

УДК 541.64:535.3:539.199

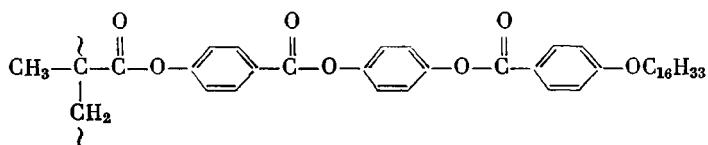
**ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ И ЖЕСТКОСТЬ МОЛЕКУЛ
ГРЕБНЕОБРАЗНОГО ПОЛИМЕРА С МЕЗОГЕННЫМИ
БОКОВЫМИ ГРУППАМИ**

*Цветков В. Н., Штеникдва И. Н., Колбина Г. Ф.,
Бушин С. В., Машошин А. И., Лавренко П. Н.,
Батурина А. А., Америк Ю. Б.*

Описан синтез нового гребнеобразного полимера с мезогенными боковыми группами — поли-(*n*-метакрилоил-бензоат-*n*-гексадецилбензоат) гидрохинона. Исследовано двойное лучепреломление в потоке [*n*], характеристические вязкости [η] и ММ образцов и фракций этого полимера. Определены его оптическая анизотропия в хлороформе ($\alpha_1 - \alpha_2$) = $-4900 \cdot 10^{-31} \text{ м}^3$ и бензole ($\alpha_1 - \alpha_2$) = $-3000 \cdot 10^{-31} \text{ м}^3$. Из гидродинамических данных получена оценка равновесной жесткости молекул полимера: в хлороформе величина сегмента Куна $A = (140 \pm 8)$ Å. Показано, что для молекул изученного полимера характерен высокий внутримолекулярный ориентационно-осевой порядок, обусловленный взаимодействием длинных боковых цепей, содержащих мезогенные группы.

Изучение оптических и электрооптических свойств ряда гребнеобразных полимеров установило высокий внутримолекулярный осевой и полярный порядок в макромолекулах некоторых из них [1, 2]. Вариация длины и строения боковых групп в этих полимерах позволила сделать вывод о том, что высокий внутримолекулярный порядок обусловлен в них наличием в боковых радикалах групп, способствующих образованию жидкокристаллической фазы в низкомолекулярных соединениях [2].

С целью дальнейшего изучения конформационных свойств молекул гребнеобразного типа и выявления факторов, определяющих появление высокого внутримолекулярного порядка, в настоящей работе методами двойного лучепреломления в потоке, вискозиметрии, поступательной диффузии и седиментации исследован новый полимер — поли-(*n*-метакрилоил-бензоат-*n*-гексадецилбензоат) гидрохинон (ПМБГ), молекулы которого принадлежат к классу гребнеобразных [2] и имеют следующую химическую формулу:



Синтез мономера проводили в несколько стадий, *n*-гексадецилоксибензойную кислоту, *n*-метакрилоилоксибензойную кислоту и их хлорангидриды получали по методике работы [3].

Реакцию хлорангидрида *n*-гексадецилоксибензойной кислоты с 6-кратным мольным избытком гидрохинона проводили в растворе серного эфира в присутствии пиридина, после чего серный эфир отгоняли, непрореагировавший гидрохинон и солянокислый пиридин отмывали водой, а образовавшийся монозамещенный эфир формулы $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{OOC}_6\text{H}_4\text{OC}_{16}\text{H}_{33}$ с $T_{\text{пл}}=120^\circ$ перекристаллизовывали из смеси бензола: ацетона. МБГ получали взаимодействием эквивалентных количеств хлорангидрида *n*-метакрилоилоксибензойной кислоты и монозамещенного эфира в среде сухого бензола при 60° в присутствии пиридина, а затем очищали на хроматографической колонке, заполненной активным Al_2O_3 . В качестве элюента использовали бензол, содержащий 7,5 об.-% ацетона. Полученный МБГ после дополнительной перекристаллизации из ацетона обладает жидкокристаллическими свойствами в интервале температур $116-187^\circ$.

Таблица 1

Оптические и гидродинамические характеристики макромолекул ПМБГ

Фракция, №	$[\eta] \cdot 10^1$	$D \cdot 10^7$	$s \cdot 10^{13}$	$M_{SD} \cdot 10^{-6}$	$\frac{[n]}{[\eta]} \cdot 10^6$	$M_{SD} \cdot 10^{-6}$	$[\eta]$
Хлороформ							
1 *	1,2	1,4	21,3	1,27	-290	0,98	0,24
2	0,75	2,4	16,7	0,58	-274	0,71	0,15
3	0,73	2,8	17,8	0,53	-298	-	-
4	0,70	2,8	17,9	0,54	-286	-	-
5	0,70	2,7	18,6	0,57	-280	-	-
6	0,69	3,10	16,2	0,44	-310-280	-	0,11
7	0,67	3,10	19,7	0,53	-270-260	-	-
8 *	0,58	4,60	12,2	0,22	-310-265	-	0,11
9 **	0,16	15±3	-	0,015	-244	-	-
Бензол							

* Нефракционированные образцы.

** $M_D \eta$; значения $[n]/[\eta]$ для фракции 1 и 8 (в бензоле) составляют $-210 \cdot 10^{-6}$ и $-220 \cdot 10^{-6}$ соответственно.

Полимеризацию МБГ проводили при 60° в растворе бензола в присутствии перекиси бензоила. Полимер осаждали в ацетоне.

В работе были исследованы два нефракционированных образца ПМБГ, различающихся по ММ. Один из них фракционировали дробным осаждением из 1%-ного раствора в бензоле ацетоном¹.

Полимер ПМБГ и его фракции растворимы в бензоле и хлороформе. Значения характеристической вязкости образца I ПМБГ, измеренные в капиллярных вискозиметрах при 21° , в разных растворителях составляли 1,2 в хлороформе, 0,24 в бензоле, 0,18 при соотношении хлороформ: ацетон = 1 : 1. Поступательную диффузию макромолекул ПМБГ в хлороформе исследовали на поляризационном диффузометре [4]. Измерения выполняли в кювете длиной $5 \cdot 10^{-2}$ м по ходу луча. Использовали малые концентрации полимера $c \approx (0,05-0,06) \cdot 10^{-3}$ кг/дл, позволяющие считать измеренные величины коэффициентов диффузии D близкими к предельным значениям D (при $c \rightarrow 0$). Опыты проводили при 26° . Инкременты показателя преломления рассчитывали по площадям под интерференционными кривыми. Среднее значение инкремента показателя преломления $dn/dc = 0,12 \cdot 10^{-3}$ м³/кг.

Дисперсия распределения по смещениям $\bar{\sigma}^2$ для диффузионных кривых рассчитывали методом площадей и максимальных ординат [4]. Зависимости $\bar{\sigma}^2$ от времени опыта t были прямолинейными. По наклонам прямых в соответствии с уравнением $\bar{\sigma}^2 = 2Dt$ рассчитывали коэффициенты диффузии D . Найденные величины D представлены в табл. 1. Скоростную седimentацию ПМБГ в хлороформе и бензоле исследовали на аналитической ультрацентрифуге марки МОМ-3170 (Венгрия) в односекторной кювете при 26° и скорости вращения ротора 35 000 об/мин. Ультрацентрифуга оснащена поляризационно-интерферометрической приставкой [5] для регистрации седиментации; двоение шата 0,055 см. Коэффициенты седиментации S рассчитывали по скорости смещения максимума симметричных седиментационных кривых [5]. Константы седиментации S_0 получали экстраполяцией экспериментальных значений S к $c=0$.

Определение ММ (табл. 1) полимеров ПМБГ и его фракций выполнено с использованием формулы Сведберга [5] по коэффициентам поступательной диффузии D и коэффициентам седиментации S_0 в хлороформе

$$M = \frac{S_0 RT}{D(1-\bar{v}\rho)},$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; \bar{v} – парциальный удельный объем, равный для ПМБГ $0,878 \cdot 10^{-3}$ м³/кг; ρ – плотность растворителя.

Для последней низкомолекулярной фракции ММ определяли по коэффициенту диффузии D и характеристической вязкости $[\eta]$ с использованием константы $A_0 = -3,4 \cdot 10^{-10}$ эрг/град·моль^{1/2} [6].

Двойное лучепреломление образцов и фракций ПМБГ измеряли на описанной ранее визуальной установке [7] в трехсантиметровом динамооптиметре с внутренним ротором. Ширина зазора между ротором и статором $\Delta R = 2,7 \cdot 10^{-4}$ м позволяла работать в используемых растворителях (хлороформ, бензол) в ламинарном потоке вплоть до градиентов скорости потока $g = 10\ 000$ с⁻¹.

На рис. 1 и 2 приведены типичные графики изменения двойного лучепреломления Δn и угла ориентации α от градиента скорости потока g ПМБГ в хлороформе.

¹ Авторы благодарят С. А. Диденко за проведение фракционирования полимера.

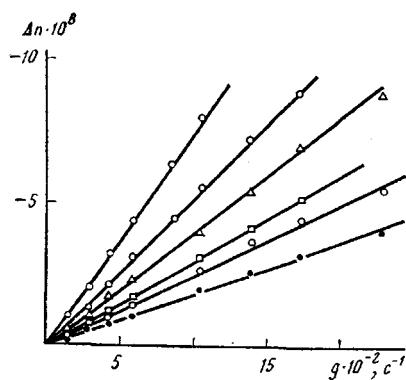


Рис. 1

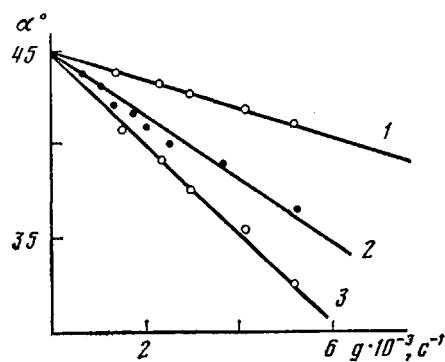


Рис. 2

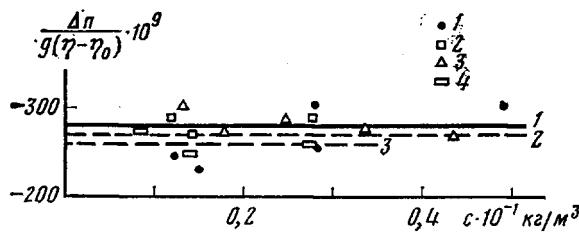


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость двойного лучепреломления Δn от градиента скорости потока g в хлороформе для фракции 4 ПМБГ ($M=0,536 \cdot 10^6$) при различных концентрациях в интервале $c=(0,63-0,02) \cdot 10^{-1}$ кг/м³

Рис. 2. Зависимость угла ориентации α от градиента скорости потока раствора полимера ПМБГ в хлороформе образца 4 при $c=0,63 \cdot 10^{-1}$ кг/м³ (1) и образца 1 при $c=0,28 \cdot 10^{-1}$ (2) и $0,44 \cdot 10^{-1}$ кг/м³ (3)

Рис. 3. Зависимость величины $\Delta n/g(\eta-\eta_0)$ от концентрации раствора для фракций ПМБГ 1 (1), 4 (2), 6 (3) и 7 (4)

Характеристические значения двойного лучепреломления в потоке $[\eta] = \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ g \rightarrow 0}} \frac{\Delta n}{gc\eta_0}$

(c – концентрация раствора, η_0 – вязкость используемого растворителя) получали экстраполяцией величины Δn на нулевой градиент скорости и нулевую концентрацию раствора (табл. 1).

На рис. 3 представлены для примера зависимости $\frac{\Delta n}{g(\eta-\eta_0)} = \frac{[\eta]}{[\eta]}$ от концентрации раствора для нескольких фракций ПМБГ.

По данным табл. 1, на рис. 4 в двойном логарифмическом масштабе выполнено построение зависимости характеристических вязкостей $[\eta]$ (прямая 1) и коэффициентов поступательной диффузии D (прямая 2) от ММ. Для низкомолекулярной фракции на графике отражены погрешности определения коэффициента D и $[\eta]$ и соответствующая погрешность в определении ММ. Приведенное построение в интервале $M=0,015 \cdot 10^6-1,2 \cdot 10^6$ позволяет получить уравнения, связывающие величины $[\eta]$ и D с ММ в хлороформе

$$[\eta] = K_\eta M^a = 0,106 M^{0,5}$$

$$D = K_D M^{-b} = 1,97 \cdot 10^{-4} M^{-0,5}$$

Величины показателей степени в этих уравнениях, равные 0,5, характерны для непротекаемых гауссовых молекулярных цепей. Для определения равновесной жесткости исследуемых макромолекул можно воспользоваться величинами предэкспоненциальных множителей K_η и K_D в приведенных выше уравнениях для зависимостей $[\eta]$ и D от M .

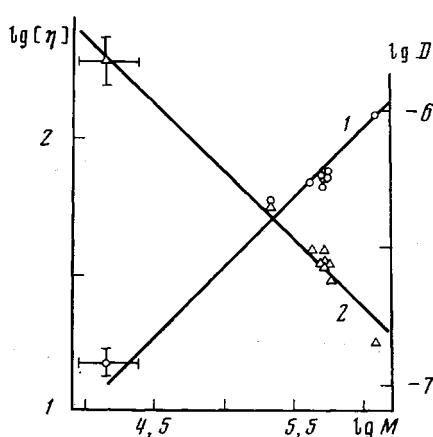


Рис. 4

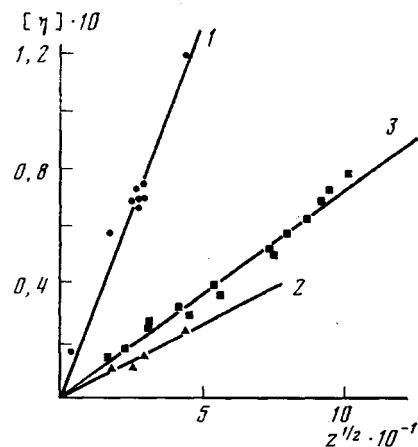


Рис. 5

Рис. 4. Логарифмическая зависимость $[\eta]$ (1) и D (2) от молекулярной массы M фракций ПМБГ в хлороформе

Рис. 5. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ фракций ПМБГ в хлороформе (1) и бензоле (2) и фракций полимера фенилметакрилового эфира цетилоксибензойной кислоты в тетрахлорметане (3) от степени полимеризации полимера $z^{1/2}$

По данным характеристической вязкости

$$K_\eta = \Phi_0 \left(\frac{\lambda A}{M_0} \right)^{1/2} = 0,106$$

величина равновесной жесткости A_η составляет

$$A_\eta = 132 \cdot 10^{-8} \text{ см},$$

при использовании теоретического значения для константы Флори $\Phi_0 = 2,87 \cdot 10^{23}$. λ — длина проекции мономерного звена на ось молекулы ($\lambda = 2,5 \cdot 10^{-8}$ см), M_0 — молекулярная масса мономерного звена ($M_0 = 642$). $A = \lambda S$, где S — число мономерных звеньев в сегменте.

Аналогично из диффузионных данных величина сегмента Куна на основании соотношения

$$K_D = \frac{kT}{P\eta_0} \left(\frac{M_0}{A\lambda} \right)^{1/2} = 1,94 \cdot 10^{-4}$$

$A_D = (145 \pm 15) \text{ \AA}$ (при использовании значения $P = 5,11$, K — константа Больцмана, T — температура).

Некоторое расхождение между величинами сегмента A_D и A_η согласуется с отличием среднего экспериментального значения гидродинамической постоянной $A_0 = 3,4 \cdot 10^{-10}$ эрг/град·моль $^{1/2}$ от теоретического значения $3,78 \cdot 10^{-10}$ эрг/град·моль $^{1/2}$.

Связь между величинами гидродинамического поперечника d и равновесной жесткости A в соответствии с гидродинамическими теориями для непротекаемых гауссовых клубков без объемных эффектов [8, 9] удовлетворяет соотношению

$$\lg \frac{A}{d} = Q,$$

где $Q = 1,43$ [8] и $1,056$ [9].

Согласно работе [9], величина гидродинамического поперечника $d = (46-50) \cdot 10^{-8}$ см. Эта величина диаметра молекулы d характерна для гребнеобразных макромолекул со столь длинными боковыми группами [2].

Равновесная жесткость молекул ПМБГ в хлороформе несколько выше, чем для ранее исследованных гребнеобразных полимеров [10-12]. Однако эта величина A коррелирует, например, с величиной сегмента Куна для молекул граffт-сополимеров [2]. Более высокое значение

ние жесткости молекул ПМБГ по сравнению с другими гребнеобразными полимерами, по-видимому, обусловлено сильным взаимодействием мезогенных боковых групп, содержащих три бензольных кольца и длинную алифатическую группу.

Эта высокая внутримолекулярная упорядоченность находит отражение также в сильном влиянии растворителя на размеры молекул ПМБГ (величину $[\eta]$) при сохранении молекулярного веса образца в разных растворителях (табл. 2). Подобное значительное влияние растворителя на размеры гребнеобразных макромолекул отмечалось ранее для полимера фенилметакрилового эфира цетилоксибензойной кислоты [10].

Другой характерной особенностью взаимодействия ПМБГ с растворителем, представленной на рис. 5, является сохранение величины показателя степени $a=0,5$ в уравнениях Марка – Куна – Хаувинка для $[\eta]$ в различных растворителях. Согласно уравнению

$$[\eta]A^{-3}M = \Phi_\infty \left(\frac{L}{A} \right)^{\frac{a}{2}} \left[1 - \sum_{i=1}^4 c_i \left(\frac{L}{A} \right)^{-i/2} \right]^{-1}$$

теории вязкости персистентных цепей [9], сохранение характера зависимости $[\eta]$ от L/A возможно лишь при постоянстве величины параметра d/A , поскольку коэффициенты c_i в области $L/A \geq 2,3$ не зависят от L/A (L – контурная длина молекулы) и являются функциями параметра d/A . На основании зависимости $[\eta]$ от M для ПМБГ в бензоле $[\eta] = -2,04 \cdot 10^{-2} M^{0,5}$ получены следующие оценки равновесной жесткости $A_n = 45 \cdot 10^{-8}$ см и величины гидродинамического поперечника цепи $d = 16 \cdot 10^{-8}$ см. Это означает, что уменьшение размеров молекул ПМБГ в бензоле связано с уменьшением равновесной жесткости молекул и пропорциональным уменьшением их гидродинамического поперечника.

Двойное лучепреломление в потоке Δn ПМБГ измеряли в хлороформе (показатель преломления растворителя $n_s = 1,44$) и в бензоле ($n_s = 1,50$).

Характер зависимости Δn от градиента скорости потока g (рис. 1) и углов ориентации α от g (рис. 2), а также стабильность растворов ПМБГ в этих растворителях во времени свидетельствуют о молекулярной дисперсности исследованных растворов.

Для всех фракций ПМБГ в хлороформе и в бензоле обнаружено отрицательное по знаку двойное лучепреломление в потоке. Отрицательный знак двойного лучепреломления означает, что длинные боковые группы имеют большую положительную анизотропию в своих собственных осях, т. е. суммарная анизотропия мономерного звена больше в перпендикулярном к оси наибольшей протяженности молекулы направлении. Это свойство, характерное для всех гребнеобразных молекул [2], проявляется и для ПМБГ. Следует учесть, что величины отношения $[n]/[\eta]$ для ПМБГ определены в растворителях, где показатель преломления полимера n_p и используемых растворителей n , не равны ($n_p \approx 1,555$), и поэтому измеряемое в хлороформе и бензоле двойное лучепреломление в потоке является суммой эффектов собственной анизотропии $[n]$ [7] и положительного эффекта макро- и микроформы [7]; оценка эффектов макро- и микроформы в хлороформе и бензоле показала, что суммарный эффект формы составляет $\sim 20\%$ от измеряемого двойного лучепреломления. С учетом этой поправки, собственное двойное лучепреломление [7] молекул ПМБГ составляет величину $[n]/[\eta] = -390 \cdot 10^{-9}$ в хлороформе и $[n]/[\eta] = -250 \cdot 10^{-9}$ в бензоле. По абсолютной величине экспериментальное значение $[n]/[\eta]$ для фракций ПМБГ в хлороформе и в бензоле сопоставимо с величинами таких жесткоцепных полимеров, как полиалкилизоцианаты [7], ароматические полиамиды [7], а также с величинами отношения $[n]/[\eta]$ полинонилбензамидстирола [13] и полимерного фенилметакрилового эфира цетилоксибензойной кислоты [10, 11].

Однако в отличие от жесткоцепных полимеров [7], приведенное двойное лучепреломление ПМБГ, исследованное в области $M = 0,2 \cdot 10^5 - 1,2 \cdot 10^6$, не зависит от M . Это свойство характерно для сравнительно гибкоцепных

Оптические характеристики некоторых гребнеобразных полимеров

Полимер	Структурная формула полимера	Растворитель	$\frac{[\eta]}{[\eta]_0} \cdot 10^3$	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{31}$	$\Delta \alpha \cdot 10^{31}$
ПМВГ	$\sim \text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\sim$ $\text{O}=\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	Хлороформ бензол	-390 -245	-4900 -3000	-100 -150
ПМ-16	$\sim \text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\sim$ $\text{O}=\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	Тетрахлорметан	-200	-2500	-100
ПЦЭМ	$\sim \text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\sim$ $\text{O}=\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	»	-35	-445	-18
ПТОЭМА	$\sim \text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\sim$ $\text{O}=\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-$	Бензол	+3	+30	1,8-0,9

полимерных молекул и коррелирует с рассмотренными выше гидродинамическими свойствами данного полимера.

Вследствие этой независимости величины $[n]/[\eta]$ от ММ среднее предельное значение оптического коэффициента сдвига $([n]/[\eta])_\infty$ может быть использовано для определения оптической анизотропии молекул ПМБГ.

В соответствии с теорией оптических свойств гауссовых макромолекул [7] оптическая анизотропия сегмента (составляющая $\frac{5}{3}$ анизотропии молекулы) $\alpha_1 - \alpha_2$ определяется формулой Куна

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

Полученную оптическую анизотропию молекул ПМБГ в хлороформе $(\alpha_1 - \alpha_2) = -4900 \cdot 10^{-31} \text{ м}^3$ и $(\alpha_1 - \alpha_2) = 3000 \cdot 10^{-31} \text{ м}^3$ в бензole можно сопоставить с величинами $\alpha_1 - \alpha_2$ макромолекул, также содержащих бензольные кольца в боковой цепи (табл. 2).

Из приведенных в табл. 2 данных видно, что в соответствии с большей величиной $[n]/[\eta]$ сегментная анизотропия молекул ПМБГ почти на порядок превосходит анизотропию молекул полицетилового эфира *n*-метакрилоилоксибензойной кислоты (ПЦЭМ) [12], близка к анизотропии полимера фенилметакрилилового эфира цетилоксибензойной кислоты (ПМ-16) [10, 11] и сопоставима с величинами $(\alpha_1 - \alpha_2)$ жесткоцепных полимеров [7].

Однако анизотропия мономерного звена $\Delta a = (\alpha_1 - \alpha_2)/s$ молекул ПМБГ, равная $-(100-150) \cdot 10^{-31} \text{ м}^3$, как и для ПМ-16, значительно превосходит соответствующие величины жесткоцепных макромолекул. Для макромолекул повышенной равновесной жесткости большие величины сегментной анизотропии обусловлены большими величинами s ($s \approx 200-500$), а для молекул ПМБГ, как и для молекул ПМ-16, — большой анизотропией мономерного звена Δa . Это вызвано для полимеров с мезогенными боковыми группами [2, 10, 11, 13] высокой упорядоченностью в расположении боковых групп. Сильное взаимодействие боковых радикалов, вызванное наличием групп, способствующих в низкомолекулярных соединениях образованию жидкокристаллической фазы [14], обеспечивает в исследуемом полимере высокий внутримолекулярный ориентационный порядок.

Сопоставление оптических характеристик ПМБГ (табл. 2) и ПМ-16 со свойствами ПЦЭМ и поли-2-тритилоксиэтилметакрилата (ПТОЭМА) [15] еще раз подтверждает этот вывод: именно гребнеобразная структура боковой группы и последовательное включение ароматических циклов вызывает увеличение взаимодействия мезогенных боковых групп и ориентационной упорядоченности всей макромолекулы в целом. Введение в боковую цепь трех бензольных колец в виде тритильного радикала (ПТОЭМА), как показывает очень малая оптическая анизотропия молекул ПТОЭМА [15], не способствует образованию высокого внутримолекулярного ориентационного порядка, хотя макромолекула ПТОЭМА в целом характеризуется такой же равновесной жесткостью (число $s=16-32$), как и приведенные в табл. 2 гребнеобразные полимеры.

Судя по величинам отношений $[n]/[\eta]$ и $(\alpha_1 - \alpha_2)$ (табл. 2), введение третьего бензольного кольца в боковую цепь гребнеобразной молекулы ПМБГ в сравнении с ПМБГ и ПМ-16 увеличивает оптическую анизотропию молекулы в целом и мономерного звена. Однако это сравнение не является строгим, поскольку величины $\alpha_1 - \alpha_2$ ПМБГ и ПМ-16 измерены не в одном растворителе.

В заключение следует отметить, что увеличение размеров молекул ПМБГ, наблюдаемое при переходе от бензола к хлороформу, сопровождается некоторым увеличением эффективной сегментной анизотропии $\alpha_1 - \alpha_2$ цепи (табл. 2).

ЛИТЕРАТУРА

1. Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 1, с. 132.
2. Жидкокристаллический порядок в полимерах / Пер. с англ. под ред. Цветкова В. Н. М.: Мир, 1981, гл. 2.
3. Батурин А. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1973. 117 с.
4. Цветков В. Н. Ж. эксперим. и теор. физики, 1951, т. 21, № 6, с. 701.
5. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, гл. 6, с. 421.
6. Цветков В. Н., Кленин С. И. Докл. АН СССР, 1952, т. 28, № 1, с. 49.
7. Tsvetkov V. N., Andreeva L. N. Advances in Polymer Sci., 1981, v. 39, p. 35.
8. Hearst J. E., Stockmayer W. H. J. Chem. Phys., 1962, v. 37, № 6, p. 1425.
9. Yamakawa H., Fujii M. Macromolecules, 1973, v. 6, № 3, p. 407.
10. Цветков В. Н., Штеникова И. Н., Рюмцев Е. И., Колбина Г. Ф., Константинов И. И., Америк Ю. Б., Кренцель Б. А. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 10, с. 2528.
11. Цветков В. Н., Штеникова И. Н., Рюмцев Е. И., Колбина Г. Ф., Корнеева Е. В., Кренцель Б. А., Америк Ю. Б., Константинов И. И. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 9, с. 2158.
12. Цветков В. Н., Штеникова И. Н., Рюмцев Е. И., Погодина Н. В., Колбина Г. Ф., Корнеева Е. В., Лавренко П. Н., Окатова О. В., Америк Ю. Б., Батурина А. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2016.
13. Рюмцев Е. И., Штеникова И. Н., Погодина Н. В., Колбина Г. Ф., Константинов И. И., Америк Ю. Б. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 2, с. 439.
14. Gray G. W. Molecular Structure and Properties of Liquid Crystals.—L: Acad. Press, 1962. 314 р.
15. Лавренко П. Н., Павлов Г. М., Огоупалова Я., Корнеева Е. В., Погоцкий А. Е. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 7, с. 1522.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
29.VI.1983

OPTICAL ANISOTROPY AND RIGIDITY OF MOLECULES OF COMB-LIKE POLYMER WITH MESOGENIC SIDE GROUPS

Tsvetkov V. N., Shtennikova I. N., Kolbina G. F., Bushin S. V.,
Mashoshin A. I., Lavrenko P. N., Baturin A. A., Amerik Yu. B.

Summary

The new comb-like polymer with mesogenic side groups — poly-(*p*-methacryloyl-*n*-benzoate hexadecylbenzoate) of hydroquinone has been synthesized. Flow birefringence [n], intrinsic viscosities [η] and MM of samples and fractions of this polymer were studied. Optical anisotropy in chloroform ($\alpha_1 - \alpha_2 = -4900 \cdot 10^{-31} \text{ m}^3$) and in benzene ($\alpha_1 - \alpha_2 = -3000 \cdot 10^{-31} \text{ m}^3$) was found. From hydrodynamic data the equilibrium rigidity of polymer molecules was evaluated: the value of the Kuhn segment (A) in chloroform was found to be $140 \pm 8 \text{ \AA}$. The macromolecules of this polymer were shown to have the high intramolecular orientation-axial order due to the interaction of long side chains containing mesogenic groups.