

УДК 541.64:539.199.532.51

# ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГРЕБНЕОБРАЗНОГО ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА С ЛАТЕРАЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ МАКРОМОЛЕКУЛ<sup>1</sup>

© 1996 г. П. Н. Лавренко\*, О. В. Окатова\*, Е. В. Корнеева\*, Н. Finkelmann\*\*

\* Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31\*\* Institut für Makromolekulare Chemie, Universität Freiburg  
7800 Freiburg, Stefan-Meier-Strasse, 31, Deutschland

Поступила в редакцию 27.12.95 г.

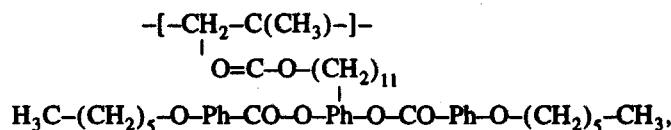
В двух растворителях (бензоле и хлороформе) в диапазоне температур 2–73°C выполнены измерения характеристической вязкости  $[\eta]$ , коэффициентов седиментации  $s$  (от 8 до 47°C) и диффузии  $D$  (при 26°C) образцов гребнеобразного полимера, в цепи которого трехъядерные мезогенные группы присоединены латерально (своей средней частью) к боковой цепи из 11 углеродных атомов. Температурный коэффициент вязкости  $d\ln[\eta]/dT$  равен  $-0.007$  в хлороформе и  $+0.005 \text{ K}^{-1}$  в бензоле. Установлено, что в условиях сохранения молекулярной дисперсности раствора повышение температуры сопровождается возрастанием эффектов исключенного объема в бензоле и ослаблением таких в хлороформе. Одновременно с повышением температуры наблюдается снижение равновесной жесткости макромолекулы, более сильное в бензоле ( $d\ln A/dT = -0.005 \text{ K}^{-1}$ , где  $A$  – длина статистического сегмента Куна), нежели в хлороформе ( $-0.001 \text{ K}^{-1}$ ).

## ВВЕДЕНИЕ

Температурная зависимость гидродинамических свойств (например, характеристической вязкости) отражает изменение размеров макромолекулы в растворе при температурном изменении интенсивности взаимодействий ближайших соседей в макромолекуле (эффекты близкодействия) или удаленных по цепи участков макромолекулы (эффекты дальнодействия). В одном и том же растворителе при разных температурах основную роль играет как правило изменение энергии взаимодействия полимер–растворитель и через него – взаимодействий полимер–полимер (эффекты дальнодействия). Разные же по химической природе растворители могут существенно

влиять на близкодействие, изменения степень свернутости изолированной макромолекулы. Нетрудно представить, что последний эффект может быть особенно значительным для гибкоцепных макромолекул.

В настоящей работе гидродинамическими методами (поступательная диффузия, скоростная седиментация, вискозиметрия) исследованы проявления названных эффектов в молекулярных свойствах гребнеобразного полимера – полиметакрилата (ПМА), в цепи которого трехциклические мезогенные группы с эфирными связями присоединены своей средней частью к боковой цепи из 11 углеродных атомов гребнеобразной макромолекулы с метакрилатной основной цепью



где Ph – фениленовый цикл в *пара*-положении.

Исследования выполнены в двух растворителях (бензоле и хлороформе) в широкой области температур, ограниченной температурами кипения и кристаллизации растворителя, и имеют своей целью выявление механизмов гибкости макромолекулы этого ЖК-полимера.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение образцов ПМА и их молекулярная характеристика в бензоле при 26°C описаны ранее [1]. ММ и характеристики неоднородности образцов приведены в табл. 1.

Растворителями служили бензол (у. ф.) с плотностью  $\rho_s = 0.8724 \text{ г/мл}$ , вязкостью  $\eta_s = 0.583 \times 10^{-2} \text{ г/см}$  с показателем преломления  $n_D = 1.5011$ ,

<sup>1</sup> Часть работы была представлена на Первой Международной конференции APME'95. Нью-Йорк, 1995 г.

Таблица 1. Молекулярные характеристики образцов ПМА по данным диффузии и ГПХ

Образец	$M_{s,D} \times 10^{-6}$	$M_z/M_w$ (ГПХ)	$M_w/M_n$ (ГПХ)
IV	3.02	2.28*	2.73*
III	2.39	2.02	3.22
I	1.01	3.52	5.77
II	0.57	3.01	4.51

\* По данным седиментации  $M_z/M_w = 2.10$ ,  $M_w/M_n = 3.8$ .

и хлороформ (х. ч.) с  $\rho_s = 1.480$  г/мл,  $\eta_s = 0.536 \times 10^{-2}$  г/см с,  $n_D = 1.4423$  при  $26^\circ\text{C}$ .

Методы измерения вязкости раствора, скорости седиментации и диффузии макромолекул ПМА были тождественны описанным ранее [1]. Значение характеристической вязкости  $[\eta]$  определено как  $[\eta] = \lim(c \rightarrow 0) \eta_{ud}/c$  в соответствии с уравнением Хаггинса  $\eta_{ud}/c = [\eta] + [\eta]^2 k_X c$ , где  $\eta_{ud}$  – удельная вязкость раствора,  $c$  – его концентрация,  $k_X$  – константа Хаггинса. Коэффициент седиментации  $s$  рассчитывали с поправкой на эф-

фект давления, развивающегося в кювете ультраконцентрифуги. Эффект был оценен по формуле  $s^p = s(1 - \mu p)$ , где  $s^p$  и  $s$  – коэффициент седиментации при давлении  $p$  и атмосферном давлении соответственно. Для параметра  $\mu$ , характеризующего сжимаемость растворителя, использовали значения, известные из литературы [2].

Инкремент показателя преломления  $(dn/dc)_{546}$  определяли из площади под диффузионной кривой, он равен 0.078 в хлороформе и 0.045 мл/г в бензole.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Молекулярность раствора

Гидродинамические свойства полимера могут быть различными в разных растворителях из-за специфического влияния природы растворителя на размеры макромолекулы в растворе и ассоциативных явлений, когда кажущееся значение  $M_M$  может значительно превышать массу отдельной макромолекулы. Для проверки отсутствия ассоциации исследовали диффузию одного из образцов ПМА в бензole и хлороформе при  $26^\circ\text{C}$ . Рисунок 1 показывает, что зависимость дисперсии диффузионной границы  $\sigma^2$  от времени  $t$  линейна,

что характерно для не слишком полидисперсных образцов и позволяет рассчитать по ее наклону коэффициент диффузии  $D$ :  $D = (1/2)d\sigma^2/dt$ . Он равен  $1.38 \times 10^{-7}$  в хлороформе и  $1.27 \times 10^{-7}$  см $^2$ /с в бензole при средней концентрации раствора  $c = 0.1$  г/дл. При таком сильном разбавлении зависимость  $D(c)$  отсутствует [1], и коэффициент  $D$  может быть принят равным  $D_0 = \lim(c \rightarrow 0)D$ .

Для молекулярно-дисперсного раствора незаряженных частиц нечувствительным (инвариантным) к смене растворителя (при сохранении температуры) является произведение  $(D\eta_s)^3[\eta]M$  [3]. Следовательно, чувствительным к изменению  $M$  должно быть произведение  $(D\eta_s)^3[\eta]$ . По данным, полученным при  $26^\circ\text{C}$ , оно равно  $5.15 \times 10^{-26}$  в хлороформе и  $4.21 \times 10^{-26}$  в бензole. Эти значения различаются лишь в 1.22 раза, что может быть обусловлено 7%-ной погрешностью определения  $D$ . Из сравнения диффузионно-вязкостных свойств ПМА следует, таким образом, что в пределах погрешности эксперимента значения  $M_M$  в хлороформе и бензole при  $26^\circ\text{C}$  совпадают, и растворы ПМА в данных растворителях одинаково молекулярно-дисперсны.

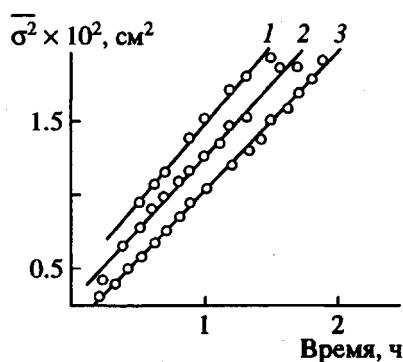


Рис. 1. Зависимость дисперсии диффузионной кривой  $\sigma^2$  от времени эксперимента для образца IV в хлороформе (1, 2) и в бензole (3) при  $26^\circ\text{C}$  и средней концентрации раствора  $c = 0.138$  (1);  $0.065$  (2) и  $0.100$  г/дл (3).

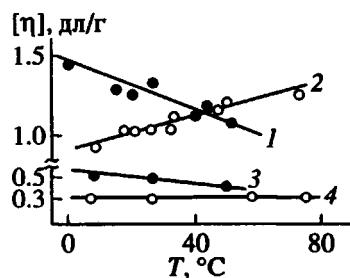


Рис. 2. Температурная зависимость  $[\eta]$  в хлороформе (1, 3) и в бензole (2, 4) для образца IV (точки на кривых 1 и 2) и образца II (точки на кривых 3, 4). Кривые – зависимости, удовлетворяющие значениям  $d\ln[\eta]/dT = -0.007$  (1) и  $+0.005 \text{ K}^{-1}$  (2).

### Температурная зависимость

**Вязкость.** Несмотря на высокие  $M_M$ , характеристические вязкости образцов ПМА малы. И тем не менее значение  $[\eta]$  в обоих растворителях оказывается чувствительным к температуре (рис. 2):

как для высокомолекулярного образца IV, так и для образца II значение  $[\eta]$  с увеличением  $T$  падает в хлороформе и растет в бензole. Температурный коэффициент вязкости  $d\ln[\eta]/dT$  отрицателен в хлороформе и равен  $-0.007 \text{ K}^{-1}$ , а в бензole он положителен и составляет  $+0.005 \text{ K}^{-1}$ . Выясняя причину такой температурной зависимости, проверим прежде всего сохранение молекулярности раствора ПМА при изменении температуры.

**Седиментация.** Коэффициент седиментации  $s$  для ПМА положителен в бензole (где  $1 - \bar{v} \rho_s > 0$ ) и отрицателен в хлороформе ( $1 - \bar{v} \rho_s < 0$ ). Абсолютное значение  $s$  оказалось чувствительным к изменению концентрации раствора и температуры. На рис. 3 седиментационные данные представлены в виде зависимости  $1/s$  от  $c$ , которую аппроксимировали линейной функцией  $1/s = (1/s_0)(1 + k_s c)$ , где  $s_0 = \lim(c \rightarrow 0)s$ . Видно, что кривые 1–3 (хлороформ) отсекают на оси ординат примерно один и тот же отрезок (одно и то же значение  $1/s_0$ ), тогда как в бензole (кривые 4–6) – существенно различные.

Характеристическая константа седиментации определена как

$$[s] = s_0 \eta_s / (1 - \bar{v} \rho_s), \quad (1)$$

Результаты приведены в табл. 2. Отношение  $k_s/[\eta]$  при росте  $T$  проявляет слабую тенденцию к увеличению в бензole и уменьшению в хлороформе. Среднее же значение  $k_s/[\eta]$  близко к 1.9, т.е. к величине, характерной для непротекаемых макромолекул в термодинамически хорошем растворителе [4].

**Парциальный удельный объем.** Сравним значения  $s_0$  при  $26^\circ\text{C}$  в разных растворителях. Выше при анализе диффузионных данных был сделан вывод о совпадении значений ММ в бензole и хлороформе. Если вспомнить уравнение Сведберга  $M_{s,D} = (s_0/D)RT/(1 - \bar{v} \rho_s)$ , то данный вывод означает совпадение в этих растворителях отношений  $s_0/[D(1 - \bar{v} \rho_s)]$ . Величины  $s_0$  и  $D$  известны в обоих растворителях. Известно также, что в бензole  $(1 - \bar{v} \rho_s) = 0.211$  [1]. Следовательно, можем рассчитать фактор плавучести для ПМА в хлороформе при  $26^\circ\text{C}$ . Он получился равным  $(1 - \bar{v} \rho_s) = -0.367$ , чему соответствует  $(\bar{v}_{26})_{\text{хл}} = 0.924 \text{ мл/г}$ . Более высокое значение парциального удельного объема для ПМА в хлороформе количественно согласуется с меньшим значением показателя преломления ПМА в растворе в данном растворителе, если оценивать последний как  $n_p = n_s + (dn/dc)$ .

Температурная зависимость  $s_0(T)$  представлена на рис. 4 (кривые 1 и 2 – данные в хлороформе и бензole, кривые 3 и 4 – характеристики бензола и хлороформа соответственно). Видно, что кривая 1

Таблица 2. Седиментационные характеристики образца IV при разных температурах

Растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	$s_0 \times 10^{13}$	$k_s, \text{мл/г}$	$[s] \times 10^{15}$	$\bar{v}, \text{мл/г}$
Бензол	8	19	185	–	–
	26	28	211	7.8	0.903*
	47	43.5	235	–	–
Хлороформ	8	-62.5	296	–	–
	26	-62.5	240	9.1	0.924
	47	-62.5	185	–	–

\* Экспериментальное значение.

подобна кривой 4, а кривая 2 почти полностью повторяет форму кривой 3. Следовательно, экспериментально фиксируемая зависимость  $s_0(T)$  определяется в основном температурным изменением физических характеристик растворителя, а

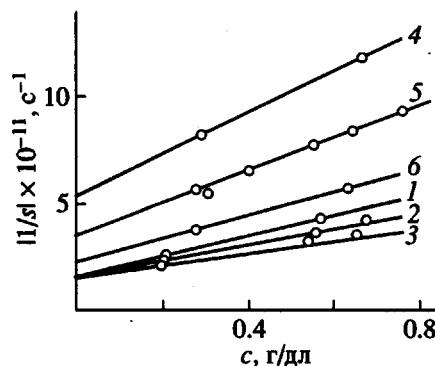


Рис. 3. Концентрационная зависимость  $|1/s|$  для ПМА в хлороформе (1–3) и в бензole (4–6) при 8 (1, 4), 26 (2, 5) и  $47^\circ\text{C}$  (3, 6) (точки). Кривые – линейная аппроксимация.

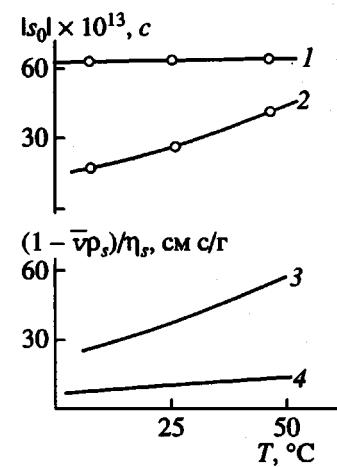


Рис. 4. Температурная зависимость  $|s_0|$  (1, 2) и  $(1 - \bar{v} \rho_s)/\eta_s$  (3, 4) для ПМА в хлороформе (1, 4) и в бензole (2, 3).

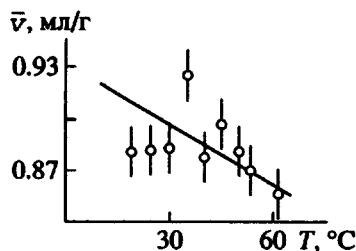


Рис. 5. Температурная зависимость  $\bar{v}$  согласно седиментационным (кривая) и пикнометрическим данным (точки).

не изменением ММ. Действительно, если бы при изменении  $T$  имела место ассоциация макромолекул, то произведение  $([s]^3[\eta])^{1/2}$ , пропорциональное массе седиментирующих частиц [3], должно было бы измениться в соответствующее число раз, чего не наблюдалось на опыте.

Слабое же изменение  $([s]^3[\eta])^{1/2}$  при отличных от 26°C температурах (15%-ное в бензole и 20%-ное в хлороформе, если принять  $\bar{v}_T = \bar{v}_{26}$ , где нижний индекс "T" означает температуру, при которой получена данная величина) следует отнести к неучтеннной температурной зависимости парциального удельного объема полимера. Охарактеризуем последнюю. Из условия неизменности ММ следует

$$[s]_T = [s]_{26}([\eta]_{26}/[\eta]_T)^{1/3}$$

Подставив сюда  $[s]_{26}$  и  $[\eta]$  при соответствующих температурах, рассчитали  $[s]_T$ . Подставив затем в выражение (1)  $[s]_T$  и значения  $s_0$ ,  $\eta_s$  и  $\rho$ , при той же температуре, оценили значения  $\bar{v}_T$  и температурного коэффициента  $(1/\bar{v})d\bar{v}/dT$ , равного  $-0.0013\text{ K}^{-1}$  в бензole и  $-0.0019\text{ K}^{-1}$  в хлороформе. Такое температурное изменение  $\bar{v}$  для ПМА в бензole обозначено на рис. 5 сплошной кривой; точки — пикнометрические данные. Кривая не противоречит положению точек, большой разброс которых связан со значительной погрешностью измерений  $\bar{v}$  ("усы" у точек), соизмеримой с температурным эффектом. В таких условиях большая чувствительность скорости седиментации к изменению  $\bar{v}$  очевидна.

#### Невозмущенные размеры

Как и в работе [1], для расчета невозмущенных размеров изолированной макромолекулы ПМА и характеристики ее равновесной жесткости провели экстраполяцию гидродинамических данных в области малых  $M$ , где объемные эффекты отсутствуют. Использовали предложенное

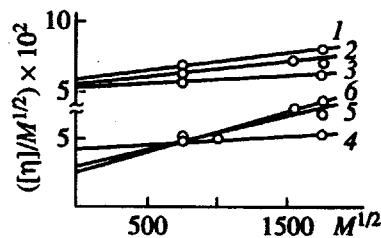


Рис. 6. Зависимость  $[\eta]/M^{1/2}$  от  $M^{1/2}$  для ПМА в хлороформе (1–3) и в бензоле (4–6) при 8 (1), 26 (2, 5), 50 (3), 7 (4) и 75°C (6).

Бурхардом [5] построение зависимости  $[\eta]/M^{1/2}$  от  $M^{1/2}$ , которая описывается уравнением [5, 6]

$$[\eta]/M^{1/2} = K_0 + 2K_0(z/M^{1/2})M^{1/2} \quad (2)$$

Здесь  $K_0 = \Phi_0 M_L^{-3/2} A^{3/2}$ ,  $\Phi_0$  — значение коэффициента Флори в  $\theta$ -растворителе,  $z$  — параметр исключенного объема,  $A$  — длина статистического сегмента Куна, характеризующая равновесную жесткость макромолекулы,  $M_L$  — масса единицы длины цепи ПМА, которая может быть определена как отношение массы мономерного звена  $M_0$  к длине его проекции на ось вытянутой макромолекулы  $\lambda$ :  $M_L = M_0/\lambda$ .

Построение (2) выполнено на рис. 6 для ПМА в хлороформе (кривые 1–3) и бензоле (кривые 4–6) при разных температурах. Согласно формуле (2), из отсекаемого на оси ординат отрезка (первое слагаемое) рассчитали произведение  $A\lambda$ , а затем длину  $A$ , используя  $\Phi_0 = 2.86 \times 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> [7],  $\lambda = 2.5 \times 10^{-8}$  см и  $M_0 = 756$ . Полученные значения  $A$  представлены на рис. 7 для ПМА в хлороформе (точки на кривой 1) и в бензоле (точки на кривой 2) в зависимости от температуры. Видно, во-первых, что в хлороформе равновесная жесткость молекулы ПМА почти вдвое выше, чем в бензоле. Во-вторых, температурный коэффициент невозмущенных размеров для ПМА в бензоле ( $d\ln A/dT = -0.005\text{ K}^{-1}$ ) в несколько раз больше, чем в хлороформе ( $-0.001\text{ K}^{-1}$ ).

#### Эффекты исключенного объема

Наклон зависимости  $[\eta]/M^{1/2}$  от  $M^{1/2}$ , как следует из уравнения (2), определяется термодинамическим качеством растворителя и может быть использован для оценки параметра исключенного объема  $z$ . Температурная зависимость  $z/M^{1/2}$  представлена на рис. 8. Видно, что одинаковые значения  $z/M^{1/2}$  (пересечение кривых 1 и 2), т.е. одинаковые объемные эффекты, наблюдаются при температуре, близкой к 8°C. При повышении  $T$  объемные эффекты растут в бензоле и ослабевают в хлороформе. Видно также, что при  $T > 8^\circ\text{C}$

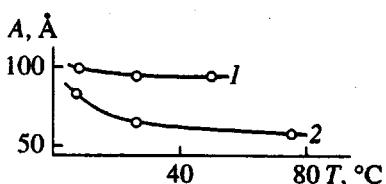


Рис. 7. Температурная зависимость длины сегмента Куна  $A$  для ПМА в хлороформе (1) и в бензole (2) (точки). Кривые – зависимости, удовлетворяющие значениям  $d\ln A/dT = -0.001$  (1) и  $-0.005 \text{ K}^{-1}$  (2).

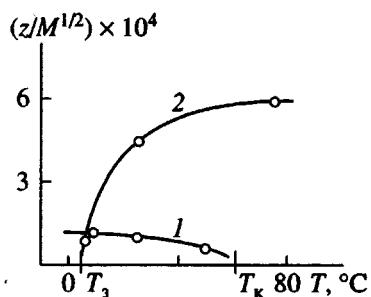


Рис. 8. Температурная зависимость  $z/M^{1/2}$  ( $z$  – параметр исключенного объема) для ПМА в хлороформе (1) и в бензole (2);  $T_3$  и  $T_k$  – температуры замерзания (плавления) бензола и кипения хлороформа соответственно.

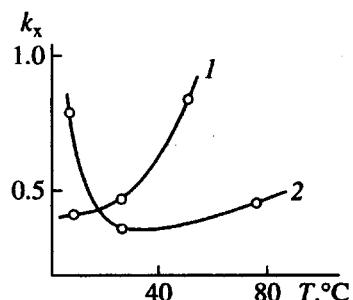


Рис. 9. Температурное изменение константы Хаггинса для ПМА в хлороформе (1) и в бензole (2).

как сами объемные эффекты, так и их температурная зависимость выражены в бензole гораздо сильнее, чем в хлороформе. Данное наблюдение согласуется с большей гибкостью макромолекулы ПМА (обсуждавшейся выше) в бензole и большей ее подверженностью влиянию эффектов исключенного объема (для червеобразных цепей  $z/M^{1/2} \sim A^{3/2}$  [8]).

Уменьшение наклона обсуждаемой зависимости ( $z/M^{1/2} \rightarrow 0$ ) указывает на приближение к  $\theta$ -точке. Для ПМА в хлороформе (рис. 8, кривая 1) оно наблюдается при росте  $T$ , а в бензole

(кривая 2) – при ее понижении. Однако в обоих растворителях (при атмосферном давлении)  $\theta$ -температура недостижима. Из рис. 8 видно, что нулевое значение  $z/M^{1/2}$  достигается в бензole (кривая 2) практически при температуре замерзания растворителя  $T_3$ , а в хлороформе (кривая 1) – при температуре кипения растворителя  $T_k$  или даже при более высокой.

Другими словами, для ПМА в бензole наблюдается ВКТС, близкая к  $T_3$ , а в хлороформе – НКТС, близкая к  $T_k$ . В обеих точках (ВКТС и НКТС), как известно, макромолекула приобретает свои невозмущенные размеры. Но приближение к этим  $\theta$ -размерам наблюдается в хлороформе при повышении температуры, а в бензole – при понижении. В качественном согласии с этим заключением константа Хаггинса (рис. 9) резко возрастает в хлороформе при увеличении  $T$  (кривая 1), а в бензole – при понижении  $T$  (кривая 2).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Молекулярная дисперсность растворов ПМА в бензole и хлороформе и надежная предварительная характеристика молекулярных размеров ПМА в достаточно широкой области ММ способствовали возможности отделить влияние температуры на эффекты дальнодействия (эффекты исключенного объема), от ее влияния на эффекты близкодействия, определяющие невозмущенные размеры макромолекулы. Была установлена, таким образом, природа температурной зависимости гидродинамических свойств ПМА.

Впервые наблюдали ситуацию, когда в одном и том же температурном интервале в разных растворителях температурные коэффициенты характеристической вязкости различались по знаку, а температурные коэффициенты невозмущенных размеров макромолекулы – нет. Положительный температурный коэффициент характеристической вязкости наблюдали в бензole – растворителе, в котором равновесная гибкость макромолекулы ПМА в 2 раза больше, чем в хлороформе, имеющем отрицательный коэффициент вязкости.

Специфика влияния природы растворителя на молекулярные размеры ПМА пока неясна. Тем более, что низкомолекулярное соединение, полностью совпадающее по химической структуре с мезогенной частью мономерного звена, нерастворимо ни в бензole, ни в хлороформе. Несомненно, однако, что особенности молекулярных свойств ПМА обусловлены именно строением мезогенной группы и способом ее присоединения к основной цепи.

Действительно, у политритилеметакрилата [9], в цепи которого также трехкольчатая боковая группировка присоединена точно к такой же основной цепи посредством подобного спейсерного

участка, температурная зависимость характеристической вязкости в бензоле вовсе отсутствует. Для гребнеобразного полимера, в структуре которого точно такой же (как у ПМА) мезоген присоединен к основной цепи непосредственно своим концом [10], также наблюдали противоположные по знаку температурные коэффициенты характеристической вязкости в бензоле и хлороформе [11]. Было показано, что значение  $A$  в хлороформе в ~3 раза выше, чем в бензоле. В то же время был сделан вывод о том, что оба растворителя являются  $\theta$ -растворителями, и наблюдающиеся различия отнесены к специфике взаимодействий полимер–растворитель.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-05787).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лавренко П.Н., Финкельманн Х., Окатова О.В., Корнеева Е.В., Штибал-Фишер Е. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1652.
2. Elias H.-G. // Makromol. Chem. 1959. В. 29. S. 30.
3. Цветков В.Н., Лавренко П.Н., Бушин С.В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1698.
4. Lavrenko P.N., Frenkel S.Ya. // J. Polym. Mater. 1991. V. 8. № 2. Р. 89.
5. Burchard W. // Makromol. Chem. 1961. B. 50. S. 20.
6. Stockmayer W.H., Fixman M. // J. Polym. Sci. C. 1963. V. 1. P. 137.
7. Auer P.L., Gardner C.S. // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. № 8. Р. 1545.
8. Yamakawa H., Stockmayer W.H. // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. № 7. Р. 2843.
9. Лавренко П.Н., Павлов Г.М., Отупалова Я., Корнеева Е.В., Погоцкий А.Е. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 7. С. 1522.
10. 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.
11. Штеникова И.Н., Корнеева Е.В., Колбина Г.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 12. С. 2532.

#### Temperature Dependence of the Maxwell Effect in Solution of a Comblike Polymer with a Lateral Structure of Macromolecules

P. N. Lavrenko\*, O. V. Okatova\*, E. V. Korneeva\*, and H. Finkelmann\*\*

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

\*\* Institut für Makromolekulare Chemie, Universität Freiburg, Stefan-Meter-Strasse 31, 7800 Freiburg, Deutschland

**Abstract**—A comblike polymer containing three-ring mesogenic groups attached laterally (in the middle part) via 11-carbon spacers to the methacrylic core was investigated. The effect of temperature on the optical Maxwell constant, the optical anisotropy per unit chain length, and the orientational ordering of mesogenic groups was studied. An increase in the temperature from 13 to 45°C produces a two-fold decrease in the characteristic birefringence appearing in the flow of a polymer solution in chloroform. At the same time, the optical shear coefficient remains unchanged, showing that the optical anisotropy of the statistical segment and the unit chain length are insensitive to the temperature variations. The parameter of order in the side group arrangement is determined. In the chloroform solutions, the order parameter is several times that in tetrachloromethane and does not vary with the temperature.