

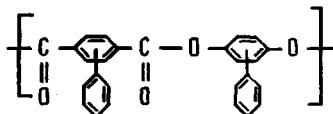
УДК 541.64:535.5

© 1991 г. В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, А. П. Филиппов,
Е. В. Беляева, А. Ю. Билибин, А. С. Степанова

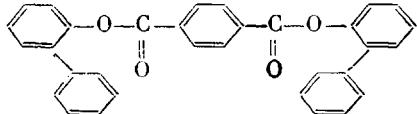
**ДИНАМООПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ДИФЕНИЛЗАМЕЩЕННОГО
ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА В ПОЛЯРНОМ
И НЕПОЛЯРНОМ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

Исследовано ДЛП в потоке и в электрическом поле в растворах ряда фракций *пара*-ароматического полизэфира с использованием в качестве растворителей диоксана и дихлоруксусной кислоты. При переходе от неполярного (диоксан) растворителя к полярному оптические и гидродинамические свойства молекуллярной цепи не меняются, тогда как электрооптические характеристики претерпевают резкие изменения. Гидродинамические и динамооптические характеристики исследуемого полизэфира в диоксане соответствуют свойствам типичного жесткоцепного полимера, тогда как электрооптические типичны для гибкоцепного. Столь уникальное сочетание указанных свойств объясняется спецификой дипольной структуры мономерного звена и значительным различием продольно- и поперечно-дипольной жесткости полимерной цепи исследуемого полизэфира.

В ряде ранее опубликованных работ [1–5] изложены результаты исследований динамооптических (эффект Максвелла) и электрооптических (эффект Керра) свойств разбавленных растворов ароматических полизэфиров различной структуры. В качестве растворителей в указанных исследованиях были использованы полярные жидкости — трифтторуксусная [1, 2] и дихлоруксусная кислоты (ДХУК) [2–5]. В настоящей работе представлены результаты исследований динамооптических и электрооптических свойств разбавленных растворов дифенилзамещенного *пара*-ароматического полизэфира (ПАПЭ), повторяющееся звено которого



содержит фенильный заместитель при каждом фениленовом цикле основной цепи, а также низкомолекулярного соединения — «мономера» — моделирующего фрагмент полимерной цепи



Наличие двух фенильных заместителей в повторяющемся звене цепи этого полимера существенно улучшает его растворимость и дает возможность проводить исследования его растворов не только в полярных кислотах, но и в неполярном диоксане.

Проведенное ранее [6] изучение гидродинамических свойств (седиментация, диффузия, вязкость) двузамещенного ПАПЭ в ДХУК и диоксане показало, что при переходе от полярного растворителя к неполяр-

**Динамооптические и электрооптические характеристики молекул
ПАПЭ в диоксане и ДХУК**

Фракция, №	$M \cdot 10^{-3}$	$[\eta] \cdot 10^{-2}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$[\eta]/[\eta]_0$, $\text{r}^{-1} \cdot \text{см} \cdot \text{с}^2$	$K \cdot 10^{10}$, $\text{см}^5/\text{г} \cdot (300 \text{ В})^{-2}$	$[\eta] \cdot 10^{-2}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$[\eta]/[\eta]_0$, $\text{r}^{-1} \cdot \text{см} \cdot \text{с}^2$	$K \cdot 10^{10}$, $\text{см}^5/\text{г} \cdot (300 \text{ В})^{-2}$	$\tau \cdot 10^6$, с	F
1	86	6,8	120	-0,27	6,45	110	76	68	$0,4 \pm 0,1$
2	50	6,1	104	-	5,0	123	-	-	-
3	53	6,1	116	-	5,0	117	-	-	-
4	53	5,8	106	-0,14	6,0	120	61	42	$0,3 \pm 0,1$
5	49	4,0	98	-0,18	4,0	120	70	27	$0,3 \pm 0,1$
7	31	3,15	97	-0,08	3,15	95	44	17	$0,4 \pm 0,1$
8	24	3,0	95	-	2,5	98	-	-	-
9	18	2,1	131	-0,13	2,5	93	27	-	-
10	18	2,1	95	-0,11	2,1	121	24	4	$0,4 \pm 0,1$
11	16	1,6	117	-	1,3	132	-	-	-
13	15	1,5	94	-0,22	1,7	86	16	3	$0,4 \pm 0,1$
14	14	1,45	97	-0,13	1,7	106	20	3	$0,4 \pm 0,1$
15	9,9	1,1	80	-0,10	1,2	90	5,4	-	-
16	9,2	0,95	95	-0,18	0,95	92	11,7	-	-
17	5,8	0,65	74	-0,25	0,65	78	-4,5	-	-
18	5,4	0,45	96	-0,18	-	-	-	-	-
19	2,9	0,25	49	-0,17	0,3	43,2	-3,8	-	-
«Мономер»	0,470	-	-	-0,18	0,046	2,0	-1,22	-	-

ному гидродинамическим свойствам молекулярной цепи остаются практически неизменными. Длина статистического сегмента Куна, являющегося характеристикой равновесной жесткости полимерной цепи, в обоих растворителях одинакова и близка к 260 Å.

Для исследования ДЛП в потоке и в электрическом поле (ЭДЛ) в разбавленных растворах в настоящей работе использовали те же образцы и фракции, что и в работе [6], и те же растворители — ДХУК и диоксан. Параметры растворителей (вязкость, плотность, показатели преломления, значения инкрементов показателя преломления) приведены в работе [6]. ММ и характеристические вязкости исследуемых образцов в ДХУК и диоксане представлены в таблице.

Измерения ДЛП в потоке выполняли на установке с визуальной регистрацией эффекта [7] в титановом динамооптиметре с внутренним ротором. Высота ротора по ходу луча 4 см, ширина зазора 0,035 см. Использовали эллиптический компенсатор с разностью хода 0,038 длины волны зеленой ртутной линии.

ЭДЛ растворов фракций ПАПЭ и «мономера» изучали в импульсном поле постоянного направления компенсационным методом [8] с использованием слюдяного компенсатора с разностью хода 0,01 λ_c ($\lambda_c = 632,8$ нм — длина волны Не—Не-лазера, который служил источником света) и модуляции эллиптичности поляризованного света на частоте 1,5 МГц. Прямоугольные электрические импульсы амплитудой до 1500 В и длительностью 1 мс подавались на ячейку Керра с титановыми электродами длиной 3 см и зазором между ними 0,03 см.

Для растворов ПАПЭ как в диоксане, так и в ДХУК избыточное ДЛП в потоке Δn велико, положительно по знаку и пропорционально градиенту скорости g (рис. 1). В пределах погрешности величины оптического коэффициента сдвига $\frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)}$ (η и η_0 — вязкости раствора и ра-

створителя соответственно) для каждого из образцов остаются неизменными с изменением концентрации с (рис. 2). Для некоторых высокомолекулярных фракций были измерены углы гашения α. На рис. 1 в качестве иллюстрации приведены результаты непосредственных измерений величин Δn и α в зависимости от градиента скорости g для одной из фракций в ДХУК и диоксане. Характер зависимости α от g свидетельствует о том, что в ДХУК и в диоксане растворы являются молекулярно дисперсными.

Величины приведенного ДЛП $[\eta]/[\eta]$ получены экстраполяцией величин $\Delta n/\Delta t$ к $g=0$ и $c=0$ (рис. 2). Полученные значения $[\eta]/[\eta]$ представлены в таблице.

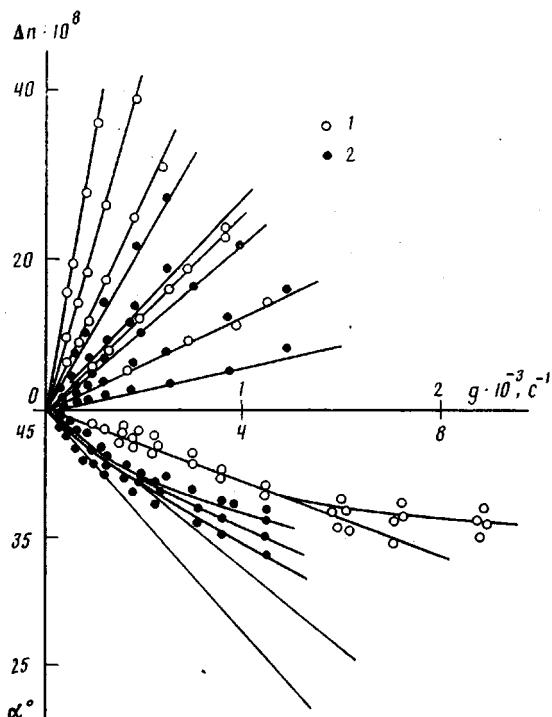


Рис. 1. Зависимость величины ДЛП Δn и угла гашения α от градиента скорости g для фракции 3 в интервале концентраций $(0,26-0,049) \cdot 10^{-2}$ г/см³ в диоксане (1) и в интервале $(0,16-0,022) \cdot 10^{-2}$ г/см³ в ДХУК (2)

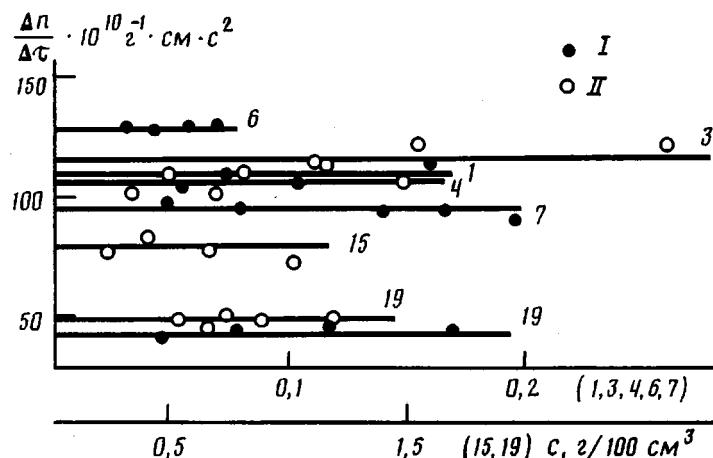


Рис. 2. Зависимость оптического коэффициента сдвига $\Delta n/\Delta\tau$ от концентрации c для растворов некоторых фракций ПАПЭ в диоксане (1) и ДХУК (2). Цифры у прямых соответствуют номерам фракций в таблице

ЭДЛ Δn всех растворов ПАПЭ и низкомолекулярного эфира в диоксане (рис. 3) и ДХУК изменяется пропорционально квадрату напряженности электрического поля E^2 . Для растворов большой концентрации ЭДЛ отрицательно и противоположно по знаку эффекта Керра чистого диоксана. По наклонам прямых рис. 3 определены удельные постоянные Керра растворенного полимера $K_c = \frac{\Delta n - \Delta n_0}{cE^2}$, где Δn_0 — ЭДЛ растворителя.

Постоянные Керра диоксана $\Delta n_0/E^2 = 0,4 \cdot 10^{-12}$ (см/300 В)² и ДХУК $\Delta n_0/E^2 = -1,85 \cdot 10^{-12}$ (см/300 В)². Отсутствие заметных концентрационных

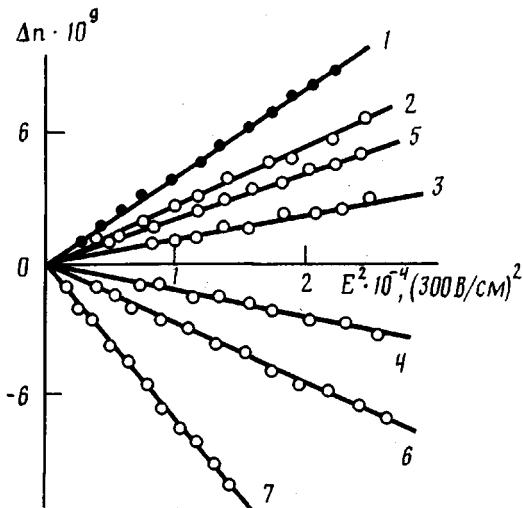


Рис. 3. Зависимость ЭДЛ Δn от квадрата напряженности электрического поля E^2 для чистого диоксана (1), для растворов в диоксане фракции 18 ПАПЭ при концентрациях $c \cdot 10^2 \text{ г/см}^3 = 0,81$ (2); 1,33 (3) и 2,73 (4), а также низкомолекулярного соединения при $c \cdot 10^2 \text{ г/см}^3 = 1,06$ (5), 3,31 (6) и 5,51 (7)

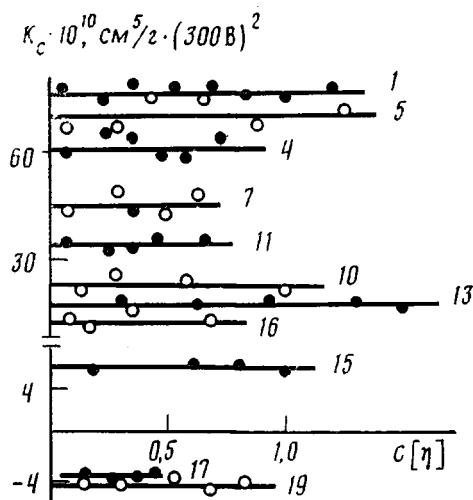


Рис. 4. Зависимость постоянной K_c от эффективной концентрации $c[\eta]$ растворов ПАПЭ в ДХУК. Цифры около прямых соответствуют номерам фракций в таблице

зависимостей K_c (рис. 4) позволяет определить постоянные Керра $K = \lim K_c$ как среднее из всех значений K_c для каждого образца. Значение K исследованных образцов и фракций ПАПЭ и «мономера» в обоих растворителях представлены в таблице.

На рис. 5 показана зависимость величины приведенного ДЛП $[n]/[\eta]$ от ММ M_{SD} в ДХУК и диоксане. Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод о том, что систематического различия между величинами $[n]/[\eta]$ в ДХУК и диоксане для образцов одной и той же ММ не наблюдается (величины инкрементов показателей преломления в ДХУК и диоксане соответственно равны 0,18 и 0,21).

Изучение зависимости ДЛП от ММ для жесткоцепных полимеров является одним из независимых методов определения равновесной жесткости молекулярной цепи.

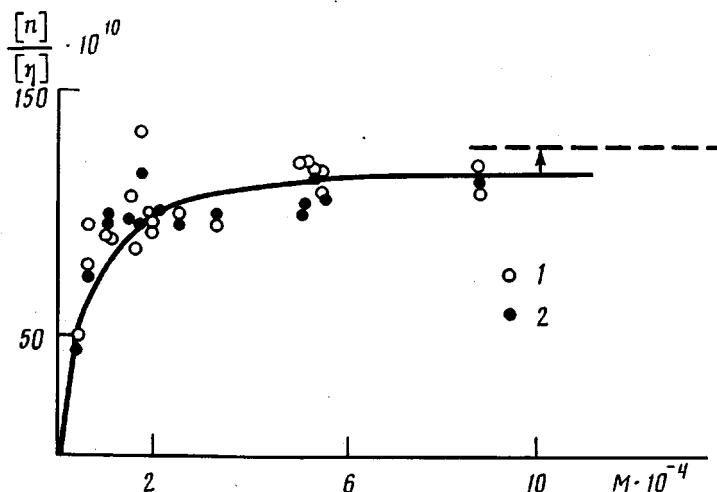


Рис. 5. Зависимость величины $[n]/[\eta]$ от молекулярной массы ПАПЭ в диоксане (1) и ДХУК (2). Кривая — теоретическая зависимость при длине сегмента Куна $A=200 \cdot 10^{-8}$ см и анизотропии единицы длины цепи $\beta=8,1 \cdot 10^{-17}$ см 2

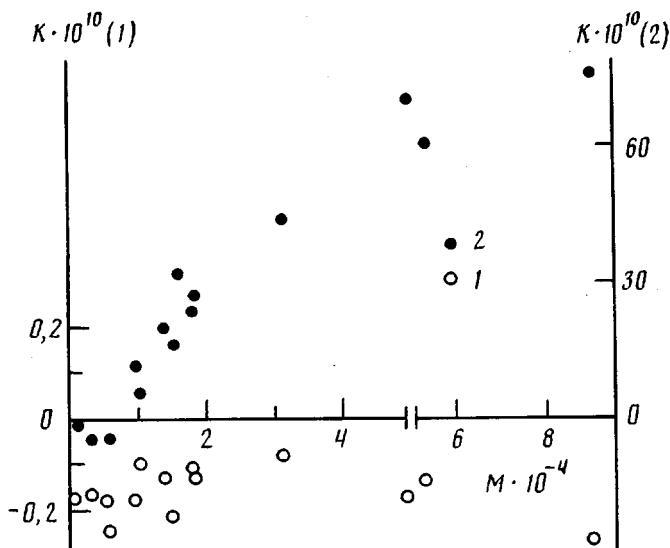


Рис. 6. Зависимость постоянной Керра K (см 5 /г·(300 В) 2) от ММ для ПАПЭ в диоксане (1) и в ДХУК (2)

Для этого следует экспериментальные точки $[n]/[\eta]=f(M)$ сопоставить с теоретической зависимостью [7]

$$\frac{[n]/[\eta]}{([n]/[\eta])_\infty} = \varphi(x), \quad (1)$$

где $x=2L/A$ (L — длина молекулярной цепи); $\varphi(x)=\frac{x}{x+2}$; $\left(\frac{[n]}{[\eta]}\right)_\infty = \frac{4\pi}{45kT} \frac{(n^2+2)^2}{n} \beta A$ — асимптотический предел величины $[n]/[\eta]$ при $x \rightarrow \infty$.

Экспериментальные точки соответствуют теоретической зависимости (1) при длине сегмента Куна $A=200$ Å и анизотропии на единицу длины цепи $\beta=8,1 \cdot 10^{-17}$ см 2 . Это значение β близко к величине β , полученной ранее для однозамещенного ПАПЭ [4]. Несмотря на большой разброс точек,

найденное значение A близко к результатам оценки параметра равновесной жесткости из гидродинамических исследований (260 Å).

Следует отметить, что значение A , полученное как из гидродинамических, так и из динамооптических исследований, в 1,5 раза меньше, чем для исследованного ранее однозамещенного ПАПЭ, отличающегося худшей растворимостью и более высокой температурой плавления по сравнению с двузамещенным ПАПЭ.

На рис. 6 постоянные Керра ПАПЭ, полученные в диоксане, представлены в зависимости от ММ. Они отрицательны, т. е. противоположны по знаку оптическому коэффициенту сдвига $\Delta n/\Delta \tau$, и не обнаруживают систематического изменения при увеличении ММ от $2,9 \cdot 10^3$ до $8,6 \cdot 10^4$. Среднее значение $K = -(0,16 \pm 0,04) \cdot 10^{-10} \text{ см}^5 \cdot \text{г}^{-1}$ (300 В) $^{-2}$, около которого колеблется постоянная Керра ПАПЭ в растворах в диоксане, совпадает по знаку и практически по величине с постоянной Керра низкомолекулярного эфира. Эти экспериментальные факты свидетельствуют о том, что макромолекулы ПАПЭ, растворенного в неполярном диоксане, ориентируются в электрическом поле по механизму мелкомасштабного движения, связанного с вращением не всей макромолекулы как целого, но отдельных полярных групп полимерной цепи, т. е. ведут себя как молекулярные цепи типичных гибкоцепных полимеров.

Такое поведение представляется уникальным, поскольку большая гибкость молекул ПАПЭ, проявляющаяся в их электрооптических свойствах, сочетается с их значительной равновесной жесткостью согласно представленным выше данным гидродинамических и динамооптических исследований.

Причину столь необычных свойств можно понять, если учесть специфику дипольной структуры повторяющегося звена цепи этого полимера.

Из представленной выше структурной формулы мономера, моделирующего дипольные свойства повторяющегося звена полимерной цепи, видно, что входящие в него полярные связи C=O и C—O могут создать значительный дипольный момент $\mu_{\text{од}}$ в направлении, нормальном к *пара*-ароматическим связям полимерной цепи, тогда как суммарная продольная составляющая (параллельная *пара*-ароматическим связям) $\mu_{\text{од}}$ диполей этих полярных связей должна быть близка к нулю. Максимальное возможное значение $\mu_{\text{од}}$ можно оценить из следующих соображений.

Как известно, согласно теории эффекта Керра в растворах жесткоцепных полимеров [7], ЭДЛ, наблюдаемое в области высоких ММ, связано с крупномасштабным движением макромолекулы и определяется ее суммарным диполем, образованным за счет сложения продольных составляющих $\mu_{\text{од}}$ мономерных диполей полимерной цепи. Соответствующая этому постоянная Керра K_∞ совпадает по знаку с ДЛП в том же растворе и связана с оптическим коэффициентом сдвига $([n]/[\eta])_\infty$ соотношением [9]

$$S\mu_{\text{од}}^2/M_0 = 6kT K_\infty / (PQ)^2 N_A ([n]/[\eta])_\infty, \quad (2)$$

где M_0 — ММ повторяющегося звена цепи, S — количество этих звеньев в сегменте Куна. $S=A/\lambda$ (λ — длина повторяющегося звена цепи). Множитель внутреннего поля PQ определяется выражением

$$PQ = \epsilon (n^2 + 2) / (2\epsilon + n^2) \quad (3)$$

Здесь n и ϵ — показатель преломления и диэлектрическая проницаемость растворителя.

В рассматриваемом случае растворов ПАПЭ в диоксане, в соответствии с экспериментальными данными таблицы и рис. 6, можно утверждать, что связанное с крупномасштабным движением цепи максимальное положительное значение K_∞ для данного полимера меньше, чем $0,16 \times 10^{-10} \text{ см}^5 \cdot \text{г}^{-1}$ (300 В) $^{-2}$. Подставляя эту величину в формулу (2), а также значения $([n]/[\eta])_\infty = 130 \cdot 10^{-10} \text{ г}^{-1} \cdot \text{см} \cdot \text{с}^2$, $M_0 = 392$, $A = 200 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, $\lambda = 12,6 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, $n = 1,42$, $\epsilon = 2,3$, получим для возможного значения $\mu_{\text{од}}$ величину, меньшую 0,08 Д. Практически это значит, что для ПАПЭ $\mu_{\text{од}} = 0$ и диполь мономерного звена μ_0 нормален к направлению *пара*-аро-

матических связей цепи в соответствии со структурной формулой мономера.

Что касается величины μ_0 , она может быть определена из экспериментального значения K для мономера в диоксане с использованием выражения (4), справедливого для молекулы с осью оптической симметрии и диполем μ_0 , нормальным к этой оси

$$K = -(PQ)^2 \frac{\pi N_A}{135} \frac{(n^2+2)^2}{nM} \beta \lambda \left(\frac{\mu_0}{kT} \right)^2 \quad (4)$$

Подставляя сюда значения $K = -0,18 \cdot 10^{-10}$ см⁵·г⁻¹ (300 В)⁻², $\lambda = 15,4 \times 10^{-8}$ см, $M_0 = 470$, $\beta = 8,1 \cdot 10^{-17}$ см² и значения n и PQ для диоксана, получим $\mu_0 = 1,94$ Д. Это значение разумно коррелирует с величинами dipольных моментов молекул низкомолекулярных фенилбензоатов [10].

Таким образом, величина и отрицательный знак ЭДЛ растворов ПАПЭ в диоксане определяются ориентацией в электрическом поле диполей μ_0 , нормальных к *пара*-ароматическим связям. Как известно, для молекул *пара*-ароматических полиэфиров характерна конформация «коленчатого вала» [7], которая, обеспечивая высокую равновесную («геометрическую») жесткость молекулы, способствует значительной свободе вращения полярных групп вокруг *пара*-ароматических связей, увеличивая этим «поперечно-дипольную» гибкость полимерной цепи [11]. Наличие таких вращений приводит к практически взаимно независимой ориентации мономерных диполей μ_0 в электрическом поле, приближая электрооптические свойства ПАПЭ в диоксане к свойствам гибкоцепных полимеров.

При замене неполярного диоксана полярным растворителем (ДХУК) электрооптические свойства растворов ПАПЭ претерпевают резкие качественные и количественные изменения.

Для «мономера» и низкомолекулярных образцов в ДХУК постоянные Керра по-прежнему отрицательны, однако по абсолютной величине на порядок выше, чем в диоксане.

При дальнейшем увеличении ММ (рис. 6) наблюдается резкая зависимость ЭДЛ от ММ, вследствие которой постоянная Керра меняет знак и в области больших ММ приближается к положительному предельному значению, на 2–3 порядка превосходящему отрицательное значение K , полученное для тех же образцов ПАПЭ в неполярном диоксане. Такая зависимость K от M характерна и для других ПАПЭ [1–5], растворенных в ДХУК. Она может быть интерпретирована (учитывая совпадение знаков ЭДЛ и ДЛП) как показатель крупномасштабного характера молекулярного движения, ответственного за наблюдаемое ЭДЛ.

Более прямые сведения о динамике молекулярного движения, связанного с электрооптическими явлениями в растворах ПАПЭ в ДХУК, были получены по данным исследования неустановившегося эффекта Керра в прямоугольно импульсном поле. Время τ свободной релаксации определяли по площади под кривой спада ЭДЛ во времени. Полученные значения τ представлены в таблице. Они сопоставлены в ММ и характеристическими вязкостями [η] исследуемых образцов с использованием известного [7] соотношения

$$\tau = M[\eta] \eta_0 / 6FRT, \quad (5)$$

позволяющего вычислить коэффициент F по экспериментальным значениям τ , ММ и [η]. Полученные значения F (которые также представлены в таблице) близки к величинам, характерным для кинетически жестких цепных молекул и свидетельствуют о крупномасштабном вращательном движении макромолекул ПАПЭ в ДХУК в процессе свободной релаксации ЭДЛ.

Однако, как уже упоминалось выше, крупномасштабная ориентация длинной цепной молекулы в электрическом поле возможна лишь при наличии у нее жесткого дипольного момента, который может быть образован сложением продольных составляющих диполей ее мономерных звеньев. Но как было показано, продольная составляющая диполя мономерного

звена молекулы ПАПЭ равна нулю и потому для объяснения электрооптических свойств растворов ПАПЭ в ДХУК необходимы дополнительные предположения. В качестве таковых может быть использована гипотеза [9, 12, 12] об ориентационной корреляции между полярными молекулами растворителя и дипольными связями полимерной цепи. Такая корреляция может приводить к значительным эффективным величинам продольных составляющих мономерных диполей полимерной цепи в полярном растворителе и обеспечивать большое ЭДЛ, совпадающее по знаку с ДЛП того же раствора.

В рассматриваемом случае раствора ПАПЭ в ДХУК, используя уравнение (2) и подставляя в него экспериментальные значения $K_{\infty}=80 \times 10^{-10} \text{ г}^{-1} \cdot \text{см}^5$ (300 В) $^{-2}$ и $([n]/[\eta])_{\infty}=130 \cdot 10^{-10} \text{ г}^{-1} \cdot \text{см} \cdot \text{с}^2$, измеренные в ДХУК ($n=1,47$; $\epsilon=8,2$), для эффективной продольной составляющей мономерного диполя получаем $(\mu_{0\parallel})=1,4 \text{ \AA}$, хотя для ПАПЭ, растворенного в диоксане, $\mu_{0\parallel}=0$.

Авторы благодарят И. П. Коломийца и А. В. Лёзова за предоставление аппаратуры и помощь при измерениях ЭДЛ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цветков В. Н., Коломиец И. П., Лезов А. В., Андреева Л. Н., Билибин А. Ю., Скороходов С. С. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 1. С. 147.
2. Tsvetkov V. N., Andreeva L. N., Filippov A. P. // Europ. Polymer J. 1988. V. 24. № 6. P. 565.
3. Цветков В. Н., Коломиец И. П., Лезов А. В., Андреева Л. Н., Билибин А. Ю., Скороходов С. С. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 294. № 4. С. 850.
4. Цветков В. Н., Коломиец И. П., Лезов А. В., Филиппов А. П., Билибин А. Ю., Скороходов С. С. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. № 5. С. 1167.
5. Цветков В. Н., Коломиец И. П., Лезов А. В., Филиппов А. П. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 307. № 4. С. 916.
6. Бушин С. В., Смирнов К. П., Андреева Л. Н., Беляева Е. В., Билибин А. Ю., Скороходов С. С., Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 1082.
7. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л., 1986. 380 с.
8. Цветков В. Н., Коломиец И. П., Лезов А. В., Степченков А. С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1327.
9. Цветков В. Н., Марченко Г. Н., Лезов А. В., Цветков Н. В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 11.
10. Рюмцев Е. И., Рогинян Т. А., Ковшик А. П., Агафонов М. А. // Оптика и спектроскопия. 1985. Т. 59. № 1. С. 131.
11. Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 995.
12. Лезов А. В., Цветков Н. В., Трусов А. А., Цветков В. Н. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 308. № 1. С. 113.
13. Лезов А. В., Цветков Н. В., Трусов А. А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 9. С. 1887.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
02.04.90

V. N. Tsvetkov, L. N. Andreeva, A. P. Filippov,
Ye. V. Belyaeva, A. Yu. Bilibin, A. R. Stepanova

DYNAMOOPTICAL AND ELECTROOPTICAL PROPERTIES OF SOLUTIONS OF DIPHENYL-SUBSTITUTED POLY-*para*-PHENYLENE TEREPHTHALATE IN POLAR AND NONPOLAR SOLVENTS

Summary

Flow and electrical birefringence of some fractions of *para*-aromatic polyester in dioxane and dichloracetic acid solvents has been studied. The transition from nonpolar (dioxane) solvent to polar one does not result in the change of optical and hydrodynamic properties of the molecular chain, while electrooptical characteristics are sharply changed. Hydrodynamic and dynamooptical characteristics of polyester under study in dioxane correspond to properties of typical rigid polymer, while its electrooptical characteristics are typical for the flexible polymer. Such unusual combination of properties is explained by the dipole structure of the monomer unit and essential difference in longitudinal and lateral dipole rigidity of the polymer chain of polyester under study.