

УДК 541.64:539.2

**ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРУКТУРИРОВАНИЕ В РАСТВОРАХ  
ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

*Бурштейн Л. Л., Шибаев В. П.*

**Обзор**

Обобщены результаты исследования процессов внутримолекулярного структурирования в гребнеобразных полимерах методом диэлектрической поляризации. Показано, что в отличие от обычных гибкокепенных линейных полимеров макромолекулы гребнеобразных полимеров характеризуются наличием внутримолекулярной структуры. Данное явление предопределяет процессы молекулярного структурирования и на надмолекулярном уровне, что может быть использовано при изучении природы жидкокристаллического и кристаллического состояний полимеров.

**Введение**

Большой интерес, проявляемый к исследованию полимеров гребнеобразного строения, обусловлен целым комплексом проблем, которые могут быть решены при изучении этого класса высокомолекулярных соединений [1–4].

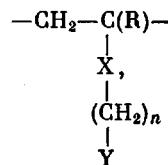
В гребнеобразных полимерах макромолекулы содержат в каждом мономерном звене длинные боковые ответвления, связанные с основной цепью при помощи различных групп. Возможность изменения строения основной цепи, а также вариация структуры боковых цепей позволяют целенаправленно менять строение гребнеобразных полимеров и широко применять их в качестве модельных систем. Использование гребнеобразных полимеров в этом аспекте является перспективным при решении наиболее важных вопросов современной физикохимии полимеров.

Так, при изучении свойств привитых сополимеров гребнеобразные полимеры могут быть использованы для установления корреляции между свойствами этих систем и молекулярными параметрами основной и боковых цепей. Не менее важным является исследование гребнеобразных полимеров при изучении структурно-конформационных переходов в биополимерах. В данном случае преимущество гребнеобразных полимеров перед другими модельными системами обусловлено тем, что их конформационная стабильность определяется структурой как основной, так и боковых цепей. Особый интерес представляют гребнеобразные полимеры при изучении кристаллического состояния полимеров. В работах [1–4] было показано, что эти полимеры образуют особый тип структурной упорядоченности, осуществляемой за счет гексагональной упаковки боковых цепей и описываемой в рамках ротационно-кристаллического состояния. Большой интерес к изучению структуры гребнеобразных полимеров определяется также широким развитием работ в области жидкокристаллического состояния полимеров. Здесь гребнеобразные полимеры используются в качестве матриц-носителей мезогенных групп, что создает возможность получения нового класса термотропных жидкокристаллических полимерных систем.

Актуальность вопросов, связанных с исследованием гребнеобразных полимеров, предопределяет их всестороннее изучение, в частности исследование конформационного состояния, молекулярного взаимодействия и структурообразования на молекулярном уровне.

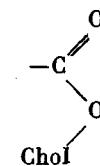
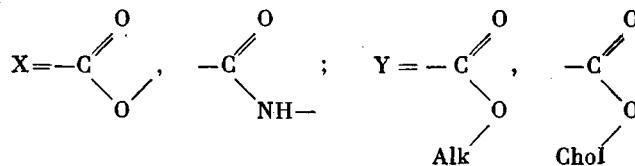
Наиболее изученными в этом плане являются гребнеобразные полиме-

ры, структурная формула которых имеет вид

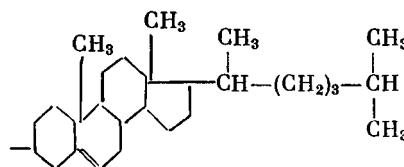


где

$\text{R} = \text{H, CH}_3$ ;



Alk – алкильный радикал, Chol – холестериновый радикал



или  $\text{CH}_3$ ;  $n=3-21$ . В качестве X могут выступать также группы  $-\text{O}-$ ,  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{O}-\text{C}-$  и др. Структура основной цепи может иметь не только карбоцепное, но и гетероцепное строение [5].

Вариация X, Y, n создает возможность реализации ряда сочетаний различных факторов, программирующих определенный тип и характер молекулярного взаимодействия (таких как водородная связь, дипольное взаимодействие, взаимодействие алкильных и холестериновых радикалов). В связи с этим целесообразно рассмотреть конформационное строение и процессы структурообразования, в первую очередь, в простейших гребнеобразных полимерах, боковые цепи которых содержат только углеводородные радикалы. Усложнение структуры боковых цепей за счет введения NH-групп, полярных и холестериновых радикалов создает возможность анализа молекулярной организации в гребнеобразных полимерах с определенным типом внутримолекулярного взаимодействия.

Важную информацию о структурообразовании в гребнеобразных полимерах можно получить при изучении гребнеобразных сополимеров, в которых можно варьировать частоту боковых цепей с функциональными группами, являющимися источником сильного молекулярного взаимодействия. Это создает дополнительную возможность в управлении процессами структурообразования на молекулярном уровне. Последовательная модификация структуры боковых цепей позволяет выявить вклад отдельных фрагментов боковых цепей в структурную упорядоченность на молекулярном уровне. Анализ полученных при этом закономерностей дает информацию о различных этапах структурообразования в данных системах, которая может быть использована при исследовании молекулярной упорядоченности этих полимеров в блоке, включая кристаллическое и жидкокристаллическое состояния.

Одним из методов, позволяющих получать информацию о взаимодействии и структурообразовании в полимерных системах, является метод диэлектрической поляризации.

**Применение метода диэлектрической поляризации при исследовании молекулярного взаимодействия.** Наиболее полная информация при исследовании диэлектрической поляризации может быть получена при анализе совокупных данных по равновесной диэлектрической поляризации и ди-

электрической поляризации, зависящей от частоты приложенного электромагнитного поля [6].

Известно, что дипольная поляризация, связанная с повтором постоянных диполей во внешнем электрическом поле имеет релаксационный характер. В зависимости от соотношения частоты внешнего электрического поля  $\omega$  и времени релаксации  $\tau$  наблюдается поляризация или процесс ее установления, который представляется в виде дисперсии диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и максимума фактора диэлектрических потерь  $\epsilon''$ . Эти величины связаны соотношениями

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

$$\epsilon'' = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega \tau,$$

где  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_\infty$  — соответствующие значения  $\epsilon'$  при  $\omega = \infty$  и 0. Из приведенных формул видно, что исследование температурно-частотных зависимостей фактора диэлектрических потерь позволяет оценить время релаксации дипольной поляризации. Если полимер, содержащий полярные группы, поместить в электрическое поле, то при определенном соотношении времени релаксации и частоты приложенного поля наблюдается ориентация кинетических единиц, что обуславливает определенное значение диэлектрической проницаемости. Для полимера в растворе, где можно исключить межмолекулярное взаимодействие и рассматривать поведение изолированной макромолекулы, принципиально возможны два вида диэлектрической релаксации, которые соответствуют движению молекулы как целого и движению участков цепи [7]. Наиболее характерной для полимеров в растворе является диэлектрическая релаксация, связанная с сегментальным локальным движением в полимерной цепи. Диэлектрическая поляризация, обусловленная движением макромолекулы как целого, реализуется в основном в полимерах жесткоцепочечного строения и в том случае, когда время вращательной диффузии макромолекулы как целого становится сопоставимым со временем локальных конформационных перестроек, т. е. в полимерах с малым значением молекулярной массы.

Для процессов диэлектрической поляризации локального типа характерна зависимость времени релаксации от температуры в следующей форме:

$$\tau = \tau_0 \exp^{U/kT},$$

где  $U$  — энергия активации процесса,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура.

Для гибкоцепных линейных полимеров времена релаксации диэлектрической поляризации локального типа составляют  $10^{11}$ – $10^{-9}$  с. Так, для полиэтиленоксида при  $25^\circ$   $\tau = 0,015 \cdot 10^{-9}$ , а для поли-*n*-хлорстиrola  $\tau = 4 \cdot 10^{-9}$ . Энергия активации не превышает  $\sim 20$ – $33$  кДж/моль [7].

Таким образом, при исследовании процессов релаксации дипольной поляризации можно определять характеристики  $\tau$  и  $U$ , которые, как показано в ряде теоретических и экспериментальных работ, зависят от теплового движения и молекулярного взаимодействия в полимерах и непосредственно связаны с кинетическими свойствами цепи [7].

При определенном соотношении температуры и частоты дипольная поляризация успевает полностью развиться и диэлектрическая проницаемость достигает максимальной статической величины  $\epsilon_0$ . В этих условиях исследуется устанавлившаяся равновесная поляризация. На основании современных теорий, поляризации конденсированных систем равновесная диэлектрическая проницаемость среды  $\epsilon$  связана с такими молекулярными параметрами, как дипольный момент и поляризуемость, следующим соотношением:

$$\epsilon - n^2 = \frac{4\pi N_A}{V} \cdot \frac{\epsilon}{2\epsilon + n^2} \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \cdot \frac{\mu_{\text{аф}}^2}{kT}$$

где  $n$  — показатель преломления,  $V$  — мольный объем,  $N_A$  — число Авогадро,  $\mu_{\text{аф}}$  — дипольный момент [8].

Величина  $\mu_{\text{аф}}$  отличается от дипольного момента изолированной молекулы  $\mu_0$  из-за молекулярного взаимодействия и в общем виде выражается как

$$\mu_{\text{аф}}^2 = \mu_0^2 g,$$

где  $\mu_0$  — дипольный момент изолированной молекулы и  $g$  — корреляционный параметр, учитывающий молекулярное взаимодействие.

Согласно статистическим теориям поляризации,  $g = 1 + z \cos \gamma$ , где  $z$  — число ближайших молекул,  $\cos \gamma$  — среднее значение косинуса угла между ними. Величина  $\cos \gamma$  определяется энергией взаимодействия  $U$  и взаимной ориентацией молекул  $dr$

$$\overline{\cos \gamma} = \frac{\int \cos \gamma e^{-U/kT} dr}{\int e^{-U/kT} dr}$$

Иными словами, корреляционный параметр  $g$  характеризует заторможенность вращения соседних молекул вследствие их взаимодействия.

В полимерах ориентация полярных мономерных звеньев зависит от заторможенности внутреннего вращения в цепи [9]. Дипольный момент всей макромолекулы в случае клубка определяется из соотношения

$$\overline{M^2} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\overline{\mu_i \mu_j}) = N \mu_{\text{аф}}^2 = N \mu_0^2 g,$$

где  $N$  — число полярных мономерных звеньев цепи,  $\mu_i$  и  $\mu_j$  — дипольные моменты  $i$  и  $j$  звеньев,  $\mu_0$  — дипольный момент изолированного мономерного звена.  $\mu_{\text{аф}}$  является функцией параметров, характеризующих заторможенность внутреннего вращения в полимерной цепи.

Относительной мерой заторможенности внутреннего вращения является значение корреляционного параметра  $g$

$$g = \mu_{\text{аф}}^2 / \mu_0^2$$

Корреляционный параметр для линейных гибкоцепных полимеров составляет обычно 0,6–0,8.

На основании большого числа экспериментальных работ по исследованию дипольных моментов оказалось возможным оценить корреляционный параметр  $g$  для полимеров различного химического строения [10]. Наряду с размерами полимерной цепи величина корреляционного параметра  $g$  является критерием термодинамической жесткости цепи.

Не менее важным параметром при оценке конформации цепи и энергетики конформаций связи является температурный коэффициент дипольного момента [11] или температурный коэффициент корреляционного параметра. Эти температурные коэффициенты тесно связаны со структурой связей и соответствующими потенциалами внутреннего вращения. Значения и знак температурного коэффициента дипольного момента могут служить указанием о предпочтительном содержании «свернутых» или «вытянутых» конформаций полимерных цепей.

Так, согласно работе [11], отрицательное значение температурного коэффициента дипольного момента определяется тем, что энергетически выгодными являются менее «свернутые» конформации цепи, в которых имеет место меньшая компенсация дипольных моментов. Таким образом, диэлектрический метод располагает рядом структурно-чувствительных количественных параметров, к числу которых относятся время релаксации  $t$ , энергия активации процесса релаксации дипольной поляризации  $U$ , дипольный момент  $\mu_{\text{аф}}$  и его температурный коэффициент. Относительное изменение этих величин при вариации химической структуры является однозначным критерием изменения молекулярного взаимодействия в системе.

Диэлектрическая поляризация растворов гребнеобразных полимеров с

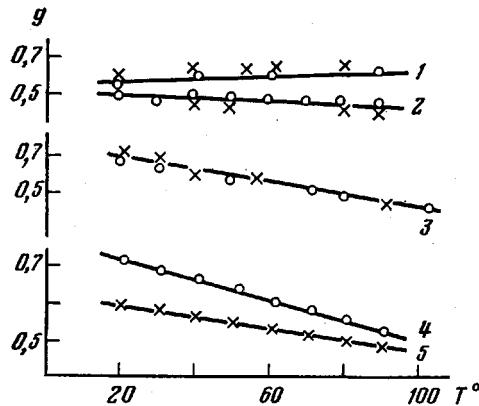


Рис. 1

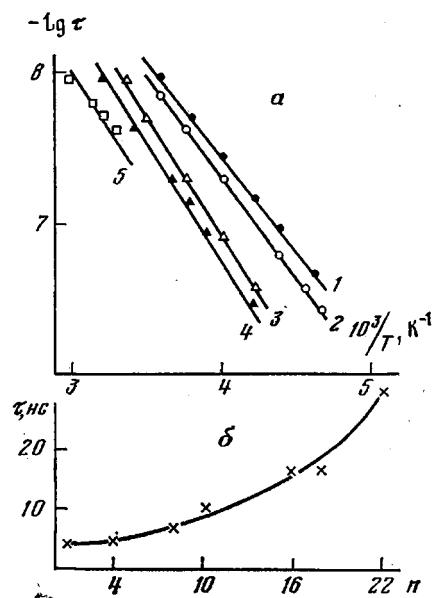
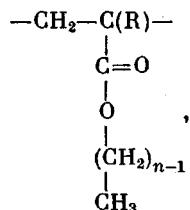


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость корреляционного параметра  $g$  от температуры в толуоле и ксиоле для растворов полимеров ПМА-1 (1), ПМА-4 (2), ПМА-10 (3) и ПМА-16 (4, 5) в ксиоле (1-4) и толуоле (1-3, 5) (точки — ксиол, кресты — толуол)

Рис. 2. Зависимость времени релаксации (а) и от длины боковой цепи (б) в ряду полимеров ПМА- $n$ : 1 — ПМА-1, ПМА-4, 2 — ПМА-8, 3 — ПМА-10, 4 — ПМА-18 и 5 — ПМА-22

боковыми углеводородными цепями. Наиболее простыми в структурном отношении гребнеобразными полимерами являются представители гомологических рядов сложных эфиров метакриловой и акриловой кислот. Структурная формула этих полимеров



где  $\text{R}=\text{CH}_3$  (ряд ПМА- $n'$  и Н (ряд ПА- $n$ ).

Можно полагать, что специфика молекулярных взаимодействий в данных системах определяется наличием длинных углеводородных цепей. Исследование диэлектрической поляризации полимеров указанного типа на примере одного из рядов (ПМА- $n$ ) позволяет проследить за изменением конформационных и кинетических свойств полимерных молекул при удлинении бокового радикала за счет увеличения  $\text{CH}_2$ -групп и выявить специфику структуры гребнеобразных молекул данного типа на молекулярном уровне [12-16]. Известно, что основные свойства гребнеобразных полимеров обусловлены наличием в каждой макромолекуле двух типов структурных единиц — основной цепи и боковых ответвлений. В связи с этим для анализа конформационных свойств и условий внутреннего вращения целесообразно проводить сопоставление корреляционного параметра  $g$ , учитывающего изменение дипольного момента изолированной боковой цепи. На рис. 1 приведена зависимость  $g=\mu_{\text{eff}}^2/\mu_e^2$  от температуры для полимеров ряда ПМА- $n$ , а в табл. 1 для тех же полимеров представлены значения  $dg/dT$ . Из представленных данных видно, что зависимость корреляционного параметра от температуры определяется номером гомолога, т. е.

<sup>1</sup>  $n$  соответствует числу атомов углерода в алкильном заместителе.

длинной боковой цепи. Характерной особенностью гребнеобразных гомологов ПМА-*n* является инверсия знака температурного коэффициента корреляционного параметра при удлинении боковой цепи даже до  $n=4$ . Согласно Флори [11], данное явление может быть объяснено тем, что начиная с  $n=4$  энергетически выгодными становятся менее свернутые конформации цепи, что и обуславливает значение  $dg/dT < 0$ . Обращает на себя внимание также тот факт, что удлинение боковой цепи сопровождается увеличением абсолютного значения температурного коэффициента корреляционного параметра. Это свидетельствует о том, что тенденция к изменению

Таблица 1

Температурный коэффициент корреляционного параметра  
 $dg/dT$  полимеров ряда ПМА-*n*

Полимер	Растворитель	$[\eta]$ при $25^\circ$ , дл/г	$(dg/dT) \cdot 10^3$ ( $20-90^\circ$ )
ПМА-1	Толуол	0,31	+0,5
	Ксиол	0,16	+0,5
ПМА-4	Толуол	2,80	-0,8
	Ксиол	2,35	-0,8
ПМА-10	Толуол	-	-1,7
ПМА-16	Ксиол	0,90	-2,8
	Толуол	0,75	-1,7

конформационного набора увеличивается при повышении температуры. Для гребнеобразных полимеров характерно влияние термодинамического качества растворителя на величину  $dg/dT$ . Изменение качества растворителя практически не влияет на взаимную ориентацию боковых полярных групп в полимерах с короткими боковыми цепями, включая ПМА-10. Однако удлинение боковой цепи до  $n=16$  приводит к тому, что даже небольшое ухудшение термодинамического качества растворителя (уменьшение характеристической вязкости  $[\eta]$  от 0,9 до 0,75) сопровождается изменением температурного коэффициента корреляционного параметра (табл. 1). Величина  $dg/dT$  в «худшем» растворителе в  $\sim 1,5$  раза меньше. Этот факт указывает на то, что термодинамическое качество растворителя влияет на корреляцию в ориентации боковых полярных групп в полимерах гребнеобразного строения с более длинными ответвлениями. Меньшее значение температурного коэффициента  $g$  в плохом растворителе свидетельствует о большей конформационной стабильности в данном случае, что способствует взаимной ориентации боковых групп и тем самым предопределяет тенденцию к их упорядоченности на молекулярном уровне. Конформационное поведение полимерных цепей находится в прямой взаимосвязи с их кинетическими свойствами. На рис. 2, а приведена зависимость времени релаксации от температуры для полимеров с разными значениями  $n$ . В табл. 2 представлены значения  $\tau$  и  $U$  для полимеров метакрилового ряда.

Зависимость  $\tau$  от  $n$  приведена также на рис. 2, б. Времена релаксации дипольной поляризации гомологов ряда ПМА составляют  $\sim 10^{-8}-10^{-9}$  с, и энергия активации практически не превышает 30 кДж/моль. Эти значения указывают на то, что в гребнеобразных полимерах наблюдается процесс релаксации, обычный для гибкоцепных полимеров винилового ряда [7]. Он отражает движение полимерной группы с прилегающими участками главной и боковой цепей. Однако удлинение боковой цепи приводит к постепенным изменениям параметров  $\tau$  и  $U$ . Так, при  $25^\circ$  параметры процесса релаксации дипольной поляризации первых гомологов ( $n=1-4$ ) не отличаются друг от друга. Переход от ПМА-1 к ПМА-22 приводит к увеличению  $\tau$  от 4,5 до 30 нс. Наблюданная зависимость демонстрирует изменение кинетических свойств боковой полярной группы, которое может быть обусловлено взаимодействием углеводородных радикалов в гребнеобразных полимерах начиная со значений  $n \sim 8-10$ .

Таким образом, исследование диэлектрической поляризации в растворе-

рах гребнеобразных полимеров на примере ряда ПМА-*n* показало, что удлинение боковой цепи приводит к количественным изменениям параметров, характеризующих внутримолекулярную подвижность и внутримолекулярное взаимодействие. Специфика длинных боковых ответвлений проявляется в изменении конформационного набора и в уменьшении числа «свернутых» конформаций при удлинении боковой цепи.

В отличие от линейных гибкоцепных полимеров характерной и новой особенностью гребнеобразных полимеров является зависимость корреляционного параметра и его температурного коэффициента от термодинамического качества растворителя. Последнее обстоятельство указывает на то,

Таблица 2

**Времена релаксации и энергии активации процессов релаксации дипольной поляризации для полимеров ряда ПМА-*n* в растворах в толуоле**

Полимер	$\tau$ при 25°, нс	$U$ , кДж/моль	Полимер	$\tau$ при 25°, нс	$U$ , кДж/моль
ПМА-1	4,5	25,2	ПМА-10	10,0	30,2
ПМА-4	4,5	25,2	ПМА-16	16,0	31,1
ПМА-8	6,3	25,2	ПМА-18	16,0	31,1
			ПМА-22	30,0	—

что в этих полимерах из-за дисперсионного взаимодействия алкильных радикалов имеет место определенная тенденция боковых ответвлений к внутримолекулярной агрегации в растворе.

К тем же закономерностям приводит и анализ данных по исследованию двойного лучепреломления в растворах гребнеобразных полимеров ПМА-*n* [17]. Ниже приведены значения числа мономерных единиц в сегменте Куна  $S$ , характеризующие гибкость макромолекул, а также величины оптической анизотропии сегмента  $\alpha_1-\alpha_2$  и мономерного звена  $a_{\parallel}-a_{\perp}$  макромолекул гребнеобразных полимеров ряда ПМА-*n* в бензоле.

Полимер	ПМА-1	ПМА-4	ПМА-8	ПМА-16
$S$	7,0	6,7	7,9	19
$(\alpha_1-\alpha_2) \cdot 10^{30}$ , м <sup>3</sup>	+0,2	-1,4	-4,7	-17
$(a_{\parallel}-a_{\perp}) \cdot 10^{30}$ , м <sup>3</sup>	-0,02	-0,2	-0,6	-0,9

Видно, что «наращивание» боковой цепи приводит к изменению ее конформационных свойств, о чем свидетельствует увеличение числа мономерных единиц в сегменте Куна. Взаимодействие боковых радикалов проявляется в росте оптической анизотропии мономерного звена. Как указывалось выше, тенденция к внутримолекулярной агрегации боковых цепей проявляется в увеличении времени релаксации и энергии активации дипольной поляризации в длинноцепных гомологах, что свидетельствует об увеличении кинетической жесткости полимерной цепи. Последнее обстоятельство хорошо подтверждается данными по исследованию внутримолекулярной подвижности методом поляризованной люминесценции [18]. Ниже приведены значения времен релаксации внутримолекулярной подвижности  $\tau_w$  ( $T=25^\circ$ ), полученные этим методом.

Полимер	ПМА-1	ПМА-4	ПМА-10	ПМА-16
$\tau_w$ , с	4,3	6,7	10,6	21,0

Увеличение  $\tau_w$  при удлинении боковой цепи хорошо коррелирует с данными по релаксации дипольной поляризации и может быть связано с упорядочением боковых цепей.

Таким образом, совокупность изложенных выше данных позволяет утверждать, что в гребнеобразных полимерах с длинными углеводородными ответвлениями взаимодействие алкильных радикалов, приводящее к кристаллическому порядку в блоке, проявляется и в растворе. Это свидетельствует об определенной тенденции к внутримолекулярной агрегации,

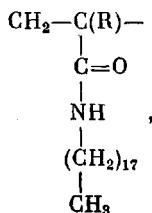
Таблица 3

Молекулярные параметры дипольной поляризации поликарбонатов и поликарбонатов в толуоле при 20°

Полимер	$\mu_0$	$\mu_{\text{эфф}}$	$g$	$\tau, \text{ нс}$	$U, \text{ кДж/моль}$
ПМА-1	1,7	1,33	0,6	6,5	25,2
ПМА-18	1,8	1,40	0,6	20	31,0
ПМАА-18	3,6	5,10	2,0	250	42,0
ПА-1	1,63	1,45	0,8	0,08	26,0
ПАА-18	3,75	4,63	1,5	450	69,3

которая усиливается при ухудшении термодинамического качества растворителя.

**Влияние водородной связи на внутримолекулярную организацию гребнеобразных полимеров.** Примером гребнеобразных полимеров, в которых реализуется внутримолекулярная водородная связь, являются их амидные производные, в частности полиоктадецилакрил- и метакриламиды, структурная формула которых приведена ниже



где R=CH<sub>3</sub> (ПММА-18) и H (ПАА-18).

Наличие CONH-группы в каждой боковой цепи предопределяет возможность образования внутримолекулярной водородной связи, что наглядно подтверждается данными ИК-спектроскопических исследований этих полимеров [19].

Введение в боковую цепь гребнеобразных полимеров химических групп, способных к образованию водородной связи, может приводить к возникновению внутренней структуры, что должно существенным образом сказываться на термодинамических и кинетических свойствах полимерной цепи [19–22].

В табл. 3 приведены параметры процесса дипольной поляризации для ПМАА-18, ПАА-18 и их аналогов без водородной связи. Здесь, в первую очередь, обращает на себя внимание величина корреляционного параметра гребнеобразных полимеров с внутримолекулярной водородной связью. В отличие от гомологов ПМА-*n* как с короткими, так и с длинными боковыми цепями, у которых  $g \sim 0,6$ , для ПМАА-18 значение  $g=2,0$ , т. е.  $g>1$ . Этот факт является отражением наличия внутримолекулярной водородной связи в полимере. Значение  $g>1$  наблюдается и при исследовании низкомолекулярных алкиламидов [23], где на основании оценки величины  $g$  делается заключение о характере ассоциации в этих соединениях. Следовательно, значение  $g=2,0$  для ПМАА-18 свидетельствует о наличии в молекулярном клубке коротких ассоциированных последовательностей амидных групп, связанных водородной связью. Непосредственным следствием является и ограничение внутримолекулярной подвижности боковых полярных групп, что проявляется в увеличении времени релаксации и энергии активации дипольной поляризации. В то время как простое «наращивание» боковой цепи за счет увеличения числа CH<sub>2</sub>-групп от 1 до 18 в ряду ПМА-*n* увеличивает время релаксации только в 3 раза, введение NH-группы и «завязывание» водородной связи внутри клубка изменяет эту величину на порядок. При этом наблюдается и изменение второго кинетического параметра, энергии активации, которая увеличивается в ПМАА-18 до 42 кДж/моль. Увеличение значения  $\tau$  и  $U$  есть прямое следствие измене-

ния внутримолекулярного взаимодействия в ПМАА-18 по сравнению с ПМА-18.

Внутримолекулярная водородная связь в ПМАА-18 приводит к возникновению элементов структуры внутри клубка, что проявляется в резком уменьшении внутримолекулярной подвижности боковых цепей и в специфической корреляции диполей, которая отличается от наблюдаемой корреляции полярных групп в гребнеобразных линейных гомологах. Следует отметить, что характер внутримолекулярной структуры в гребнеобразных полимерах определяется не только наличием амидных групп в боковых цепях. Существенную роль в этом явлении играет химическая структура всего мономерного звена. Это четко проявляется при сопоставлении амидных производных гребнеобразных полимеров разных рядов.

Из табл. 3 видно, что в ряду полиалкилметакрилатов при переходе от первого гомолога (ПМА-1) к гребнеобразному полимеру с внутримолекулярными водородными связями (ПМАА-18) значение  $\tau$  увеличивается в ~30 раз. Аналогичные изменения в структуре мономерного звена при переходе от ПА-1 к ПАА-18 увеличивают  $\tau$  на ~4 порядка. Энергия активации возрастает от 25,2 до 69,3 кДж/моль. По данным ИК-спектроскопии [22], доля свободных NH-групп в ПМАА-18 и ПАА-18 различна и составляет соответственно 0,36 и 0,04.

Эти данные привели к гипотезе о различной внутримолекулярной структуре этих соединений. Можно полагать, что макромолекулы ПМАА-18 представляют собой молекулярные клубки с короткими последовательностями водородных связей, что хорошо согласуется со значением корреляционного параметра  $g=2,0$ . В то же время было высказано предположение о вторичной складчатой структуре макромолекул ПАА-18, реализуемой за счет образования мультимеров, включающих до 20–25 мономерных единиц. Прямыми подтверждением данной структуры являются результаты исследования дипольных моментов и корреляционного параметра ПАА-18. Действительно, учитывая высокую степень ассоциации амидных групп в ПАА-18, меньшее значение  $g=1,5$  по сравнению с  $g=2,0$  для ПМАА-18 можно объяснить исходя из внутримолекулярной складчатой модели. Только наличие внутримолекулярной складчатости цепи может приводить к взаимной компенсации дипольных моментов из-за их антипараллельного направления. В этом случае основной вклад в эффективный дипольный момент вносят группы в дефектных участках структуры, что, естественно, приводит к меньшим значениям  $g$  для ПАА-18 по сравнению с ПМАА-18.

Подобное явление наблюдали при исследовании дипольной поляризации синтетического полипептида поли-S-карбобензоксиметилцистеина [24], внутримолекулярная складчатая  $\beta$ -структура которого была подробно изучена и доказана рядом методов [25, 26]. В работе [24] для указанного полипептида в  $\beta$ -форме наблюдали меньшие значения диэлектрического инкремента и соответственно дипольного момента, чем для этого же полимера в конформации клубка. Аналогичная ситуация имеет место и при переходе от конформации клубка в ПМАА-18 к внутримолекулярной структуре складчатого типа в ПАА-18.

Таким образом, совокупность данных по дипольной поляризации ПМАА-18 и ПАА-18 отражает наличие в них внутримолекулярной структуры. Это свидетельствует о том, что водородная связь в гребнеобразных полимерах предопределяет более высокую степень внутримолекулярного структурирования, чем взаимодействие углеводородных радикалов в простых гребнеобразных полимерах этого класса. При этом специфика проявления внутримолекулярной структуры будет зависеть от химического строения мономерного звена, что четко проявляется в диэлектрических параметрах этих систем.

**Влияние мезогенных групп на внутримолекулярную структуру гребнеобразных полимеров.** Наиболее интересными объектами исследования с точки зрения структурообразования являются гребнеобразные полимеры с мезогенными группами в боковых цепях. Это обусловлено тем, что при химическом и структурном подобии боковых ответвлений и молекул низкомолекулярных соединений, способных к образованию жидкокристалли-

ческих систем, гребнеобразные полимеры проявляют свойства, характерные для жидкокристаллических соединений [27].

В связи с этим важным этапом изучения полимерной специфики этого состояния является исследование структурообразования на внутримолеку-

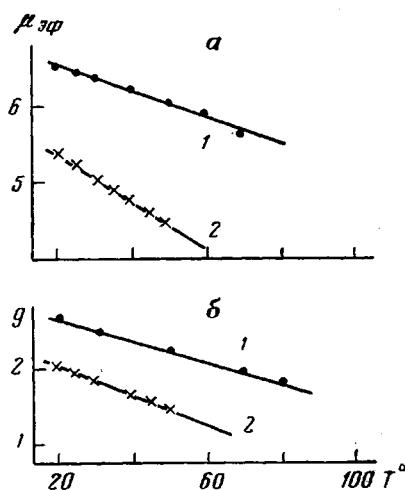
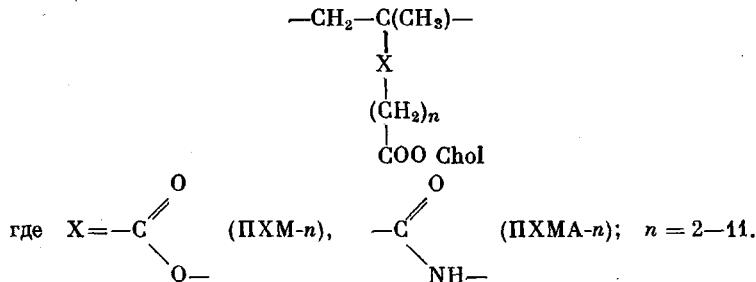


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость дипольного момента  $\mu_{\text{эфф}}$  (а) и корреляционного параметра  $g$  (б) от температуры для ПХМА-11 (1) и ПМАА-18 (2)

Рис. 4. Зависимость времени релаксации от температуры для полимеров ПХМА-11 (1), ПМА-4 (4) и сополимеров ХМА-11 с МА-4, содержащих 33 (2) и 60% МА-4 (3)

лярном уровне. Наиболее полно этот вопрос изучен для холестеринсодержащих полимеров, структурная формула которых приведена ниже



Известно, что холестериновые радикалы являются источником сильного дисперсионного взаимодействия. Однако можно полагать, что введение их в боковую цепь гребнеобразных полимеров приведет к образованию внутримолекулярной структуры только при определенных условиях, когда реализуется возможность взаимного подстраивания холестериновых радикалов. Это обстоятельство должно определяться способом их присоединения к основной цепи. Интересно сопоставить результаты исследования диэлектрической поляризации двух гребнеобразных полимеров: холестериновых эфиров поли- $N$ -метакрилоил- $\omega$ -аминолауриновой и оксипентадекановой кислот, структурные отличия которых сводятся к тому, что в качестве фрагмента боковой цепи  $X$  присутствует либо амидная, либо сложноэфирная группа [27, 28]. Непосредственный эффект от введения холестеринового радикала в боковую цепь гребнеобразного полимера наблюдается при сопоставлении времен релаксации  $\tau$  и энергии активации  $U$  метиловых (ПММ-10 и ПМА-11) и холестериновых эфиров (ПХМ-10 и ПХМА-11) поли- $N$ -метакрилоил- $\omega$ -оксиундекановой и поли- $N$ -метакрилоил- $\omega$ -аминолауриновой кислот [29, 30].

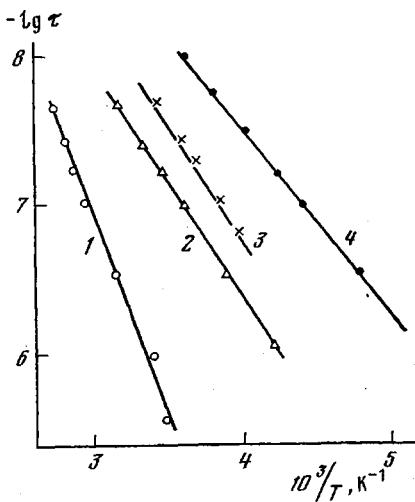


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость времени релаксации от температуры для полимеров ПХМА-11 (1), ПМА-4 (4) и сополимеров ХМА-11 с МА-4, содержащих 33 (2) и 60% МА-4 (3)

Полимер	ПММ-10	ПХМ-10	ПММА-11	ПХМА-11
$\tau$ , нс $U$ , кДж/моль	7,0 31,0	40 33,6	280 —	540 50,4

Видно, что замена метильного радикала в ПММ-10 на холестериновый приводит к увеличению времени релаксации более чем в 5,5 раз, что указывает на усиление взаимодействий в боковых цепях в холестеринсодержащем полимере. Изменение параметров молекулярной подвижности при введении холестериновых радикалов в боковые цепи наблюдается и в эфирах поли-N-метакрилоил- $\omega$ -аминолауриновой кислоты. Так, замена метильного радикала на холестериновый в этом случае сопровождается увеличением  $\tau$  от 280 до 540 нс.

Таким образом, наличие в гребнеобразных полимерах концевых холестериновых радикалов способствует в определенных условиях образованию внутримолекулярного порядка. Однако присутствие амидной группы наряду с холестериновым радикалом предопределяет сложную организацию полимеров на молекулярном уровне. Это проявляется в более высоких значениях  $\tau$  для эфиров аминолауриновой кислоты. Существенная роль амидных групп, образующих водородную связь, отмечалась и при исследовании структуры указанных полимеров методом поляризованной люминесценции [31].

Специфика структурной организации холестеринсодержащих полимеров с внутримолекулярной водородной связью проявляется и в их конформационной характеристике – дипольном моменте [32]. На рис. 3 приведена температурная зависимость дипольного момента и корреляционного параметра для ПХМА-11. Здесь же для сравнения и определения роли амидных групп и холестериновых радикалов в образовании внутримолекулярной структуры показано изменение этих параметров для ПМАА-18. Для ПХМА-11  $g > 1$ , что так же, как и в ПМАА-18, отражает реализацию направленной корреляции в ориентации полярных групп звеньев боковых цепей за счет наличия внутримолекулярной водородной связи. Однако  $g$  для ПХМА-11 больше, чем для ПМАА-18. Это определяет более высокий внутримолекулярный порядок в ПХМА-11 за счет взаимодействия объемных холестериновых радикалов.

Можно предположить, что в изолированном клубке холестеринсодержащих полимеров с водородной связью реализуется подобие сетчатой структуры. При этом узлами сетки, с одной стороны, являются группы соседних монозвеньев, образующие водородную связь. С другой стороны, дисперсионное взаимодействие холестериновых групп обусловливает также наличие определенной сетки физических узлов. Следовательно, присутствие в боковых цепях гребнеобразных полимеров двух источников сильного молекулярного взаимодействия – амидных групп и холестериновых радикалов – приводит к более сложной организации на молекулярном уровне.

Как известно из данных по исследованию поляризованной люминесценции, наличие внутримолекулярной структуры в гребнеобразных холестеринсодержащих полимерах предопределяет реализацию жидкокристаллической структуры в указанных полимерах в блоке [33]. Основную роль в этом явлении играет дисперсионное взаимодействие холестериновых радикалов, которое осуществляется в результате их взаимного подстраивания. Возникает вопрос: в какой мере внутримолекулярная водородная связь оказывает влияние на ориентацию концевых холестериновых групп [34]?

Как указывалось ранее, подтверждением ориентационного взаимодействия холестериновых радикалов является увеличение времени релаксации при переходе от метилового эфира к холестериновому. Однако в соединениях с водородной связью  $\tau$  увеличивается только в 1,9 раза, а в холестеринсодержащих полимерах без водородной связи более чем в 5,5 раз. Это свидетельствует о том, что подстраивание холестериновых радикалов в соединениях без водородной связи происходит легче, и поэтому их вклад во внутримолекулярную организацию больше, чем в гребнеобразных полимерах с водородной связью. Указанное обстоятельство предопределяет различие во внутримолекулярной структуре этих полимеров.

В полимерах без водородной связи отсутствует сетка узлов вблизи главной цепи, но количество узлов за счет взаимодействия холестерино-

вых радикалов больше, чем в полимере с водородной связью. Это объясняется большей кинетической гибкостью боковых цепей в полимерах без водородных связей, что способствует взаимному подстраиванию концевых холестериновых радикалов.

Таким образом, наличие водородной связи в холестеринсодержащих гребнеобразных полимерах является существенным фактором, влияющим на молекулярную подвижность боковых цепей и ограничивающим тем самым процессы внутримолекулярной организации холестериновых групп.

**Дизэлектрическая поляризация и внутримолекулярная упорядоченность холестеринсодержащих сополимеров.** Результаты исследования гребнеобразных полимеров с амидными и холестериновыми группами в боковых цепях показывают, что уже на уровне изолированной макромолекулы за-

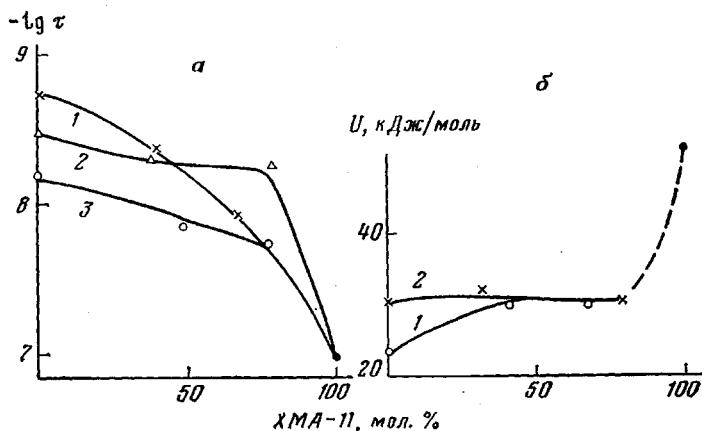


Рис. 5. Зависимость времени релаксации (а) и энергии активации (б) от концентрации холестеринсодержащего сомономера XMA-11 в его сополимерах с MA-4 (1), MA-10 (2) и MA-22 (3)

кладываются определенные элементы структурного порядка внутри молекулярного клубка. Возникает вопрос: в какой мере формирование внутримолекулярного порядка зависит от концентрации боковых цепей со взаимодействующими группами? Это явление может быть проанализировано при исследовании внутримолекулярной подвижности холестеринсодержащих сополимеров. В качестве сомономеров в данном случае большой интерес представляют эфиры метакриловой кислоты (МА-*n*) с различной длиной алифатической боковой цепи (*n*=4, 10, 22) [35, 36]. Подобная вариация структуры второго сомономера позволяет определить влияние степени экранирования холестеринсодержащих цепей алифатическими боковыми цепями различной длины и гибкости.

Влияние концентрации холестеринсодержащих цепей на процессы структурообразования хорошо демонстрируется на примере сополимеров холестеринсодержащего полимера XMA-11 с МА-*n*. Так, из рис. 4 видно, что увеличение  $\tau$  при переходе от гомополимера ПМА-*n* к ПХМА-11 составляет более двух порядков, что непосредственно указывает на различную степень внутримолекулярной упорядоченности в данных системах. Однако характер изменения внутримолекулярной подвижности в сополимерах определяется природой второго сомономера (рис. 5, а).

Наиболее резкое изменение  $\tau$  в сополимерах с МА-4 начинает проявляться в области концентраций XMA-11>50%, что непосредственно отражает появление новой степени порядка, обусловленного специфическим взаимодействием холестериновых радикалов. Это связано с тем, что при повышении концентрации XMA-11 в цепи сополимера сравнительно короткие боковые цепи МА-4 не препятствуют сближению и взаимодействию концевых холестериновых групп, результатом чего может быть их взаимное подстраивание внутри клубка и возникновение определенных элементов структурного порядка в макромолекулах.

Специфическое влияние структуры второго сомономера наглядно видно

на примере сополимеров с МА-10 и МА-22. Наибольший интерес с этой точки зрения представляет сопоставление параметров молекулярной подвижности в сополимерах при содержании ХМА-11 более 50%, где кинетические свойства макроцепей определяются наличием холестеринсодержащих структурных единиц. Для сополимеров ХМА-11 с МА-10 характерным в этой области составов является то, что значение  $\tau$  сравнительно слабо меняется с концентрацией вплоть до 80% ХМА-11. При этом времена релаксации дипольной поляризации при содержании ХМА-11 более 50% меньше, чем в сополимерах ХМА-11 с МА-4. Это связано с тем, что в сополимерах, содержащих МА-4, в этих условиях уже проявляется специфическое взаимодействие концевых холестериновых радикалов. В сополимерах ХМА-11 с МА-10 взаимному подстраиванию мезогенных групп препятствует экранирование их относительно длинными алифатическими радикалами.

Характерна в этом отношении и зависимость энергии активации процесса релаксации дипольной поляризации от концентрации ХМА-11 в сополимерах (рис. 5, б). При переходе от ПМА-10 к сополимерам значения  $U$  и  $\tau$  остаются постоянными величинами до концентраций ХМА-11 ~80%. Резкое увеличение  $U$ , так же как и  $\tau$ , наблюдается только в области высоких значений ХМА-11 в сополимере. Следовательно, в сополимерах ХМА-11 с МА-10 взаимодействие концевых холестериновых групп и образование элементов структурного порядка возможно только при высокой степени насыщения полимерного клубка мезогенными группами.

Для сополимеров с МА-22 характерны свои особенности кинетического поведения макроцепей. При концентрации ХМА-11 более 50% время релаксации для сополимера с МА-22 больше, чем с МА-10 и практически совпадает со значением  $\tau$  в сополимерах, содержащих МА-4. Это отражает наличие определенной внутримолекулярной организации звеньев ХМА-11 и в сополимерах ХМА-11 с МА-22, где боковые цепи с концевыми холестериновыми радикалами чередуются с протяженными боковыми цепями повышенной жесткости МА-22 [17]. В этих условиях произвольная ориентация холестериновых групп становится маловероятной. Поэтому увеличение их числа внутри макромолекулярного клубка должно приводить к образованию упорядоченной структуры как более стабильной в термодинамическом смысле. При определенном соотношении сомономеров взаимное подстраивание мезогенных групп становится неизбежным, что обусловлено наличием длинных боковых цепей МА-22. Таким образом, приведенные данные по диэлектрической поляризации холестеринсодержащих сополимеров дают возможность проанализировать характер образования элементов структурного порядка внутри макромолекулярного клубка и определить вклад взаимодействий различной природы в этом процессе.

Наряду с концентрацией холестериновых групп в боковых цепях необходимо учитывать структурные факторы, определяющие характер внутримолекулярных взаимодействий и регулирующие процессы внутримолекулярной организации боковых цепей.

О конформационных переходах в гребнеобразных полимерах. Характерным проявлением внутримолекулярной структуры в гребнеобразных полимерах является наличие конформационных переходов на молекулярном уровне [37–40]. Это явление заключается в том, что в определенном температурном интервале имеет место аномальное изменение молекулярных характеристик, связанных с конформационным состоянием цепи. Наличие конформационных переходов фиксируется по данным динамического двойного лучепреломления, светорассеяния, оптического вращения, поляризованной люминесценции.

Характерно, что в гребнеобразных полимерах конформационные переходы реализуются в области температур, предшествующих фазовому расслоению.

На рис. 6 представлена зависимость размеров макромолекул ПА-16 в октаноле. Резкие изменения этой величины в температурном интервале (50–60°) дали основание высказать предположение о реализации кон-

$$(\bar{R}^2)^{1/2}, \text{ \AA}$$

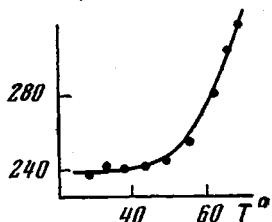


Рис. 6

$$[\alpha], \frac{\text{град}\cdot\text{м}^3}{\text{к}\cdot\text{м}^3/\text{кг}}$$

$$\tau, \text{ нс}$$

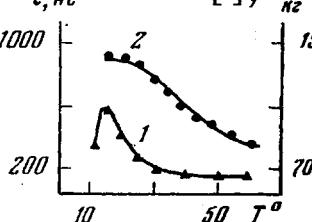


Рис. 7

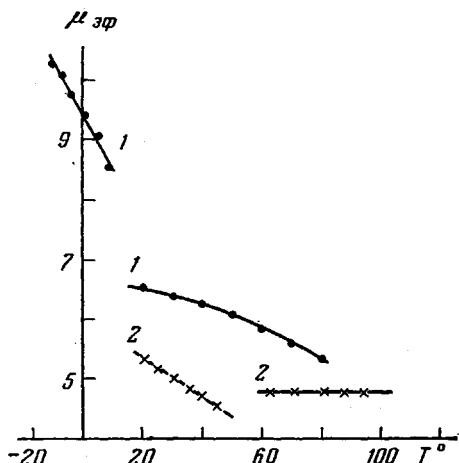


Рис. 8

формационного перехода в макромолекулах ПА-16. Этот переход наблюдался и при исследовании ПХМА-11 методом измерения удельной оптической активности и поляризованной люминесценции. На рис. 7 приведена температурная зависимость удельного оптического вращения и времени релаксации. Эти данные позволили высказать предположение об образовании в интервале температур 20–30° компактной структуры, стабилизированной взаимодействием боковых групп.

При исследовании диэлектрической поляризации растворов гребнеобразных полимеров конформационные переходы фиксируются по температурному ходу дипольных моментов и корреляционных параметров.

Это явление демонстрируется рис. 8, где приведена температурная зависимость дипольного момента для ПМАА-18 и ПХМА-18. Видно, что в определенном интервале температур наблюдается разрыв в монотонном изменении дипольного момента. При этом дипольный момент  $\mu_0$  молекулы, моделирующей структуру мономерного звена, остается постоянным во всем интервале температур [21, 32].

Подобное изменение молекулярной характеристики  $\mu_0$ , отражающей конформационное состояние цепи, можно рассматривать как следствие структурного перехода на молекулярном уровне. Две ветви в зависимости дипольного момента от температуры отражают наличие двух типов внутримолекулярной структуры (ниже и выше точки перехода). То же явление наблюдалось и для гребнеобразных молекул акрилового ряда – полиоктадецилакриламида ПАА-18 [20]. В простых линейных гребнеобразных полимерах типа ПА-*n* и ПМА-*n* конформационные переходы выражены слабее, чем в полимерах со специфическим взаимодействием в боковых цепях. Однако они четко проявляются в изломе температурной зависимости параметров дипольной поляризации [38].

Таким образом, переход в определенном температурном интервале от одной структуры к другой на молекулярном уровне является общей закономерностью для гребнеобразных полимеров.

Согласно концепции, выдвинутой при исследовании гребнеобразного полимера акрилового ряда ПА-16 [39], конформационный переход на молекулярном уровне необходим как ступень для внутримолекулярной упорядоченности, способствующей внутри- и межмолекулярной агрегации, предшествующей гелеобразованию. Анализируя результаты для полимеров ряда ПМА-*n* с этих же позиций, необходимо иметь в виду, что, по данным ИК-спектроскопии, в области температур конформационного перехода не происходит аномального изменения в характере внутримолекулярных водородных связей, посредством которых ассоциированы амидные группы около основного хребта.

Поэтому наблюдаемые изменения дипольного момента можно связать со взаимной перестройкой и последующей агрегацией более удаленных от основного хребта групп боковой цепи, причем специфика внутримолекулярной агрегации будет определяться структурой боковых цепей. Это следует из того, что при наличии в боковых цепях только водородных связей (ПМАА-18) дипольный момент и корреляционный параметр в области конформационного перехода уменьшается. Введение холестериновых групп на конец цепи (ПХМА-11) приводит к увеличению значений  $\mu_{\text{эф}}$  и  $g$ .

Таким образом наличие конформационных переходов на молекулярном уровне указывает на то, что в определенных условиях в боковых цепях гребнеобразных полимеров реализуется достаточно высокая степень ориентационного порядка, приводящая в разбавленных растворах к образованию вторичных молекулярных структур. Это явление в определенной степени аналогично структурообразованию в синтетических полипептидах. Однако специфика строения гребнеобразных полимеров проявляется в том, что в отличие от биополимеров в данном случае внутримолекулярные структуры стабилизированы взаимодействиями только в боковых цепях. Следует отметить также, что конформационные переходы на молекулярном уровне предопределяют образование надмолекулярных структур в гелеобразном и блочном состояниях, что указывает на определенную взаимосвязь между этими явлениями.

## Заключение

Исследование растворов гребнеобразных полимеров методом дипольной поляризации показывает, что они представляют собой особый класс полимерных систем. В отличие от обычных гибкоцепных полимеров, которые на молекулярном уровне представляют бесструктурные клубки, макромолекулы гребнеобразных полимеров в изолированном состоянии характеризуются наличием внутримолекулярной структуры. При этом степень молекулярного порядка определяется химическим строением их боковых цепей. Присутствие длинных метиленовых последовательностей звеньев в гребнеобразных полимерах эфиров акриловой и метакриловой кислот приводит к появлению определенной тенденции к молекулярной упорядоченности, которая усиливается с ухудшением качества растворителя.

Введение в боковые цепи функциональных групп (например, амидных), стимулирующих более сильное молекулярное взаимодействие типа водородной связи, приводит к появлению внутримолекулярного порядка в ориентации боковых цепей. Степень внутримолекулярного структурирования в этом случае определяется химическим строением мономерного звена. Так, в случае полимера метакрилового ряда молекулярный клубок «пропивается» водородными связями. Для акрилового ряда характерна складчатая внутримолекулярная структура макромолекул.

Особый интерес представляет внутримолекулярная структура гребнеобразных полимеров с мезогенными (в частности, холестериновыми) группами в боковых цепях. В этом случае внутримолекулярная упорядоченность определяется наличием сильного дисперсионного взаимодействия между холестериновыми группами в боковых цепях. Однако реализация внутримолекулярного порядка определяется возможностью взаимного под-

страивания холестериновых групп, которая зависит от их удаленности от основного хребта полимерных цепей.

Наличие в боковых цепях гребнеобразных полимеров двух типов сильного молекулярного взаимодействия (водородной связи и взаимодействия холестериновых радикалов) приводит к более сложной внутримолекулярной организации. Однако основную роль в этих структурах играют узлы водородных связей, которые влияют на молекулярную подвижность концевых групп и ограничивают в определенной степени процессы внутримолекулярной организации холестериновых радикалов.

Исследование дипольной поляризации растворов гребнеобразных полимеров показало также, что важную роль в процессах внутримолекулярной упорядоченности играет структура макромолекулы в целом, которая может быть модифицирована при сополимеризации с рядом мономеров различной химической природы. Особое значение в процессах структурообразования в гребнеобразных сополимерах имеет не только концентрация боковых цепей с сильно взаимодействующими группами мезогенного типа, но и степень их экранирования вторым сомономером, строение которого является важным фактором, регулирующим структурообразование в этом случае.

Специфика внутримолекулярной структуры гребнеобразных полимеров проявляется также в наличии конформационных переходов, отражающих различные степени молекулярного порядка. Данное явление предопределяет дальнейшие процессы молекулярного структурирования, которые проявляются уже в надмолекулярной структуре гелей гребнеобразных полимеров [40]. Это обстоятельство демонстрирует определенную взаимосвязь явлений на внутримолекулярном и надмолекулярном уровнях, что может быть использовано при изучении природы структурообразования в блочных полимерах.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Платэ Н. А., Шибаев В. П., Тальрове Р. В. Сб. Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1973, с. 127.
- Plate N. A., Shibaev V. P. Macromol. Revs., 1974, v. 8, p. 117.
- Шибаев В. П., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 923.
- Платэ Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980.
- Шибаев В. П., Чупов В. В., Лактионов В. М., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 5, с. 332.
- Фрэлих Г. Теория диэлектриков. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
- Готлиб Ю. Я. В кн.: Релаксационные явления в полимерах. Л.: Химия, 1972, с. 7.
- Михайлов Г. П., Бурштейн Л. Л. Успехи физ. наук, 1961, т. 74, № 1, с. 3.
- Бирштейн Т. М., Птицын О. Б. Конформация макромолекул. М.: Наука, 1964.
- Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
- Флори П. Статистическая механика цепных макромолекул. М.: Мир, 1971.
- Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 6, с. 1315.
- Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Малиновская В. П., Степанова Т. П., Шибаев В. П., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. Б, 1971, т. 13, № 8, с. 621.
- Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Малиновская В. П., Степанова Т. П., Шибаев В. П., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 10, с. 2106.
- Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П., Шибаев В. П., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 5, с. 397.
- Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П., Шибаев В. П., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 9, с. 692.
- Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 1, с. 132.
- Ануфриева Е. В., Паутов В. Д., Фрейдзон Л. С., Шибаев В. П., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 3, с. 586.
- Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П., Шибаев В. П., Моисеенко В. М., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 4, с. 229.
- Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П., Моисеенко В. М., Шибаев В. П. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 7, с. 550.
- Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П., Шибаев В. П. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 12, с. 910.
- Кузнецов Н. А., Моисеенко В. М., Роганова З. А., Смолянский А. Л., Шибаев В. П. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 2, с. 399.
- Rass S., Nathan W., Meighan R., Cole R. H. J. Phys. Chem., 1964, v. 68, p. 508.
- Фролов В. И. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 1, с. 45.
- Ануфриев Е. В., Волчек Б. З., Илларионова Н. Г., Калихевич В. Н., Короткина О. З., Митин Ю. В., Птицын О. Б., Эскин В. Е. Биофизика, 1965, т. 10, № 2, с. 346.

26. Ануфриева Е. В., Болотина И. А., Волчек Б. З., Илларионова Н. Г., Калихе-  
вич В. Н., Короткина О. З., Митин Ю. В., Птицын О. Б., Пуркина А. В., Эскин В. Е.  
Биофизика, 1965, т. 10, № 5, с. 918.
27. Шибаев В. П., Фрейдзон Я. С., Платэ Н. А. Докл. АН СССР, 1976, т. 227, № 6,  
с. 1412.
28. Шибаев В. П., Харитонов А. В., Фрейдзон Я. С., Платэ Н. А. Высокомолек. соед.  
А, 1979, т. 21, № 8, с. 1849.
29. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П., Фрейдзон Я. С., Харито-  
нов А. В., Шибаев В. П. Высокомолек. соед., в печати.
30. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П., Фрейдзон Я. С., Шибаев В. П.  
Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 4, с. 552.
31. Ануфриева Е. В., Паутов В. Д., Фрейдзон Я. С., Шибаев В. П. Высокомолек. соед. А,  
1977, т. 19, № 4, с. 755.
32. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П., Фрейдзон Я. С., Шибаев В. П.,  
Платэ Н. А. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 8, с. 628.
33. Шибаев В. П., Фрейдзон Я. С., Агранович И. Н., Паутов В. Д., Ануфриева Е. В.,  
Платэ Н. А. Докл. АН СССР, 1977, т. 232, № 2, с. 401.
34. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П., Фрейдзон Я. С., Харитонов А. В.,  
Шибаев В. П. Высокомолек. соед., в печати.
35. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П., Фрейдзон Я. С., Шибаев В. П.  
Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 6, с. 1380.
36. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П., Фрейдзон Я. С., Шибаев В. П.  
Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 11, с. 829.
37. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П., Шибаев В. П., Платэ Н. А. Вы-  
сокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 2, с. 286.
38. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П., Шибаев В. П., Высокомолек.  
соед. Б, 1979, т. 21, № 3, с. 186.
39. Шибаев В. П., Тальрозе Р. В., Касацкин В. А., Терентьев Е. А., Агранова С. А.,  
Баранов В. Г., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 1, с. 124.
40. Фрейдзон Я. С., Шибаев В. П., Агранович И. М., Паутов В. Д., Ануфриева Е. В.,  
Платэ Н. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 11, с. 2601.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР  
Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
31.III.1981

## INTRAMOLECULAR STRUCTURIZATION IN SOLUTIONS OF COMB-LIKE POLYMERS

*Burshtein L. L., Shibaev V. P.*

### Summary

The results of the study of processes of intramolecular structurization in comb-like polymers by dielectric polarization method are summarized. The existence of intramolecular structure in macromolecules of comb-like polymers unlike usual flexible linear polymers is shown. The processes of molecular structurization on the supermolecular level are related with this phenomenon. This fact can be used for the study of the nature of liquid-crystalline and crystalline states of polymers.