5	-61.3	-78
P3-2-5	»	0.13	-43.3	23.8	11.8	28.5	-78.9	-95.6
P3-2-1	ДХУК + 0.3 M LiCl	0.49	-120	4.2	10.0	42.5	-134.2	-167
P3-2-4	То же	0.43	-117	1.8	10.0	42.5	-128.8	-161.3

мы воспользовались формулой (5.24) из работы [10] и результатами конформационных исследований [9], которые приведены в табл. 3. Как следует из анализа гидродинамических данных в рамках червеобразной и обобщенной [14] моделей, осевое отношение сегмента A/d для P3-2 существенно меньше, чем для P3-1, и в бромоформе, и в кислотном растворителе.

Третье слагаемое в уравнении (7) – величина эффекта макроформы – представляется соотношением

$$\frac{[n]_f}{[\eta]} = \frac{0.058\Phi(n_s^2 + 2)^2(n_k^2 - n_s^2)^2 M}{\pi\rho^2 N_A R T n_s^3} \frac{1}{[\eta]} \quad (7)$$

Характерной особенностью эффекта макроформы является зависимость от ММ полимера. Значение коэффициента Флори Φ , входящего в формулу (7), равное 1.5×10^{23} , было определено из молекулярных характеристик наиболее высокомолекулярных фракций, исследованных в работе [9].

Соотношения (5)–(7) применимы, как указывалось выше, для свернутых цепей, подчиняющихся гауссовой статистике.

В табл. 4 приведен вклад эффектов макро- и микроформы для наиболее высокомолекуляр-

ных фракций образцов, вычисленный по соотношениям (6) и (7). Для P3-2, гидродинамические данные которого обсуждались в работе [9] с использованием червеобразной и обобщенной моделей, вклад $[n]_{f,s}/[\eta]$ вычислен для этих двух моделей. Как следует из табл. 4, вклад $[n]/[\eta]$ и $[n]_{f,s}/[\eta]$ достаточно велик (особенно это касается $[n]_{f,s}/[\eta]$) и соизмерим с общим эффектом. Это объясняется прежде всего значительной массой статистического сегмента M_A .

В табл. 5 приведены оптические характеристики полимеров P3-1 и P3-2 (средние для наиболее высокомолекулярных образцов), которые получены с учетом оптического дальносто- и близкодействия. Здесь же для сравнения представлены аналогичные данные, полученные ранее для P1-1, P1-2, P2-1 и P2-2 (структура этих полимеров показана выше). Из таблицы следует, что введение жестких бензамидных фрагментов в P2 и в P3 между основной цепью и боковым дендроном приводит к резкому (в десятки раз) изменению оптических характеристик макромолекулы по сравнению с P1. Равновесная жесткость при этом увеличивается, но не столь значительно.

Сопоставление результатов, полученных для P2 и P3, показывает, что удлинение концевых групп в P3 приводит к увеличению $[n]/[\eta]$ и, следовательно, анизотропии статистического сег-

Таблица 5. Оптические свойства P3-1, P3-2, P2-1 и P2-2 в различных растворителях

Полимер	Растворитель	$[\eta]/[\eta]_i \times 10^{10}$, см ² /г	$(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{25}$, см ³	S	$(a_{\parallel} - a_{\perp}) \times 10^{25}$, см ³
P3-1	Бромоформ	-64	-790	40	-19.8
	ДХУК + 0.3 M LiCl	-140	-1730	72	-24.0
P3-2	Бромоформ	-73	-860	28	-30.7
		-90*	-1060*	67*	-15.8*
P3-2	ДХУК + 0.3 M LiCl	-132	-1620	56	-28.9
		-164*	-2025*	160*	-12.6*
P2-1	<i>o</i> -Толуидин	-28	-320		
P2-2	»	-60	-690		
P1-1	Диоксан	-2.0	-25	12.5	-2
P1-2	»	-2.5	-30	18	-2.5

* При вычислении использованы результаты интерпретации гидродинамических исследований [9] с применением обобщенной модели [14].

мента. Для ответа на вопрос, чем это обусловлено, повышением равновесной жесткости или увеличением анизотропии мономерного звена, необходима прежде всего независимая количественная оценка параметров равновесной жесткости. К сожалению, для серии Р2 такие данные нам получить не удалось [6].

При переходе от первой генерации дендрона (Р3-1) ко второй (Р3-2) оптическая анизотропия мономерного звена ($a_{\perp} - a_{\parallel}$) = $(\alpha_1 - \alpha_2)/S$ для червеобразной модели становится более отрицательной как в бромоформе, так и в кислотном растворителе.

Применение обобщенной модели для оценок равновесной жесткости (параметра S) из гидродинамических данных для Р3-2 привело к двукратному уменьшению абсолютных значений ($a_{\perp} - a_{\parallel}$) в обоих растворителях по сравнению с ($a_{\perp} - a_{\parallel}$) для червеобразной модели. Вклад бокового дендрона в оптическую анизотропию цепи определяется углом между оптической осью дендрона и направлением роста основной цепи. Обобщенная модель предполагает нарушение плоского строения основной цепи, что может приводить к спирализации максимально вытянутой конформации цепи и соответственно к иному углу ориентации оптической оси дендрона относительно направления основной цепи по сравнению с плоской *транс*-цепью.

Неравновесное электрическое двойное лучепреломление

Исследование неравновесного ЭДЛ проведено для Р3-1 и Р3-2 в бромоформе и для образца полимера Р3-1-1 в неполярном растворителе – диоксане. Результаты, полученные методом неравновесного эффекта Керра, иллюстрируют рис. 2, на котором представлены зависимости ЭДЛ Δn от квадрата напряженности синусоидально импульс-

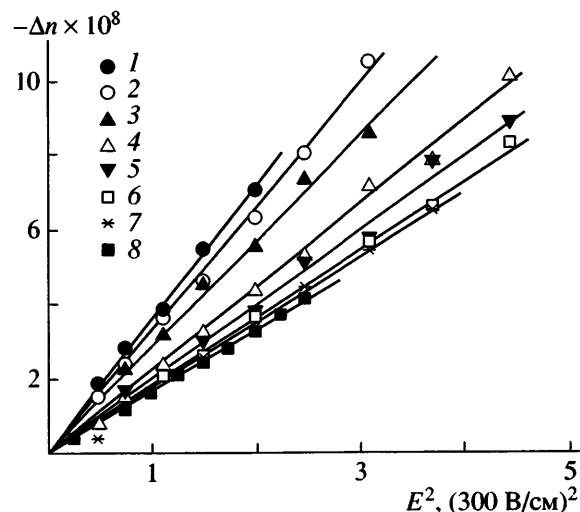


Рис. 2. Зависимость ЭДЛ Δn от квадрата напряженности синусоидально-импульсного поля E^2 для образца 7 полимера Р3-1 в бромоформе при частоте $v = 8$ (1), 13 (2), 21 (3), 50 (4), 100 (5), 200 (6), 600 кГц (7) и растворителя на тех же частотах (8). Концентрация раствора $c = 1.29 \times 10^{-2}$ г/см³.

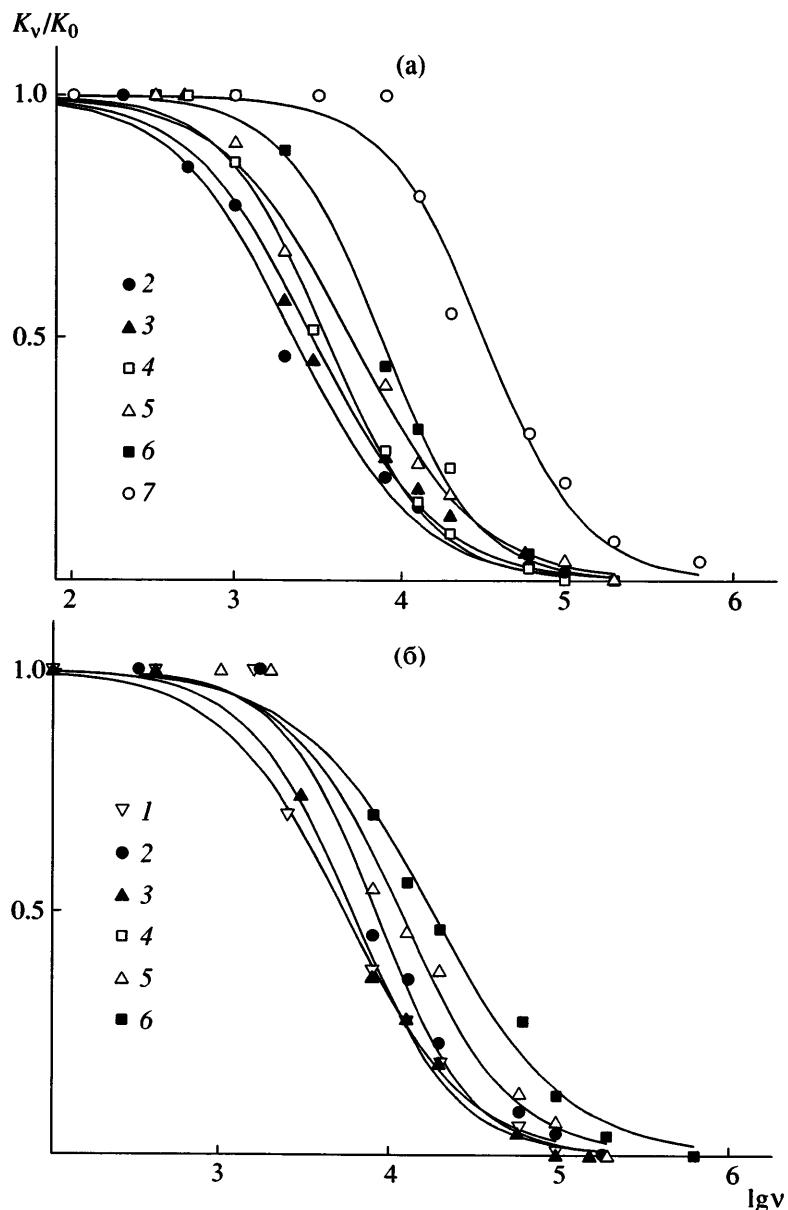


Рис. 3. Дисперсионные зависимости ЭДЛ для Р3-1 (а) и Р3-2 (б). Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2.

ного поля E^2 для образца 7 полимера Р3-1. Как видно, зависимости носят линейный характер, что указывает на выполнение закона Керра. Наклон экспериментальных зависимостей уменьшается с ростом частоты синусоидально-импульсного поля, приближаясь к таковому для растворителя, что указывает на дисперсию ЭДЛ в растворах полимера в радиочастотном диапазоне. Аналогичные зависимости наблюдались нами и для всех других изученных полимеров. Это позволяет определить удельную постоянную Керра K_v поли-

мера при фиксированной частоте синусоидального поля v по соотношению

$$K_v = \frac{\Delta n_v}{c E^2} \quad (8)$$

Здесь Δn_v – ЭДЛ, вносимое полимером на частоте v , c – концентрация раствора, E – напряженность электрического поля.

На рис. 3 представлены дисперсионные зависимости для полимеров Р3-1 и Р3-2. Видно, что

дисперсионные зависимости спадают практически до нуля с ростом частоты электрического поля и смещаются в область низких частот при увеличении ММ полимеров. Такие особенности дисперсионных зависимостей характерны для полимеров, макромолекулы которых ориентируются в электрических полях в основном по механизму крупномасштабного вращения.

По полученным дисперсионным зависимостям были определены времена релаксации τ , которые представлены в табл. 2. Для количественного анализа времена релаксации сопоставлены с молекулярной массой полимеров M , их характеристической вязкостью $[\eta]$ и вязкостью растворителя η_0 с использованием соотношения [10, 13]

$$M[\eta]\eta_0 D_r = FRT, \quad (9)$$

где $D_r = 1/2\tau$ – коэффициент вращательной диффузии макромолекул. Это позволило вычислить значения модельного коэффициента F , характеризующего конформацию макромолекул. Значения F также представлены в табл. 2. Для большинства образцов они лежат в пределах, предсказываемых теорией для кинетически жестких молекул или частиц, ориентирующихся в электрическом поле по крупномасштабному механизму.

Следует отметить, что изученные дендритные макромолекулы содержат полярные группировки лишь в боковых разветвленных заместителях. При этом возникает вопрос: имеет ли макромолекула постоянный (в отсутствие электрического поля) дипольный момент или он возникает лишь в присутствии электрического поля за счет локальной переориентации полярных группировок в макромолекуле. Для ответа на данный вопрос для образца 1 полимера РЗ-1 в неполярном диоксане мы исследовали не только дисперсию ЭДЛ, но и спад двулучепреломления при выключении электрического поля, что позволило определить время свободной релаксации макромолекул. Это время ($\tau_0 = (32 \pm 10) \times 10^{-6}$ с) оказалось в 2.5 раза меньше времени дисперсионной релаксации τ , что хорошо согласуется с теоретическим значением, равным трем для жестких полярных молекул. Тот факт, что отношение времен релаксации оказалось несколько меньше теоретического, по-видимому, связан с проявлением кинетической гибкости макромолекул при столь высоких степенях полимеризации, на что указывает также большая величина модельного коэффициента F . Вместе с тем следует подчеркнуть, что приведенный выше результат однозначно свидетельствует о наличии у разветвленных макромолекул с дендронами на основе *L*-аспарагиновой кислоты постоянного дипольного момента.

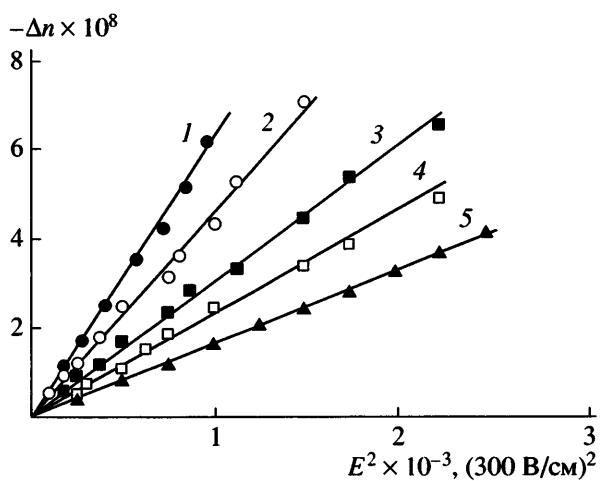


Рис. 4. Зависимость ЭДЛ Δn от квадрата напряженности прямоугольно-импульсного поля E^2 для образца 5 полимера РЗ-2 в бромоформе при концентрации раствора $c \times 10^2 = 0.89$ (1), 0.6 (2), 0.34 (3) и 0.17 г/см³ (4); 5 – зависимость для бромоформа.

пенях полимеризации, на что указывает также большая величина модельного коэффициента F . Вместе с тем следует подчеркнуть, что приведенный выше результат однозначно свидетельствует о наличии у разветвленных макромолекул с дендронами на основе *L*-аспарагиновой кислоты постоянного дипольного момента.

Равновесное электрическое двойное лучепреломление

Результаты, полученные методом равновесного эффекта Керра, иллюстрирует рис. 4, на котором представлены зависимости ЭДЛ Δn от квадрата напряженности прямоугольно-импульсного поля E^2 для образца 5 полимера РЗ-2 при различных концентрациях с раствора. Как видно, зависимости носят линейный характер, что указывает на выполнение закона Керра и позволяет определить удельные постоянные Керра K_c полимеров в растворах по формуле

$$K_c = (\Delta n_{\text{раствор}} - \Delta n_{\text{растворитель}})/cE^2, \quad (10)$$

где $\Delta n_{\text{раствор}}$ и $\Delta n_{\text{растворитель}}$ – ЭДЛ раствора и растворителя соответственно. Для всех изученных образцов удельные постоянные Керра не проявляли монотонной концентрационной зависимости, поэтому характеристические значения константы Керра $K = \lim_{c \rightarrow 0} K_c$ получены усреднением

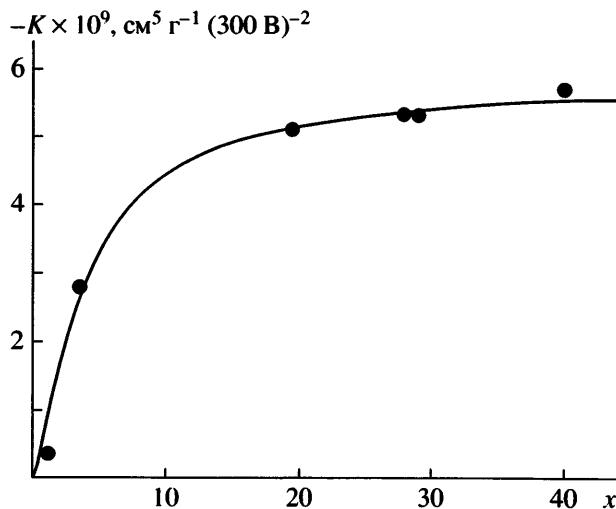


Рис. 5. Зависимость постоянной Керра K от приведенной длины цепи x для полимера РЗ-2. Точки – экспериментальные данные, кривая – теоретическая зависимость, рассчитанная по соотношению (11).

величин K_c при различных c . Значения K для изученных полимеров также представлены в табл. 2.

Константы Керра полимеров возрастают при увеличении ММ, что типично для кинетически жестких макромолекул. Экспериментальная зависимость константы Керра K от ММ для РЗ-2 представлена на рис. 5. Эту зависимость следует сопоставить с теоретической кривой для кинетически жестких червеобразных молекул, задаваемой соотношением [10, 13]

$$\frac{K}{K_\infty} = \frac{3f_1^2(x)}{5f_2(x)} \left[1 - 0.6 \operatorname{tg}^2 \vartheta \frac{f_1(x)}{f_2(x)} \right] \frac{\langle h^4 \rangle}{\langle h^2 \rangle^2} \quad (11)$$

Здесь ϑ – угол между дипольным моментом мономерного звена μ_0 и направлением роста модельной цепи; $\langle h^4 \rangle$ и $\langle h^2 \rangle$ – четвертый и второй моменты функции распределения по длине векторов h , соединяющих концы персистентной цепи, K_∞ – предельное значение константы Керра в гауссовой области, определяемое выражением

$$K_\infty = (PQ)^2 2\pi N_A (n^2 + 2)^2 S^2 \Delta a \frac{\mu_0^2}{135n(kT)^2 M_0}, \quad (12)$$

где P и Q – множители внутреннего поля по Онзагеру, n – показатель преломления раствора, S – число мономерных звеньев в сегменте Куна, Δa и

M_0 – оптическая анизотропия и ММ мономерного звена полимера.

Теоретическая кривая наилучшим образом описывает экспериментальные данные при следующих значениях параметров: $K_\infty = -59 \times 10^{-10} \text{ г}^{-1} \text{ см}^5 (300 \text{ В})^{-2}$, $\vartheta = 0$ и $\lambda/a = 0.033$. Как уже указывалось выше, при описании конформационных и гидродинамических свойств макромолекул полимера РЗ-2 в растворах предпочтительной является модель обобщенной червеобразной цепи [14]. Подставляя величину проекции мономерного звена в направлении роста цепи $\lambda = 1.56 \times 10^{-8} \text{ см}$, найденную ранее [9] для этого полимера в рамках указанной модели, получим персистентную длину $a = 47 \times 10^{-8} \text{ см}$. Эта величина хорошо соответствует значению $a = 53 \times 10^{-8} \text{ см}$, полученному методами молекулярной гидродинамики, и является дополнительным аргументом в пользу использования модели обобщенной червеобразной цепи при описании молекулярных характеристик полимера РЗ-2.

Тот факт, что для наиболее высокомолекулярного образца полимера РЗ-1 исследования ЭДЛ и ДЛП проведены в неполярном растворителе диктане, позволил вычислить продольную составляющую дипольного момента мономерного звена $\mu_{0\parallel}$ в направлении роста цепи. Она оказалась равной $\mu_{0\parallel} = 2.3 \text{ Д}$, что существенно превышает значение $\mu_{0\parallel} = 0.8 \text{ Д}$, полученное ранее [7] для полимера Р1-1. Таким образом, введение жестких бензамидных фрагментов в боковые дендритные заместители существенно увеличивает не только равновесную жесткость, но и дипольный момент дендритных макромолекул.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализируя результаты настоящей работы и выполненных ранее исследований, можно сделать ряд обобщающих выводов. Структура боковых дендронов наряду с номером их генерации определяет конформационные, гидродинамические, оптические и дипольные характеристики гиперразветвленных макромолекул. Введение жестких бензамидных фрагментов в боковые дендритные заместители существенно увеличивает равновесную жесткость, анизотропию оптической поляризуемости и дипольный момент дендритных макромолекул. Конформация основной цепи полимера РЗ-2 в состоянии наибольшей вы-

тянучести макромолекул не является плоской и наилучшим образом может быть описана с использованием модели обобщенной червеобразной цепи. Исследованные полимеры проявляют во внешних полях значительную кинетическую жесткость в растворителях, не нарушающих внутримолекулярные водородные связи. Дендритные макромолекулы с дендронами на основе *L*-аспартиновой кислоты обладают постоянным дипольным моментом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 06-03-32601, 06-03-32296).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Neubert I., Amoulong-Kirstein E., Schlutter A.D., Dautzenberg H. // Macromol. Chem., Rapid Commun. 1996. V. 17. P. 517.
2. Лезов А.В., Мельников А.Б., Филиппов С.К., Полушкина Г.Е., Антонов Е.А., Михайлова М.Е., Рюмчев Е.И. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 3. С. 508.
3. Ouali N., Mery St., Skoulios A., Noirez L. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 16. P. 6185.
4. 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.
5. Бушин С.В., Цветков Н.В., Андреева Л.Н., Беляева Е.В., Иванова В.О., Безрукова М.А., Гирбасова Н.В., Билибин А.Ю. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 2. С. 315.
6. Андреева Л.Н., Гирбасова Н.В., Беляева Е.В., Бушин С.В., Иванова В.О., Кудрявцева Т.М., Билибин А.Ю., Цветков Н.В. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 8. С. 1516.
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. Билибин А.Ю., Гирбасова Н.В., Мацук А.В., Мигунова И.И., Мухина И.В., Егорова Г.Г., Алябьева В.П., Андреева Л.Н., Бушин С.В. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 4. С. 581.
9. Бушин С.В., Андреева Л.Н., Гирбасова Н.В., Безрукова М.А., Алябьева В.П., Цветков Н.В., Билибин А.Ю. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 7. С. 1257.
10. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
11. Цветков В.Н., Коломиец И.П., Лезов А.В., Степченков А.С. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 25. № 6. С. 1327.
12. Лезов А.В., Цветков Н.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 162.
13. Цветков В.Н., Цветков Н.В. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 9. С. 900.
14. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 3. P. 407.

Maxwell and Kerr Effects in Solutions of Linear Dendritic Macromolecules

N. V. Tsvetkov^a, L. N. Andreeva^b, S. V. Bushin^b, N. V. Girbasova^c, and A. Yu. Bilibin^c

^a Faculty of Physics, St. Petersburg State University (Petrodvorets Branch),
ul. Ul'yanovskaya 1, Petrodvorets, 198904 Russia

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

^c Faculty of Chemistry, St. Petersburg State University,
Universitetskii pr. 26, St. Petersburg, 198904 Russia

e-mail: ntsvet@mail.wplus.ru

Abstract—The linear dendritic polymers of the first and second generations have been investigated by the methods of flow birefringence and equilibrium and nonequilibrium electric birefringence. The side dendrons are attached to the polymer backbone through benzamide groups and contain long terminal hexyloxycarbonyl fragments. Optical, dynamic, dipolar, and conformational characteristics of the macromolecules in question have been analyzed in detail. It has been found that the macromolecules of dendritic polymers with dendrons based on *L*-aspartic acid possess permanent dipole moments and reorient in external electric and hydrodynamic fields according to the large-scale rotation mechanism. The introduction of rigid benzamide fragments substantially increases the equilibrium rigidity, optical anisotropy, and dipole moment of monomer units of dendritic macromolecules. The role of macro- and microform effects in the formation of optical features of the molecules under study is considered in detail.