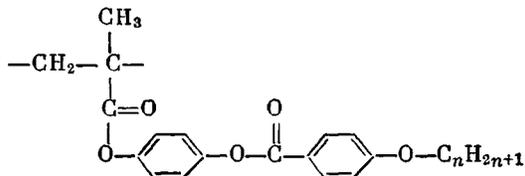


УДК 678.01:53:678.674

СТРУКТУРА И КОНФОРМАЦИЯ МОЛЕКУЛ ПОЛИ-*n*-МЕТАКРИЛИЛ-
ФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ *n*-АЛКОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТВ. Н. Цветков, И. Н. Штенникова, Е. И. Рюжцев,
Г. Ф. Колбина, И. И. Константинов, Ю. В. Америк,
В. А. Кренцель

В работе [1] при исследовании полиалкилметакрилатов было обнаружено резкое возрастание отрицательной анизотропии молекулы с удлинением ее боковой группы. Этот факт был интерпретирован как свидетельство того, что в боковых цепных радикалах имеет место ориентационный порядок, степень которого выше, чем степень ориентационного порядка в основной цепи гибких молекул.

Для получения непосредственных доказательств того, что наблюдаемое явление есть следствие взаимодействия боковых радикалов, в настоящей работе были исследованы некоторые полимерные эфиры алкоксисбензойных кислот, имеющие следующую структурную формулу:



Боковые радикалы полимерных эфиров алкоксисбензойных кислот отличаются наличием групп, способствующих образованию жидкокристаллической фазы, т. е. состоянию с ярко выраженным ориентационным порядком. С целью изучения структуры таких молекул были исследованы гидродинамические, динамооптические и электрооптические свойства их растворов.

Экспериментальная часть

Были изучены фенилметакриловые эфиры цетил (C_{16})-, нонил (C_9)- и пропил (C_3)-оксисбензойных кислот. Полимеры C_{16} и C_9 хорошо растворимы в ряде органических растворителей, полимер C_3 растворим только в смеси диметилформамид — толуол (1 : 1).

Для исследованных полиэфиров C_{16} и C_9 молекулярные веса определяли по коэффициентам седиментации S_0 и поступательной диффузии D в тетрагидрофуране, тетрахлорметане и бензоле с использованием поляризационно-интерферометрической методики [2, 3]. Парциальный удельный объем \bar{v} полимера C_{16} , определенный из пикнометрических измерений растворов в тетрагидрофуране, равен 0,868. Молекулярный вес образца C_3 определяли по значениям константы седиментации и характеристической вязкости $[\eta]$ в смешанном растворителе [4]. Характеристические вязкости исследованных полимеров, измеренные в вискозиметре Оствальда, в различных растворителях приведены на рис. 1 и в табл. 1. Для образца C_{16} , изу-

ченного наиболее подробно, измерена температурная зависимость приведенной вязкости в диоксане и в тетрагидрофуране (рис. 2), а также зависимость характеристической вязкости от состава растворитель — осадитель (рис. 3).

Двойное лучепреломление в потоке для полиэфигов C_{16} и C_9 изучали в трехсантиметровом приборе с внутренним ротором [5] в ряде растворите-

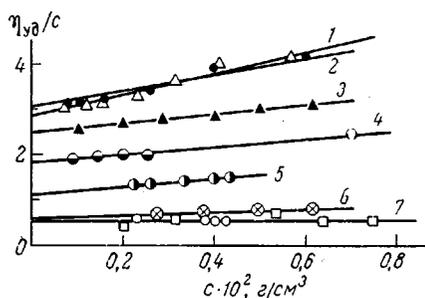


Рис. 1

Рис. 1. Концентрационная зависимость приведенной вязкости $\eta_{уд}/c$ растворов полимера C_{16} в различных растворителях:

1 — хлороформ; 2 — тетрагидрофуран; 3 — бензол; 4 — тетрагидрофуран — ацетон (61,8 : 38,2); 5 — бромформ; 6 — тетрагидрофуран — ацетон (54 : 46); 7 — диоксан

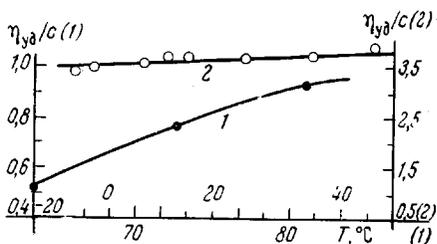


Рис. 2

Рис. 2. Температурная зависимость приведенной вязкости полимера C_{16} :

1 — в диоксане ($c = 0,6 \cdot 10^{-2}$ г/см³); 2 — в тетрагидрофуране ($c = 0,42 \cdot 10^{-2}$ г/см³)

лей и в смесях бензол — гептан; для эфира C_9 — в смешанном растворителе — диметилформамид — толуол (1 : 1). Наблюдалось для всех образцов отрицательное по знаку двойное лучепреломление в потоке, абсолютная

Таблица 1

Гидродинамические, динамооптические и электрооптические характеристики фенилметакриловых эфиров n -алкоксибензойных кислот

Полимер	Растворитель	Температура, °C	$M \cdot 10^{-4}$	$[\eta] \cdot 10^{-3}$	$[\eta] \cdot 10^{10}$	$[\alpha_1 - \alpha_2] \cdot 10^{15}$	$\frac{\Delta n_E}{c E^2} \cdot 10^{10}$
Фенилметакриловый эфир цетилоксибензойной кислоты C_{16}	Тetraгидрофуран	21	1,85	3,08	-100	-890	—
	Тetraгидрофуран + ацетон (62 : 38)	21		1,8	—	—	—
	Тetraгидрофуран + ацетон (54 : 46)	21	0,58	—	—	—	
	Хлороформ	21	2,88	-170	-1400	—	
	Бензол	21	2,50	-160	-1600	-2,2	
	Бензол + гептан (66 : 34)	21	0,77	-350	-4200	-18,0	
	Бензол + гептан (52 : 48)	21	0,54	-350	-4200	-40,0	
	Диоксан	60	0,50	—	—	—	
	Тетрахлорметан	21	0,63	-220	-2700	-8,0	
Бромформ	21	1,1	-90	-1000	—		
Фенилметакриловый эфир нонилоксибензойной кислоты C_9	Тетрахлорметан	21	0,29	0,11	-210	-2600	-12,5
Фенилметакриловый эфир пропилоксибензойной кислоты C_3	Диметилформамид + толуол (1 : 1)	21	0,56	0,5	-25	-320	—
Мономер фенилметакрилового эфира цетилоксибензойной кислоты	Тетрахлорметан	21	—	—	—	—	0,21

величина которого существенно различалась в разных растворителях. Полученные значения приведенного двойного лучепреломления

$$\Delta n / g(\eta - \eta_0) = [n] / [\eta],$$

где η и η_0 — вязкости раствора и растворителя соответственно, представлены в табл. 1 и на рис. 4.

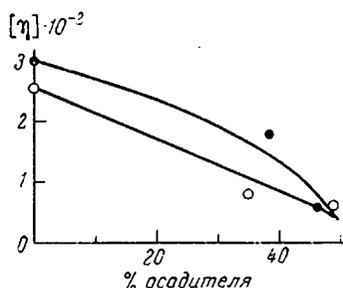


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости полимера C_{16} от состава смешанного растворителя:

● — тетрагидрофуран — ацетон; ○ — бензол — гептан

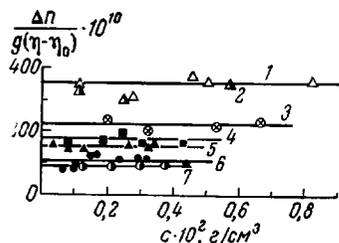


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость величины $\Delta n / g(\eta - \eta_0)$ от концентрации для растворов полимера C_{16} в различных растворителях:

1 — бензол — гептан (86 : 34); 2 — бензол — гептан (52 : 48); 3 — тетрахлорметан; 4 — хлороформ; 5 — бензол; 6 — тетрагидрофуран; 7 — бромформ

Изучалась также зависимость угла ориентации χ от градиента скорости g для образца C_{16} в различных растворителях (рис. 5). Экстраполяция полученной экспериментально зависимости $\chi = f(g)$ на $g \rightarrow 0$ и $c \rightarrow 0$ (c — концентрация раствора) позволила определить характеристические значения угла ориентации

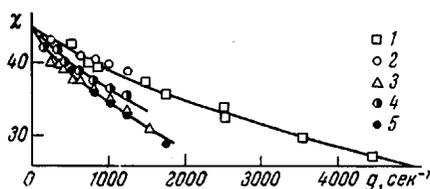


Рис. 5. Зависимость угла ориентации χ от градиента скорости g для полимера C_{16} в различных растворителях:

1 — тетрагидрофуран; 2 — тетрахлорметан; 3 — хлороформ; 4 — бензол; 5 — бромформ

$$\left[\frac{\Phi}{g} \right] \equiv \lim_{\substack{g \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} \left(\frac{45 - \chi}{g} \right) = \lim_{\substack{g \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} \left(\frac{\Phi}{g} \right)$$

для растворов полимера C_{16} в различных растворителях (первый столбец таблицы 2).

Было также исследовано двойное лучепреломление в постоянном и переменном (синусоидальном) электрических полях растворов полимеров C_{16} и C_9 и мономера C_{16} в тех же растворителях, в которых измерялось динамическое двойное лучепреломление. В качестве компонент смешанного рас-

Таблица 2

Характеристические углы ориентации, времена релаксации и радиусы эквивалентных сфер для фенилметакрилового эфира цетилоксибензойной кислоты

Растворитель	$\left[\frac{\Phi}{g} \right] \cdot 10^4$	$\tau \cdot 10^4$	$R_{\Phi A}$	$R_{\tau A}$	$R_{\eta A}$	$R_{D A}$
Тetraгидрофуран	1,14	—	750	—	630	760
Хлороформ	2,90	—	1000	—	620	—
Бензол	1,40	—	750	—	590	530
Бромформ	2,96	—	650	—	450	—
Тetraхлорметан	1,00	0,4—1,2	590	230—350	370	470

творителя были выбраны бензол ($\epsilon = 2,2$) и гептан ($\epsilon = 1,9$), чтобы исключить влияние внутреннего поля на результаты электрооптических измерений при изменении состава растворителя. Эффект Керра во всех растворителях пропорционален квадрату напряженности электрического поля E и для мономера положителен, а для полимеров C_{16} и C_9 отрицателен. Величины $\Delta n / cE^2$ (c — концентрация раствора) приведены в табл. 1 и на рис. 6.

Для полимеров была обнару-

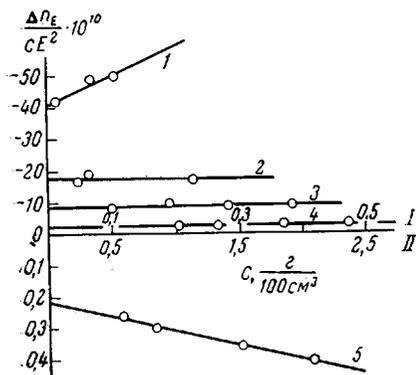


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость приведенного электрического двойного лучепреломления $\Delta n_E / cE^2$ от концентрации c полимера (1—4) и мономера (5) C_{16} :

1 — полимер в смеси бензол + 48% гептана; 2 — то же + 34% гептана; 3, 5 — в тетрагидрометане; 4 — в бензоле; I — для кривых 1—4; II — для кривой 5

Рис. 7. Зависимость относительной величины электрического двойного лучепреломления $(\Delta n_E)_\nu / (\Delta n_E)_0$ растворов полимера C_{16} в тетрагидрометане от частоты поля

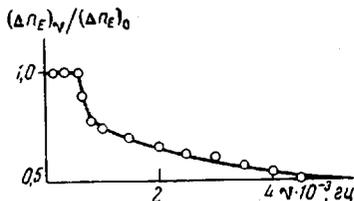


Рис. 7

жена частотная зависимость эффекта Керра (рис. 7), свидетельствующая о дипольно-ориентационной природе наблюдаемого электрического двойного лучепреломления.

Обсуждение результатов

Как видно из экспериментальных данных (табл. 1, рис. 1), характеристическая вязкость $[\eta]$ полимера C_{16} существенно зависит от качества растворителя: $[\eta]$ убывает в 5 раз при переходе от тетрагидрофурана к тетрагидрометану и диоксану (60°). Аналогичное уменьшение $[\eta]$ наблюдается при добавлении в тетрагидрофуран осадителя — ацетона и в бензол — гептана. Различие зависимости приведенной вязкости $\eta_{уд} / c$ в «хорошем» (тетрагидрофуране) и «плохом» (диоксане) растворителях от температуры также указывает на существенную роль термодинамического качества растворителя. С целью проверки возможного влияния ассоциации и деструк-

Таблица 3

Гидродинамические характеристики полимера C_{16}

Растворитель	$[\eta] \cdot 10^{-2}$	$S_0 \cdot 10^{13}$	$D \cdot 10^7$	$M \cdot 10^{-6}$
Тetraгидрофуран	3,08	17,3	1,0	1,85
Бензол	2,5	18,2	1,15	1,69
Тetraгидрометан	0,63	30,5	0,87	2,2

ции макромолекул в различных растворителях были проведены седиментационно-диффузионные измерения молекулярных весов исследуемых полимеров в этих растворителях (табл. 3). Как показывают данные табл. 3, молекулярный вес практически не претерпевает сколько-нибудь существен-

ных изменений при перемене растворителя, что исключает возможность заметной деструкции или ассоциации молекул.

Приведенные экспериментальные данные по вязкости свидетельствуют о том, что тетрахлорметан является практически θ -растворителем для C_{16} . Непосредственное сравнение характеристических вязкостей образца C_{16} и, например, полистирола того же молекулярного веса показывает, что $[\eta]$ полимера C_{16} в 3—4 раза меньше, чем у полистирола, что указывает на большую компактность молекулярного клубка для C_{16} . Это обстоятельство дает основание при обсуждении гидродинамических свойств макромолекул пренебречь эффектом протекания. Поэтому по характеристической вязкости в тетрахлорметане в пренебрежении эффектом протекания можно оценить невозмущенные размеры макромолекул (число мономерных звеньев в сегменте S по следующей формуле:

$$S = \left(\frac{M_0 [\eta]}{\Phi \gamma_z} \right)^{2/3} \frac{1}{\lambda^2}, \quad (1)$$

где $M_0 = 526$ — молекулярный вес мономерного звена, z — степень полимеризации, λ — длина мономерного звена в направлении молекулярной цепи ($\lambda = 2,5 \cdot 10^{-8}$ см), Φ — константа Флори, принятая равной $2,8 \cdot 10^{23}$. Подставляя в формулу (1) экспериментальные значения $[\eta] = 0,63 \cdot 10^2$, получаем $S = 25$ и длину сегмента Куна $A = S \cdot \lambda = 62$ А, что в 3—4 раза больше размеров сегмента гибких цепных молекул большинства полимеров [5].

Молекулярный вес полимера C_{16} достаточно велик, чтобы рассматривать его молекулы как гауссовы цепи ($L/A = 200$, L — контурная длина молекулы). Поэтому сегментная анизотропия молекул может быть вычислена из экспериментальных значений $[n] / [\eta]$ (табл. 1) по формуле Куна [6]:

$$a_1 - a_2 = [45nkT/4\pi(n^2 + 2)^2] \frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)}, \quad (2)$$

где n — показатель преломления растворителя. Полученные значения $a_1 - a_2$ приведены в табл. 1.

Тот факт, что оптическая анизотропия молекул C_{16} отрицательна во всех растворителях (табл. 1) вполне понятен, если учесть линейное цепное строение боковых групп, обеспечивающее им большую положительную анизотропию в их собственных осях [5]. По абсолютной величине сегментная анизотропия молекулы полимера C_{16} более чем на порядок превосходит анизотропию близкого по строению полицетилметакрилата и сравнима лишь с анизотропией молекул полипептидов в спиральной конформации [7], а анизотропия мономера $a_{||} - a_{\perp} = (a_1 - a_2) / S$ даже значительно больше анизотропии мономерного звена молекул полипептидов. Последний факт означает, что весьма большая анизотропия молекул полимера C_{16} вызвана не столько жесткостью ее основной цепи (которая, хотя и довольно велика, но значительно меньше, чем у молекул со вторичной структурой, например полипептидов [7] или полинуклеотидов [5]), а весьма совершенным ориентационным порядком в ее боковых группах.

Большое по величине электрическое двойное лучепреломление Δn_E в растворах полимеров C_{16} и C_9 указывает на то, что их макромолекулы обладают не только ориентационно-осевым, но и ориентационно-полярным порядком. Δn_E , наблюдаемое в растворах образцов C_{16} и C_9 и соответствующих мономеров (табл. 1), различается не только по абсолютной величине в 40 раз, но и по знаку. В то же время хорошо известно, что величины эффекта Керра в растворах гибких цепных полимеров и соответствующих мономеров совпадают как по знаку, так и практически по абсолютному значению [8] в соответствии с тем, что кинетической единицей, ответственной за эффект Керра в гибкой цепной молекуле по существу является ее моно-

мерное звено. Исключение из этого общего правила в рассматриваемом случае может быть объяснено следующим образом. Положительный знак электрического двойного лучепреломления растворов мономера C_{16} указывает на то, что в этом явлении решающую роль играет составляющая дипольного момента μ_{\parallel} , параллельная оси L_{\parallel} наибольшей оптической поляризуемости мономера, т. е. параллельная его алкильной цепи (рис. 8, а).

Напротив, в макромолекуле полимера C_{16} , где алкильные боковые цепи нормальны направлению главной цепи (рис. 8, б), составляющие диполь-

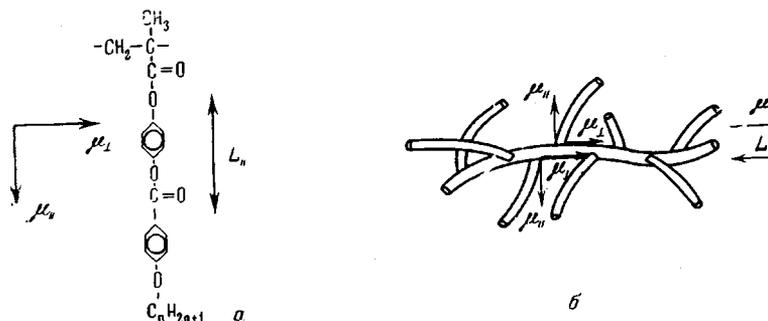


Рис. 8. К объяснению закона и величины двойного лучепреломления в электрическом поле для мономера (а) и полимера (б)

ных моментов μ_{\parallel} оказываются взаимно компенсированными и в наблюдаемом электрическом двойном лучепреломлении решающую роль играют составляющие мономера μ_{\perp} , параллельные основной цепи молекулы L . Поэтому при ориентации макромолекулы в электрическом поле ее боковые цепные группы располагаются нормально к направлению поля, что приводит к отрицательному эффекту Керра. Таким образом, для молекул изучаемых полимеров характерно наличие осевого порядка в ориентациях μ_{\perp} — составляющих диполей боковых групп, в результате которого макромолекула может иметь значительный дипольный момент μ (рис. 8, б) в направлении ее оси L .

Экспериментально определенные значения приведенного динамического и электрического двойного лучепреломления (табл. 1) с помощью соотношения [7]

$$\frac{\Delta n_E}{cE^2} / \frac{[n]}{[\eta]} = \left(\frac{\epsilon + 2}{3} \right)^2 \frac{N_A}{27M} \cdot \frac{\mu^2}{kT} \quad (3)$$

позволяют определить величину составляющей дипольного момента вдоль оси молекулы $\mu = 30 \cdot 10^{18}$ CGSE, что на порядок превосходит значения дипольных моментов молекул большинства гибких полимеров.

Обнаруженная экспериментально частотная зависимость Δn_E свидетельствует о наличии релаксационных явлений в процессе ориентации молекул полиэфиров C_{16} и C_9 , носящем дипольный характер. Время ориентационно-дипольной релаксации τ может быть определено по известному соотношению [9].

$$(\Delta n_E)_{\nu} / (\Delta n_E)_0 = 1 / (1 + 4\pi^2\nu^2\tau^2), \quad (4)$$

где $(\Delta n_E)_{\nu}$ и $(\Delta n_E)_0$ — электрическое двойное лучепреломление при частоте ν и в постоянном поле соответственно. Использование экспериментальных данных рис. 7 и формулы (4) приводит к значениям τ , лежащим в пределах $(0,4-1,2) \cdot 10^{-4}$ сек (при изменении частоты поля ν от 500 гц до 5 кгц). Используя соотношение между τ и коэффициентом вращательной диффузии D_r кинетической единицы, ответственной за наблюдаемый релаксационный процесс, и моделируя эту единицу гидродинамически эк-

вивалентной непротекаемой сферой, можно вычислить радиус последней R_r :

$$R_r = \left(\frac{kT\tau}{4\pi\eta_0} \right)^{1/3} \quad (5)$$

Полученные значения представлены в четвертом столбце табл. 2. Там же для сравнения приведены значения гидродинамических радиусов молекул R_Φ , R_η и R_D , вычисленные соответственно по характеристическим углам ориентации (R_Φ) в двойном лучепреломлении в потоке, характеристической вязкости (R_η) и коэффициентам поступательной диффузии $D(R_D)$ по формулам:

$$R_\Phi = \left[\frac{3kT \left[\frac{\Phi}{g} \right]}{2\pi\eta_0} \right]^{1/3} \quad (6)$$

$$2R_\eta = \left(\frac{[\eta]M}{\Phi} \right)^{1/3} \quad (7)$$

$$R_D = \frac{1}{2} (\bar{h}^2)^{1/2} = \frac{kT}{2PD\eta_0}, \quad (8)$$

где \bar{h}^2 — средний квадрат расстояния между концами молекулы; $P = 5,11$.

Сравнение приведенных данных показывает, что значения R_r , R_Φ , R_η и R_D близки по порядку величины. Наблюдаемые различия могут быть объяснены, возможно, некоторой неадекватностью используемых гидродинамических моделей и широким молекулярновесовым распределением исследованного образца.

Близость значений R_r , полученных из дисперсии эффекта Керра к величинам R_η , R_Φ и R_D , найденным из гидродинамических данных, показывает, что в отличие от гибких цепных молекул в рассматриваемом случае кинетической единицей, ответственной за наблюдаемое электрическое двойное лучепреломление является практически вся молекула, вращающаяся в электрическом поле, как целое. Это значит, что молекула полимера S_{16} при вращении в переменном электрическом поле характеризуется весьма большой кинетической жесткостью, сравнимой с жесткостью молекул спиральных полипептидов [7] и полиизоцианатов [10].

В то же время равновесная жесткость ее основной цепи сравнительно невелика — в 3—4 раза превосходит жесткость большинства цепных молекул [5]; число мономерных звеньев в сегменте $S = 25$.

Показательно также, что уникальные динамооптические и электрооптические свойства исследованных полимеров совпадают со свойствами, характерными для

гибких цепных полимеров — размеры молекул S_{16} чувствительны к термодинамическому качеству растворителя и могут сильно меняться с улучшением или ухудшением последнего (табл. 1, рис. 1). Эти изменения нередко сопровождаются значительными изменениями динамического двойного лучепреломления, которые не могут быть объяснены тривиальным влиянием эффекта формы (т. е. изменением показателя преломления растворителя).

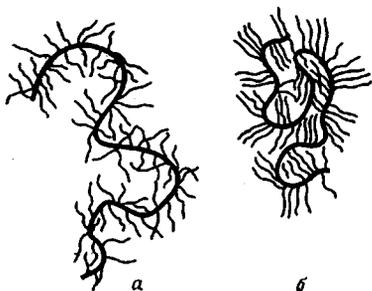


Рис. 9. Схематическое представление изображений конформаций молекул полиметакрилилфенилового эфира алкоксибензойной кислоты в термодинамически хорошем (а) и плохом (б) растворителях

По измерению двойного лучепреломления в механическом и электрическом полях в зависимости от качества и состава растворителя видно, что уменьшение характеристической вязкости, т. е. ухудшение растворителя, сопровождается, как правило, увеличением отрицательной оптической анизотропии, величины $[n] / [\eta]$ и в особенности величины электрического двойного лучепреломления. Это значит, что при сворачивании основной цепи в термодинамически плохом растворителе степень внутримолекулярного ориентационного порядка боковых цепей увеличивается (рис. 9). Причиной этому, по-видимому, является уменьшение взаимодействия полимер — растворитель, что облегчает образование ориентационно-упорядоченной структуры в боковых группах за счет взаимодействия полимер — полимер.

Все изложенные факты показывают, что в молекулах исследованных полимеров имеет место внутримолекулярный ориентационный порядок мезоморфного типа, при котором боковые цепи молекул образуют подвижную жидкокристаллическую структуру.

Из сравнения свойств образцов C_{16} , C_9 и C_3 (табл. 1) видно, что способность к образованию упорядоченных структур уменьшается с укорочением бокового алкильного радикала подобно тому, как в ряду алкоксибензойных кислот с уменьшением длины падает способность к образованию нематической мезофазы [11, 12].

Выводы

1. Исследованы характеристические вязкости, двойное лучепреломление в потоке и в электрическом поле полифенилметакрилиловых эфиров: петил (C_{16})-, нонил (C_9)-, пропилоксибензойных (C_3) кислот и электрическое двойное лучепреломление мономера C_{16} .

2. Вискозиметрические измерения полимера C_{16} в различных (и в смешанных) растворителях показывают, что, как и в гибких полимерах, размеры молекул исследованного полимера весьма чувствительны к термодинамическому качеству растворителя.

3. Из вискозиметрических данных определена термодинамическая гибкость основной цепи, число мономерных звеньев в сегменте $S = 25$.

4. Двойное лучепреломление в потоке и в электрическом поле полимеров C_{16} , C_9 и C_3 весьма велико по величине и отрицательно по знаку; двойное лучепреломление в электрическом поле для мономера C_{16} положительно.

5. Обнаружена частотная зависимость эффекта Керра в области низких частот, изучение которой позволило определить время ориентационно-дипольной релаксации и размеры кинетической единицы молекулы, ответственной за релаксационный процесс.

6. Сравнение гидродинамических радиусов макромолекулы с размерами кинетической единицы, определенными из дисперсии эффекта Керра приводит к выводу о большой кинетической жесткости молекул исследованных полимеров при сравнительно небольшой термодинамической жесткости ее основной цепи. Показано, что в электрическом поле вращается практически вся молекула как целое.

7. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в молекулах исследованных полимеров имеет место внутримолекулярный ориентационный порядок мезоморфного типа, при котором боковые цепи молекул образуют подвижную жидкокристаллическую структуру.

8. Изучение влияния качества растворителя на динамооптические и электрооптические свойства исследованных молекул показывает, что свертывание макромолекул в термодинамически плохом растворителе сопровождается увеличением степени ориентационного порядка в боковых группах молекулы.

9. Из сравнения свойств полимеров C_{16} , C_9 и C_3 видно, что способность к образованию упорядоченных структур уменьшается с укорочением бокового алкильного радикала.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Физический институт
Ленинградского университета
Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
14 XI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, Д. Харди, И. Н. Штенникова, Е. В. Корнеева, Г. Ф. Пирогова, К. Нитрай, Высокомолек. соед. А11, 349, 1969.
2. В. Н. Цветков, Ж. эксперим. и теорет. физики, 21, 701, 1951.
3. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 4, 1575, 1962; А9, 1249, 1967.
4. L. Mandelkern, P. J. Flory, J. Chem. Phys., 20, 212, 1952.
5. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
6. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. Chim. Acta, 26, 1394, 1943.
7. В. Н. Цветков, И. Н. Штенникова, Е. И. Рюмцев, Г. И. Охрименко, Высокомолек. соед., 7, 1104, 1111, 1965.
8. C. G. Le Fevre, R. I. Le Fevre, C. M. Parkins, J. Chem. Soc., 1953, 1468.
9. A. Peterlin, H. Stuart, Hand-und Jahrbuch Chem. Phys., 8/1, 1, 1943.
10. В. Н. Цветков, И. Н. Штенникова, Е. И. Рюмцев, Л. Н. Андреева, Ю. Л. Спиринов, Ю. П. Гетманчук, Р. И. Дрягилова, Высокомолек. соед., А10, 2432, 1968.
11. G. W. Gray, Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals, N. Y., 1962.
12. Е. И. Рюмцев, В. Н. Цветков, Оптика и спектроскопия, 26, 607, 1969.

STRUCTURE AND CONFORMATION OF POLY-*n*-METHACRYLYLPHENYL ESTERS OF *n*-ALKOXYBENZOIC ACIDS

*V. N. Tsvetkov, I. N. Shtennikova, E. I. Rumtsev, G. F. Kolbina,
I. I. Konstantinov, Yu. B. Amerik, B. A. Krentsel*

Summary

Intrinsic viscosity, flow and electrical field birefringence of polyphenylmethacrylyl esters of cetyl- (C_{16}), nonyl- (C_9) and propyloxybenzoic (C_3) acids and electrical birefringence of the polyester monomer (C_{16}) have been studied. Viscosimetric studies of the polyester C_{16} shows that molecular dimensions are very sensitive to thermodynamic parameters of the solvent in a similar way to flexible polymers. Number of the monomer units in a thermodynamic segment $S = 25$. Studies of dispersion of Kerr's effect indicate high kinetic rigidity of the polyesters though thermodynamic rigidity is low. Molecule as a whole is rotated in electrical field. As shown with dynamooptic and electrooptic data the molecules of the polyesters show intramolecular orientational order (axial and polar) of mesomorphic type, the side chains form mobile liquid-crystalline structure. Coiling of the macromolecules in thermodynamically poor solvent is accompanied with increase of orientational order of the side chains. Comparison of dynamooptic behavior of the polyester: C_{16} , C_9 and C_3 shows that tendency to form ordered intramolecular structures is decreased with shortening of the side alkyl radical.