

УДК 541.64:539.199.532.1

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КОНФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАКРОМОЛЕКУЛ С ЛАТЕРАЛЬНЫМИ МЕЗОГЕННЫМИ БОКОВЫМИ ГРУППАМИ

© 1993 г. П. Н. Лавренко*, Х. Финкельмани**, О. В. Окатова*,
Е. В. Корнеева*, Е. Штибал-Фишер**

* Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

** Институт макромолекулярной химии Университета Фрайбурга
Фрайбург, Федеративная Республика Германия

Поступила в редакцию 08.02.93 г.

В разбавленных растворах исследованы гидродинамические свойства гребнеобразного полимера с мезогенными группами, присоединенными к основной цепи средней точкой мезогена через алифатический спейсер, содержащий $(\text{CH}_2)_{11}$. В диапазоне ММ от 5.7×10^5 до 3.02×10^6 в термодинамически хорошем растворителе бензоле коэффициенты седиментации, диффузии и характеристическая вязкость связаны с ММ соотношениями $s_0 = 6.8 \times 10^{-15} M^{0.40}$ с, $D_A = 8.0 \times 10^5 M^{-0.60} \text{ см}^2/\text{с}$ и $[\eta] = 1.25 \times 10^{-3} M^{0.77} \text{ см}^3/\text{г}$. Невозмущенные размеры макромолекулы характеризуются длиной сегмента Куна $A = 70 \pm 10 \text{ \AA}$ и высокой степенью заторможенности вращения вокруг валентных связей основной цепи $\sigma = 4.2$. Обсуждаются объемные эффекты в бензольных растворах полимера.

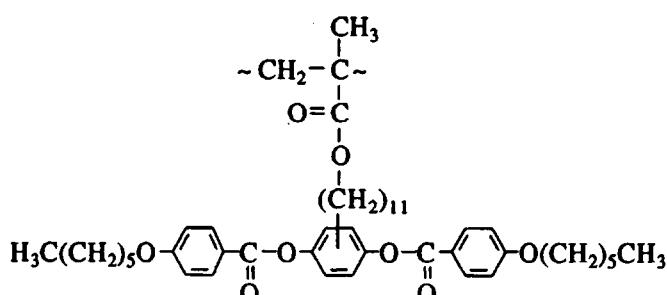
ВВЕДЕНИЕ

Макромолекулы с мезогенными боковыми группами относятся к уникальным полимерам, образующим термотропные жидкые кристаллы с двуосной нематической фазой [1]. Можно ожидать, что на свойства такого полимера в ЖК-состоянии существенное влияние оказывают структура мезогенного звена, гибкость основной цепи, а также длина и структура гибкого спейсера (цепного участка между мезогенной группой и основной цепью), как это имеет место у гребнеобразных ЖК-полимеров, в молекулах которых жесткая мезогенная группа присоединена к основной цепи непосредственно или через спейсер своим концом [2]. Изучение влияния способа присоединения мезогена к основной цепи макромолекулы явилось целью немногочисленных пока что работ, проведенных с концентрированными растворами [3], и выполненного ниже исследования свойств изолированных макромолекул таких полимеров.

Введение в структуру макромолекулы боковых заместителей приводит, как известно, к возрастанию термодинамической жесткости макромолекулы из-за затруднения вращения вокруг связей основной цепи, вызванного прежде всего причинами стерического характера. Скелетная жесткость гребнеобразной макромолекулы растет с удлинением боковых цепей [4, 5] и, например, для полиалкилакрилатов и полиалкилметакрилатов, содержащих в алкильной части боковой цепи до 16 - 18 углеродных атомов, в 2 - 3 раза превосходит равновесную жесткость молекул ти-

личных гибкоцепных полимеров. Сегмент Куна для них достигает значений $A = 50 - 70 \text{ \AA}$. Эффект усиливается, если к стерическим взаимодействиям боковых групп добавляются специфические взаимодействия, свойственные мезогенным группам. На такого типа взаимодействия существенно влияет удаленность от основной цепи и способ присоединения мезогенного звена.

С целью выяснения последнего вопроса в настоящей работе исследован регулярный полимер, к боковой цепи которого симметричный трехъядерный мезоген присоединен своей средней точкой:



ПМА

Такой поперечный способ присоединения мезогена принципиально отличает структуру ПМА от исследованных ранее гребнеобразных ЖК-полимеров, в молекулах которых мезогенная группа присоединена к основной цепи непосредственно или через спейсер своим концом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы ПМА получали описанным ранее методом [1]. Согласно данным ГПХ (выполненной в толуоле при калибровке ПС-стандартами), образцы ПМА характеризовались значительной полидисперсностью, параметры которой приведены в табл. 1.

Растворителем при изучении гидродинамических свойств служил бензол марки "УФ" с плотностью $\rho_0 = 0.8724 \text{ г/см}^3$, вязкостью $\eta_0 = 0.583 \times 10^{-2} \text{ г/(см с)}$ и показателем преломления $n_D = 1.5011$ при 26°C .

Вязкость растворов измеряли на капиллярном вискозиметре Оствальда со средним градиентом скорости 100 с^{-1} в условиях, когда допустимо пренебречь градиентной зависимостью вязкости. Значение характеристической вязкости $[\eta]$ определено как $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \dot{\eta}_{up}/c$ в соответствии с уравнением Хаггинса $\dot{\eta}_{up}/c = [\eta] + [\eta]^2 k_x c$. Среднее по образцам значение константы Хаггинса было получено равным $k_x = 0.40 \pm 0.07$.

Скоростная седиментация ПМА в бензole при 26°C исследована с помощью аналитической

Таблица 1. Характеристики ММР образцов ПМА по данным ГПХ

Образец	$M_w \times 10^{-6}$	M_w/M_n	M_z/M_w
IV	1.19; 6.8*	2.73; 3.8*	2.28; 2.1*
III	1.257	0.68	0.49
I	3.22	5.77	4.51
II	2.02	3.52	3.01

* По данным скоростной седиментации.

ультрацентрифуги МОМ-3180 (Венгрия) в односекторной ячейке при скорости вращения ротора $n = 40 \times 10^3 \text{ об/мин}$. Скорость вращения ротора поддерживалась с точностью не ниже 0.2%. Колебания температуры не превышали $\pm 0.05^\circ\text{C}$. Ультрацентрифуга оснащена высокочувствительной поляризационно-интерферометрической системой регистрации [6] при двоении шпиков 0.020 см. Коэффициент седиментации S определяли по смещению во времени центра тяжести (первого момента) седиментационной кривой. Значения S экстраполировали к нулевой концентрации. По расплыванию седиментационной кривой во вре-

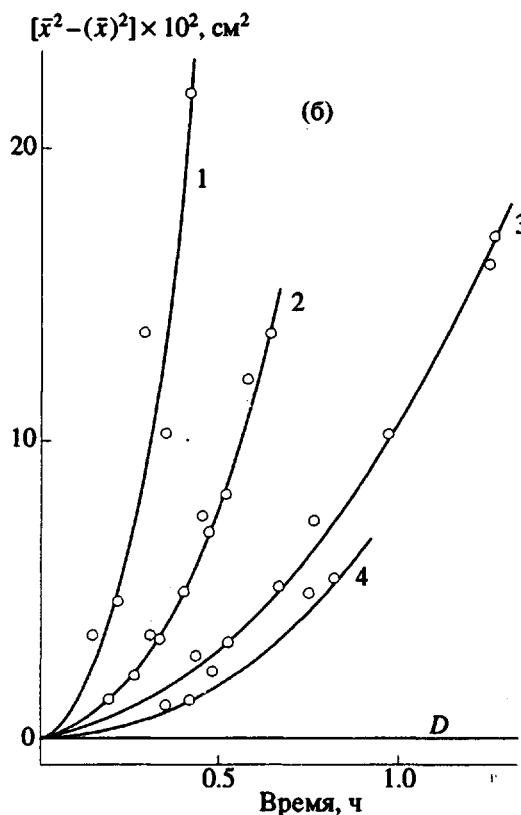
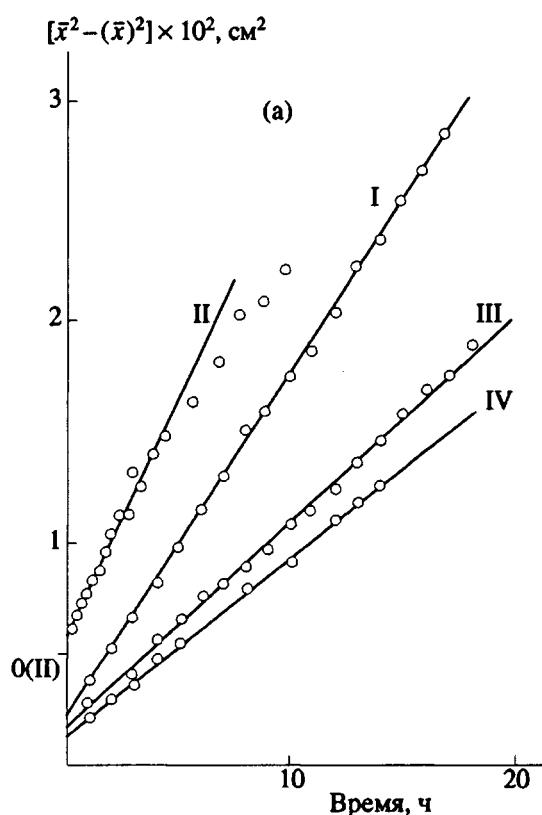


Рис. 1. Зависимость от времени второго центрального момента распределения смещений макромолекул в области диффузионной (а) и седиментационной (б) границ в растворе ПМА в бензоле для образцов I - IV (а) и для образца IV при концентрации $c = 0.28$ (1); 0.40 (2); 0.55 (3) и 0.76 г/см^3 (4); прямая D – диффузионное расплывание $[\bar{x}^2 - (\bar{x})^2] = 2Dt$.

Таблица 2. Гидродинамические характеристики ПМА в бензole при 26°C

Образец №	$[\eta] \times 10^{-2}$, см ³ /г	$s_0 \times 10^{13}$, с	k_s , см ³ /г	$D_A \times 10^7$, см ² /с	dn/dc , см ³ /г	$M_{s,D} \times 10^{-6}$	$A_0 \times 10^{10}$, эрг/(моль ^{1/3} град)
IV	1.35	28.2	210	1.10	0.045	3.02	3.43
III	1.09	25.6	170	1.26	0.042	2.39	3.38
I	0.51	18.5	100	2.16	0.044	1.01	3.37
II	0.38	14.2	62	2.95	0.045	0.57	3.45

мени с учетом концентрационных эффектов строили ММР и рассчитывали параметры полидисперсности образца 4.

Парциальный удельный объем \bar{v} ПМА в бензole определяли пикнометрически. Плотность растворов с концентрацией c при 26°C приведена ниже:

c , г/см ³	0.9215	1.9641	2.6072	2.9574	3.3971
ρ , г/см ³	0.8743	0.8765	0.8781	0.8785	0.8797

Зависимость ρ от c линейна, поэтому по ее наклону, согласно выражению $\rho = \rho_0 + (1 - \bar{v} \rho_0)c$, рассчитали $\bar{v} = 0.903$ см³/г.

Поступательную диффузию исследовали при 26°C на поляризационном диффузометре Цветкова [6] в трехсанитметровой кювете. Коэффициент диффузии D определяли методом площадей и максимальных ординат из наклона зависимости дисперсии диффузионной границы от времени (рис. 1а). Малые концентрации раствора

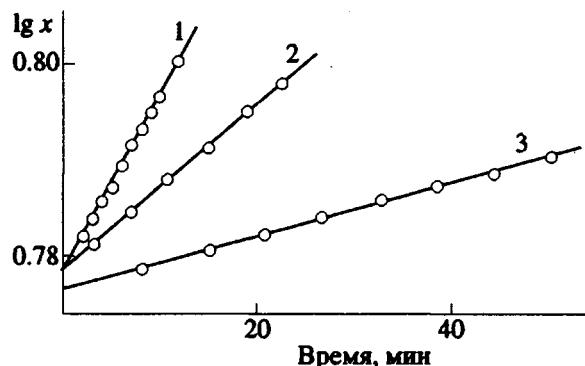


Рис. 2. Зависимость логарифма абсциссы седиментационной границы от времени для образца IV ПМА в бензоле (26°C, $c = 0.28$ г/см³) при скорости вращения ротора $n \times 10^{-3} = 60$ (1), 40 (2) и 22 об/мин (3). Кривые отсекают на оси ординат логарифмы абсциссы мениска $lg x_0$.

$(0.13 - 0.23) \times 10^{-2}$ г/см³ позволили считать измеренные коэффициенты диффузии (D_A)_c близкими к предельным значениям $D_A = \lim_{c \rightarrow 0} (D_A)_c$. Такое допущение подтверждается данными работы [7], согласно которым максимальное влияние $D(c)$ при указанных c не выходит за пределы экспериментальной погрешности определения D_A (6%).

Инкремент показателя преломления находили из площади под диффузионной кривой. Для ПМА в бензоле он равен $(dn/dc)_{546} = 0.044 \pm 0.001$ см³/г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В седиментационном поведении ПМА в бензоле были обнаружены проявления эффектов давления. Седиментацию образца 4 исследовали при различных скоростях вращения ротора (от $n = 22 \times 10^3$ до 60×10^3 об/мин) и опыты продолжали до полного расплывания седиментационной границы. Зависимости $lg x$ от времени t (где x – абсцисса центра тяжести кривой) в пределах экспериментального разброса точек (рис. 2) оказались линейными, а точки пересечения прямых с уровнем $lg x = lg x_0$ (x_0 – радиальное расстояние до мениска) были приняты за начало отсчета t . Отметим различие значений x_0 при разных n : $x_0 = 6.013$ см при $n = 60 \times 10^3$ и 40×10^3 об/мин и 5.979 см при $n = 22 \times 10^3$ об/мин. Обратимое понижение уровня жидкости в кювете с увеличением n есть естественное следствие сжатия раствора, а немонотонность этого понижения вызвана, очевидно, неравномерной деформацией вкладыша ячейки при переходе к более сильным центробежным полям.

По наклонам зависимостей $lg x$ от t рассчитали значения коэффициента седиментации при давлении p : $s^0 \times 10^{13} = 17.3$; 18.2 и 18.8 с при $n \times 10^{-3} = 60$, 40 и 22 об/мин соответственно. Различия в значениях s^0 количественно согласуются с эффектом давления, который был оценен по формуле $s^0 = s(1 - \mu p)$, где s – коэффициент седиментации при атмосферном давлении, а μ – параметр, характеризующий сжимаемость растворителя. Полученное значение μ оказалось близким к известному для бензола $\mu = 2 \times 10^{-9}$ см² г⁻¹ [8]. Исключение влияния давления привело к величине $s(p = 1) = 19 \times 10^{13}$ с и к выводу, что при $n = 40 \times 10^3$ об/мин для ПМА в бензоле поправка на давление не превышала 3%, т.е. лежала в пределах экспериментальной погрешности определения s .

Концентрационная зависимость $s(c)$ для ПМА в бензоле в области малых c представлена на рис. 3а. Она отвечает соотношению $1/s = (1/s_0)(1 + k_s c)$, где $s_0 = \lim_{c \rightarrow 0} s$. Полученные значения s_0 и k_s приведены в табл. 2. Среднее по образцам значение отношения $k_s/[\eta]$ составляет 1.7 ± 0.1 , что характерно

для клубкообразных макромолекул в термодинамически хорошем растворителе [9].

По гидродинамическим данным, собранным в табл. 2, с использованием $1 - \bar{v} \rho_0 = 0.211$ рассчитали гидродинамический инвариант A_0 , равный [10]: $A_0 = (D\eta_0/T)^{2/3}([\eta][s]R/100)^{1/3}$. Здесь $[s] = s_0\eta_0/1 - \bar{v} \rho_0$, R – газовая постоянная, T – температура. Среднее значение гидродинамического инварианта (A_0)_{ср} = $(3.40 \pm 0.03) \times 10^{-10}$ эрг/(моль^{1/3} град).

ММ рассчитали по формуле Сведберга, используя s_0 и D_A : $M_{sD} = (RT/1 - \bar{v} \rho_0)s_0/D_A$. Значения M (табл. 2) были использованы для установления зависимостей гидродинамических характеристик от ММ для растворов ПМА в бензole. Линейная аппроксимация этих зависимостей в логарифмических координатах (рис. 4) привела к следующим уравнениям:

$$[\eta] = 1.25 \times 10^{-3} M^{(0.77 \pm 0.06)} (\text{см}^3/\text{г}) \quad (r = 0.994)$$

$$D_A = 8.0 \times 10^5 M^{(-0.60 \pm 0.01)} (\text{см}^2/\text{с}) \quad (r = 0.999)$$

$$s_0 = 6.8 \times 10^{-15} M^{(0.40 \pm 0.01)} (\text{с}) \quad (r = 0.999)$$

Здесь r – коэффициент корреляции. Учитывая малое число образцов и их значительную полидисперсность, численные значения коэффициентов в этих уравнениях следовало бы рассматривать как оценочные. Тем не менее независимые данные работы [7] для ПМА (точка 4 на рис. 4) количественно согласуются с установленной выше зависимостью $D(M)$.

Седиментационный анализ полидисперсности ПМА

Седиментирующая концентрационная граница в растворе ПМА в бензole быстро расплывалась во времени, причем скорость этого расплывания существенно зависела от концентрации раствора. Ширину седиментационной границы характеризовали дисперсией $\bar{x}^2 - (\bar{x})^2$ распределения смещений x , изменение которой во времени описывается выражением [11]

$$\bar{x}^2 - (\bar{x})^2 = 2Dt + x^2 \omega^4 \sigma_s^2 t^2. \quad (1)$$

Здесь $\omega = 2\pi n/60$ – угловая скорость вращения ротора, σ_s^2 – дисперсия распределения коэффициентов седиментации. На рис. 1б показано изменение во времени дисперсии границы в растворах ПМА четырех концентраций, от 0.28 до 0.76 г/см³. Кроме сильного концентрационного эффекта, видно также, что для образца 4 вклад диффузионного уширения (прямая D , первое слагаемое в формуле (1)) в дисперсию седиментирующей границы пренебрежимо мал и может не приниматься во внимание.

Поэтому исключение концентрационных эффектов провели методом поточечной экстра-

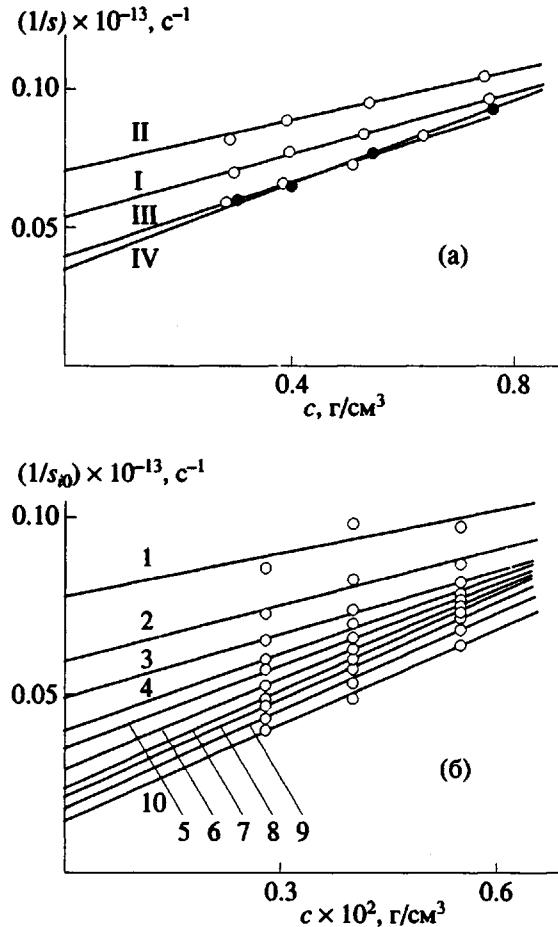


Рис. 3. Концентрационная зависимость $1/s$ в бензole при 26°C и $n = 40 \times 10^3$ об/мин для образцов ПМА (а) и "графических" фракций образца IV ПМА (б). i – номер фракции, начиная от мениска; $i = 1$ (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4), 5 (5), 6 (6), 7 (7), 8 (8), 9 (9) и 10 (10).

поляции [12]. Спектр смещений x преобразовали в спектр коэффициентов седиментации в интегральной форме, который разбили по ординате на 10 "графических" фракций и провели экстраполяцию коэффициента седиментации i -й фракции s_i к нулевой концентрации. На рис. 3б приведена соответствующая зависимость $1/s_i$ от c для данных трех опытов, выполненных при различных концентрациях¹: 0.28, 0.40 и 0.55 г/дл. В линейном приближении получили значения $1/s_{10} = \lim_{c \rightarrow 0} (1/s_i)$, которые были преобразованы с помощью уравнения Марка–Куна–Хаувинка в значения M . Таким способом было построено ММР образца 4 (рис. 5), параметры которого приведены в табл. 1.

¹ Из-за малой величины инкремента показателя преломления исследования растворов меньших концентраций не представлялись возможными.

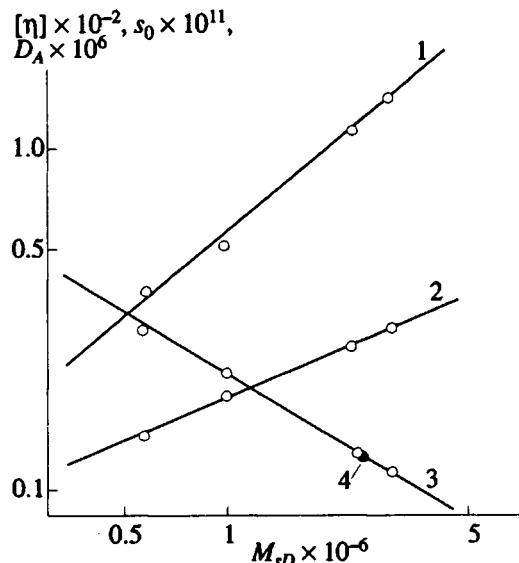


Рис. 4. Зависимость $[\eta]$ (1), s_0 (2) и D_A (3) от M_{nD} в логарифмических координатах для образцов ПМА в бензоле при 26°C ; 4 – данные квазиупругого рассеяния света для ПМА [7] в толуоле, пересчитанные с учетом разницы в вязкостях толуола и бензола.

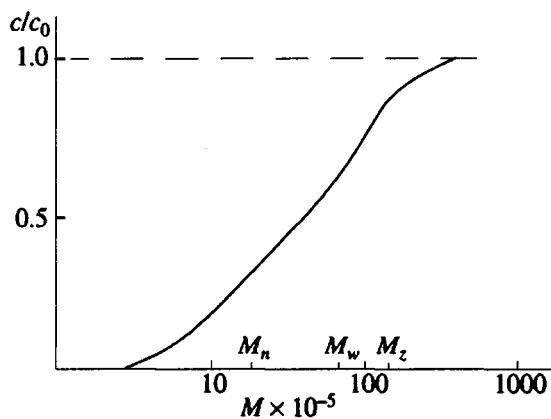


Рис. 5. ММР образца IV ПМА в интегральной форме, построенное по седиментационным данным.

Анализ данных табл. 1 показывает, что все образцы ПМА характеризуются значительной полидисперсностью (параметр неоднородности Шульца $U \approx 3$). Ею объясняется и быстрое расплывание седиментационной границы (рис. 1б), и заметное убывание площади под диффузионной кривой, приводящее к отклонению (вниз от линейной зависимости) экспериментальных точек на рис. 1а (кривая II) при больших t . Видно также, что данные ГПХ правильно определяют относительные значения ММ образцов и параметры полидисперсности. Отличие же абсолютных значений M_w , рассчитанных по данным седиментации и

ГПХ, указывает на неадекватное использование ПС-стандартов в хроматографическом анализе ПМА (подобное замечание об относительности данных ГПХ сделано и в работе [13]).

Конформационные параметры

Отличие показателей степени в полученных выше уравнениях от 0.5, характер концентрационной зависимости седиментации и установленный положительный (по знаку) температурный коэффициент характеристической вязкости свидетельствуют о значительных объемных эффектах в системе ПМА–бензол. Поэтому для расчета невозмущенных размеров изолированных макромолекул и характеристики равновесной жесткости цепи ПМА провели экстраполяцию гидродинамических данных в область малых M , где объемные эффекты отсутствуют. Использовали предложенное Бурхардом [14, 15] построение зависимости $[\eta]/M^{1/2}$ от $M^{1/2}$, которая описывается уравнением

$$[\eta]/M^{1/2} = K_0 + 0.51\Phi_0 BM^{1/2}. \quad (2)$$

Здесь $K_0 = \Phi_0 M_L^{-3/2} A^{3/2}$, Φ_0 – значение коэффициента Флори в θ -растворителе, B – параметр термодинамического взаимодействия, M_L – масса единицы длины цепи ПМА, которая может быть определена как отношение ММ мономерного звена M_0 к длине его проекции на ось вытянутой макромолекулы λ : $M_L = M_0/\lambda$.

Для ПМА в бензоле имеет место следующая линейная аппроксимация зависимости $[\eta]/M^{1/2}$ от $M^{1/2}$:

$$[\eta]/M^{1/2} = (2.52 \pm 0.62) \times 10^{-2} + (2.94 \pm 0.46) \times 10^{-5} M^{1/2} \quad (r = 0.876).$$

Согласно формуле (2), из отсекаемого отрезка (первое слагаемое) рассчитали произведение $A\lambda$, а затем – длину статистического сегмента A . Используя $\Phi_0 = 2.86 \times 10^{23}$ моль⁻¹ [16], $\lambda = 2.5 \times 10^{-8}$ см и $M_0 = 756$, получили $A = 60 \pm 10$ Å.

Аналогичная обработка седиментационных данных была выполнена путем построения зависимости $M^{1/2}/[s]$ от $M^{1/2}$, описываемой уравнением [17]

$$M^{1/2}/[s] = p_0 N_A M_L^{1/2} A^{1/2} + 0.2 B_1 p_0 N_A M^{1/2}. \quad (3)$$

Здесь $B_1 = BM_L/A$. Обработка данных для ПМА в бензоле привела к следующей линейной аппроксимации:

$$M^{1/2}/[s] = (4.56 \pm 0.10) \times 10^{-12} + (9.30 \pm 0.78) \times 10^{-16} M^{1/2} \quad (r = 0.993).$$

Используя $p_0 = 5.2$ [17], $M_L = 302.4 \times 10^8$ см⁻¹ и уравнение (3), получили $A_f = 81 \pm 5$ Å.

Значение A_f , полученное из данных по постулатальному трению, превосходит A_η , определенное из вискозиметрических данных, что отмечалось и для других полиметакрилоиловых производных [6]. Полидисперсность образцов ПМА не может служить единственным объяснением этого факта, так как учет ее влияния на результат расчета A , выполненный согласно работе [18], лишь уменьшает различие A_η и A_f с 30 до 13%. Более серьезной причиной такого различия является неадекватность использованных при расчете A_η и A_f теорий, проявляющаяся во взаимной несовместимости теоретических значений $p_0 = 5.2$ и $\Phi_0 = 2.86 \times 10^{23}$ моль⁻¹ [10]. Последние соответствуют величине $A_0 \equiv k(\Phi / 100)^{1/3}/p = 3.77 \times 10^{-10}$, тогда как экспериментальное значение A_0 для ПМА значительно ниже.

Не отдавая предпочтения какой-либо одной из использованных теорий, в качестве среднего значения приняли $A = 70 \pm 10 \text{ \AA}$ и соответственно получили фактор заторможенности внутреннего вращения вокруг валентных связей основной цепи $\sigma = (A/A_c)^{1/2} = 4.2$. Здесь A_c – значение A , вычисленное при допущении свободного вращения в цепи. Приходим к выводу, что взаимодействия боковых групп в цепи ПМА, которые можно рассматривать (в разбавленном растворе) как обычные стерические помехи, существенно затормаживают внутримолекулярное вращение и приводят к возрастанию в 3 - 4 раза равновесной жесткости макромолекулы.

Сравнение этого результата с подобным для других полиметакрилоиловых производных [6] показывает, что на равновесную жесткость изолированной макромолекулы способ присоединения трехъядерного мезогена (за "хвост" или за середину) к боковой цепи макромолекулы заметно не влияет. Можно ожидать, что этот вывод справедлив лишь при наличии между основной цепью и мезогеном достаточно длинного спейсера (как у ПМА), ослабляющего корреляцию в ориентациях как мезогенного участка и основной цепи, так и мезогенных участков между собой.

Эффекты исключенного объема

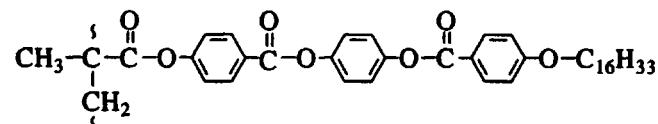
Обратимся, наконец, к характеристике термодинамического качества системы ПМА–бензол. Коэффициент набухания молекул ПМА в бензole был оценен по вискозиметрическим данным:

$$\alpha = (\bar{h}^2 / \bar{h}_0^2)^{1/2} = \{[\eta]\Phi_0 / (K_0 M^{1/2} \Phi)\}^{1/3}.$$

Здесь h и h_0 – расстояние между концами макромолекулы в бензole и в θ -условиях соответственно. В качестве Φ использовали величину, рассчитанную методом последовательных приближений по зависимости $\Phi(\alpha)$, данной в работе [19]. Для исследованных образцов ПМА с повышением M величина α возрастает от 1.4 до 1.7. Гидро-

динамические свойства ПМА в бензole соответствуют, таким образом, свойствам сильно набухших непротекаемых клубков с числом сегментов в цепи от 27 до 140.

Обсуждаемые свойства ПМА сопоставим со свойствами другого гребнеобразного полимера, в котором тот же трехъядерный мезоген присоединен своим концом непосредственно (без спейсера) к эфирной группе основной цепи макромолекулы:



ПГ

Для данного полимера, согласно работе [20], бензол является θ -растворителем, тогда как для ПМА – термодинамически очень хорошим. Поскольку размеры и положение алифатических участков боковых цепей в ПГ и ПМА (относительно основной цепи) сходны, существенное изменение (улучшение) термодинамического качества бензола как растворителя при переходе от ПГ к ПМА следует отнести к увеличению степени ориентационной свободы трехъядерного мезогена, обеспеченному как введением спейсера в боковую цепь макромолекулы, так и изменением способа присоединения мезогенной группы к боковой цепи макромолекулы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hessel F., Herr R.-P., Finkelmann H. // Makromolek. Chem. 1987. B. 188. No. 7. S. 1597.
2. Finkelmann H., Rehage G. // Adv. Polym. Sci. 1984. V. 60/61. P. 99.
3. Richtering W., Gleim W., Burchard W. // Macromolecules. 1992. V. 25. No. 14. P. 3795.
4. Андреева Л.Н., Горбунов А.А., Диденко С.А., Корнеева Е.В., Лавренко П.Н., Платэ Н.А., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 3. С. 209.
5. Ricker M., Schmidt M. // Makromolek. Chem. 1991. B. 192. No. 3. S. 679.
6. Цветков В.Н. // Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986. С. 216.
7. Richtering W.H., Schätzle J., Adams J., Burchard W. // Colloid and Polym. Sci. 1989. V. 267. No. 7. P. 568.
8. Elias H.-G. // Makromolek. Chem. 1959. B. 29. S. 30.
9. Lavrenko P.N., Frenkel S.Ya. // J. Polym. Mater. 1991. V. 8. No. 2. P. 89.
10. Цветков В.Н., Лавренко П.Н., Бушин С.В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1698.
11. Baldwin R.L., Williams J.W. // J. Am. Chem. Soc. 1950. V. 72. No. 9. P. 4325.
12. Gralen N., Lagermalm G. // J. Phys. Chem. 1952. V. 56. No. 4. P. 514.
13. Percec V., Tomazos D., Feiring A.E. // Polymer. 1991. V. 32. No. 10. P. 1897.

14. *Burchard W.* // *Makromolek. Chem.* 1961. **V. 50.** S. 20.
 15. *Stockmayer W.H., Fixman M.* // *J. Polym. Sci. C.* 1963. V. 1. P. 137.
 16. *Auer P.L., Gardner C.S.* // *J. Chem. Phys.* 1955. V. 23. No. 8. P. 1545.
 17. *Cowie J.M.G., Bywater S.* // *Polymer.* 1965. V. 6. No. 4. P. 197.
 18. *Bareiss R.E.* // *Polymer Handbook / Ed. by Brandrup J., Immergut E.H.* New York, 1975. Pt. IV. P. 115.
 19. *Птицин О.Б., Эйзнер Ю.Е.* // *Высокомолек. соед.* 1959. Т. 1. № 7. С. 966.
 20. *Цветков В.Н., Штеникова И.Н., Колбина Г.Ф., Бушин С.В., Машошин А.И., Лавренко П.Н., Батурина А.А., Америк Ю.Б.* // *Высокомолек. соед.* А. 1985. Т. 27. № 2. С. 319.

Hydrodynamic Properties and Conformational Characteristics of Macromolecules with Lateral Mesogenic Side Groups

P. N. Lavrenko*, H. Finkelmann**, O. V. Okatova*,
 E. V. Korneeva*, and E. Shtibal-Fischer**

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

**Institute of Macromolecular Chemistry, Freiburg University,
 Freiburg, Federal Republic of Germany

Abstract – Hydrodynamic properties of a comb-shaped polymer with lateral mesogenic groups were examined in dilute solutions. The mesogens were attached to the backbone via their center of gravity with an aliphatic $(\text{CH}_2)_{11}$ spacer. In the range of molecular masses from 5.7×10^5 to 3.02×10^6 , in a thermodynamically good solvent (benzene) the sedimentation and diffusion coefficients and intrinsic viscosity were found to be related to the molecular mass by the following relationships $s_0 = 6.8 \times 10^{-15} M^{0.40}$ c, $D_A = 8.0 \times 10^5 M^{-0.60}$ (cm^2/s), and $[\eta] = 1.25 \times 10^{-3} M^{0.77}$ (cm^3/g). The unperturbed macromolecule is characterized by the Kuhn segment A = $= 70 \pm 10 \text{ \AA}$ and high hindrance for the rotation about the valence bonds of the main chain $\sigma = 4.2$. Volumetric effects in benzene solutions of the polymer are discussed.