

УДК 541.64:532.5:535.3

**ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ, ДИНАМООПТИЧЕСКИЕ
И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОЛЕКУЛ
ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭФИРА, СОДЕРЖАЩЕГО МЕЗОГЕННЫЕ
БИФЕНИЛОКСИАЛКИЛЕННЫЕ ФРАГМЕНТЫ
В ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ¹**

© 1996 г. С. В. Бушин, Н. В. Цветков, Э. П. Астапенко, В. Н. Цветков,
Е. В. Беляева, В. В. Зуев, С. С. Скороходов

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

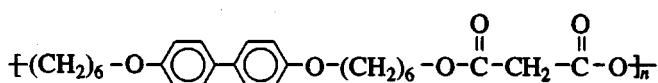
Поступила в редакцию 01.06.95 г.

Исследованы гидродинамические, оптические и электрооптические свойства молекул линейного ароматического полиэфира, содержащего мезогенные бифенилоксигексаметиленовые фрагменты в полимерной цепи. Опыты проводили в разбавленных растворах. Равновесная жесткость данного полимера близка к жесткости исследованных ранее гребнеобразных полимеров с основной цепью, идентичной молекуларной цепи исследованного полимера. Однако гидродинамический поперечник этого полимера в 2–2.5 раза меньше поперечника тех же гребнеобразных полимеров. Динамооптические характеристики изученного полимера согласуются со структурой его молекул и близки к результатам, полученным ранее для полимеров сходного строения. Результаты электрооптических исследований полимера сопоставлены с данными, относящимися к его низкомолекулярному структурному аналогу и ряду других ароматических полиэфиров. Это позволило проанализировать роль полярной сложнозефирной группировки молекулы в наблюдаемом эффекте Керра.

ВВЕДЕНИЕ

В ряде опубликованных работ мы изучали гидродинамические и электрооптические свойства в разбавленных растворах комбинированных полимеров, содержащих мезогенные группы в основной и боковых цепях их молекул [1–3]. Были обнаружены весьма необычные молекулярно-массовые зависимости гидродинамических характеристик (поступательного трения и вязкости) этих полимеров, отражающие специфику гребнеобразной структуры их молекул. Проведенные исследования также показали сильную зависимость электрооптических свойств изучаемых макромолекул от анизотропии и дипольной архитектуры боковых мезогенных групп.

В настоящей работе аналогичные исследования проведены с линейным полимером



молекулы которого не содержат мезогенных боковых групп, однако состоят из цепей, структура которых не отличается от структуры основных цепей исследованных ранее [1–3] комбинированных полимеров.

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научного фонда и Российского правительства (грант R5Z 300).

Синтез этого полимера описан в работе [4]. Наличие мезогенных бифенилоксигексаметиленовых фрагментов в цепях исследуемого полимера обеспечивает его термотропный мезоморфизм, проявляющийся в смектической фазе полимера в области (117–140)°С.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимер, растворенный в хлороформе, был разделен на пять фракций дробным осаждением из раствора этанолом. Характеристические вязкости $[\eta]$ фракций определяли в хлороформе (вязкость $\eta_0 = 0.54$ сП) при 25°C в капиллярном вискозиметре Оствальда. Время истечения хлороформа в капилляре вискозиметра составляло 143.5 с на 1 см³ растворителя. Величины $[\eta]$ приведены в таблице. Средняя по фракциям величина константы Хаггинса составляла $k' = 0.3$.

Коэффициенты поступательной диффузии в хлороформе при 25°C измеряли на поляризационном диффузометре [5, гл. 3]. Дисперсию концентрационной границы σ^2 определяли из максимальной ординаты наблюдаемой интерференционной кривой и площади под ней [5, гл. 3].

Зависимости σ^2 от времени диффузии t имели стандартный вид. Из наклонов прямолинейных

Молекулярные и гидродинамические характеристики полиэфира с бифенилоксиалкиленовыми фрагментами в цепи (хлороформ, 25°C)

Фракция, №	$[\eta] \times 10^{-2}$, см ³ /г	$D \times 10^7$, см ² /с	dn/dc , см ³ /г	$(-S) \times 10^{13}$, с	$M \times 10^{-3}$	$A_0 \times 10^{10}$, эрг/К
1	0.49	7.0	0.09	1.3	25.0	2.90
2	0.305	12.6	0.10	0.9	9.6	3.35
3	0.27	12.7	0.10	—	8.2*	—
4	0.17	18.0	0.10	0.5	3.8	2.95
5	0.10	33.0	0.08	—	1.3*	—

* Величина $M_{D\eta}$, найденная из измерения D и $[\eta]$.

зависимостей σ^2 от t рассчитывали коэффициенты диффузии фракций D по формуле $D = \sigma^2/2t$. Из площадей, заключенных под интерференционными кривыми, определяли величины инкрементов показателей преломления dn/dt для исследованных фракций полимера в хлороформе при 25°C. Найденные величины D , а также значения dn/dc приведены в таблице. Для фракций 1, 2 и 4 определяли коэффициенты флотации $-S$ полимера в хлороформе при 25°C. Измерения выполняли на аналитической ультрацентрифуге 3170/В фирмы МОМ (Венгрия), снабженной поляризационно-интерферометрической приставкой [5, гл. 3]. Скорость вращения ротора ультрацентрифуги составляла 3.6×10^4 об/мин. Использовали двухсекторную кювету, позволяющую образовать искусственную начальную границу между раствором и растворителем.

На рис. 1 приведены зависимости $\ln x$ (x – координата максимума концентрационной границы) от времени флотации t . Коэффициенты флотации рассчитывали по формуле $(-S) = \omega^2 d \ln x / dt$ (ω – угловая скорость вращения ротора: $\omega = 3770$ рад/с) и приведены в таблице. Для фракций 1, 2 и 4 значения ММ рассчитывали из измерений $(-S)$ и D по формуле Сведберга $M_{SD} = [(-S)/D]RT/(\bar{v} \rho - 1)$.

Величину парциального удельного объема полимера $\bar{v} = 0.80$ см³/г получали для нефракционированного образца в хлороформе при 25°C из пикнометрических измерений. Для тех же фракций в таблице приведены значения гидродинамического инварианта $A_0 = \eta_0 D (M[\eta]/100)^{1/3} T^{-1}$ [5, 6]. Средняя величина A_0 составляет $(A_0)_{cp} = (3.0 \pm 0.2) \times 10^{-10}$ эрг/град, и она использована при расчете ММ остальных двух фракций. Величины M для последних определяли из значений $[\eta]$ и D по формуле $M_{D\eta} = (A_0 T / \eta_0)^3 (D^3 [\eta])^{-1}$ [5, 6]. Полученные значения M_{SD} и $M_{D\eta}$ приведены в таблице.

Двойное лучепреломление в потоке (ДЛПП) измеряли в титановом динамооптиметре с внутренним ротором высотой 3.21 см и диаметром 3 см. Зазор между статором и ротором составлял 0.022 см. Применили фотоэлектрическую схему

регистрации с модуляцией эллиптичности поляризации света для повышения чувствительности [5]. В качестве источника света использовали Не-Не-лазер (длина световой волны $\lambda = 6328 \times 10^{-8}$ см). Эллиптический поворотный компенсатор имел относительную разность хода $\Delta\lambda/\lambda = 0.0366$. Измерения ДЛПП проводили при 20°C, для чего применяли принудительное водяное термостатирование прибора.

Равновесное электрическое двойное лучепреломление (ЭДЛП) изучали с применением фотоэлектрической методики, подробно описанной в работе [7] в стеклянной ячейке с титановыми электродами длиной 3 и зазором 0.03 см между ними. Использовали модуляцию эллиптичности поляризации света для повышения чувствительности и Не-Не-лазер в качестве светового источника. Эллиптический поворотный компенсатор имел относительную разность хода $\Delta\lambda/\lambda = 0.01$. Чтобы избежать возможности влияния полярных свойств среды на электрооптические характеристики изучаемого полимера [8, 9], измерения ЭДЛП проводили с использованием неполярного

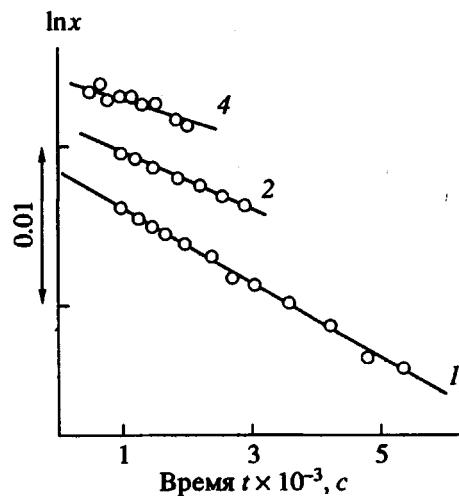


Рис. 1. Зависимость $\ln x$ (x – координата максимума флотирующей границы) от времени t . Цифры у прямых соответствуют номерам фракций в таблице.

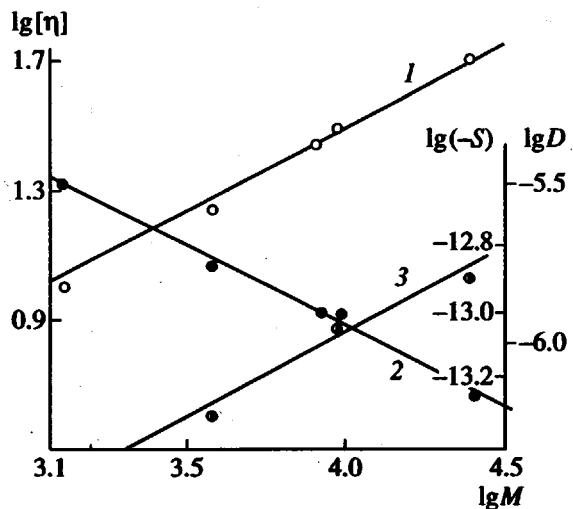


Рис. 2. Зависимость $\lg[\eta]$ (1), $\lg D$ (2) и $\lg(-S)$ (3) от $\lg M$ в хлороформе при 25°C .

слабопроводящего растворителя диоксана (ДО). В силу ограниченной растворимости исследуемых объектов в ДО при комнатной температуре измерения ЭДЛП осуществляли при 60°C , для чего ячейку Керра помешали в электронагреваемый воздушный термостат.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гидродинамические свойства

Полученные значения $[\eta]$, D и $(-S)$ представлены на рис. 2 в виде зависимостей от M в логарифмических координатах. Эти зависимости могут быть аппроксимированы прямыми. Соответствующие им уравнения Марка–Куна–Хаувинка для $[\eta]$, D и $(-S)$ исследованного полимера в хлороформе (25°C) имеют вид

$$[\eta] = K_\eta M^a, \quad D = K_D M^{-b}, \quad (-S) = K_S M^{1-b}, \quad (1)$$

где $a = b = 0.5$, $K_\eta = 0.298 \pm 0.020 \text{ (см}^3/\text{г)}$, $K_D = (1.19 \pm 0.08) \times 10^{-4} \text{ (см}^2/\text{с)}$, $K_S = (8.9 \pm 0.9) \times 10^{-16} \text{ (с)}$.

Полученные зависимости типичны для гомологического ряда линейных (“тонких”) гибкоцепных полимеров в отсутствие эффектов исключенного объема (т.е. в θ -растворителе) и при не-протекаемости макромолекул.

Для изучаемого полимера, как видно, θ -растворителем служит хлороформ при 25°C . В диоксане при 25°C этот полимер нерастворим, однако диоксан при той же температуре является θ -растворителем для гребнеобразного полимера 2, исследованного в работе [2]. Худшая растворимость изучаемого здесь линейного полимера по сравнению с гребнеобразными полимерами [1, 2], вызвана, очевидно, отсутствием в его молекулах боковых цепей, содержащих гибкие алифатические фрагменты.

Тот факт, что во всех трех уравнениях Марка–Куна–Хаувинка в формуле (1) показатели степени $a = b = 1/2$, означает, что коэффициенты K_η и K_D могут быть представлены выражениями

$$K_\eta = \Phi_\infty (A/M_L)^{3/2} \quad (2)$$

$$K_D = (kT/\eta_0 P_\infty)(M_L/A)^{1/2},$$

где A – длина сегмента Куна, $M_L = M_0/\lambda$ – ММ единицы длины цепи (M_0 – ММ повторяющегося звена цепи, λ – его длина), Φ_∞ – постоянная Флори, P_∞ – постоянная теории поступательного трения молекулярной цепи, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

Полагая $\Phi_\infty = 2.87 \times 10^{23}$ моль $^{-1}$ и $P_\infty = 5.11$ [5], а также принимая во внимание, что для изучаемого здесь полимера величина $M_L = 14.4 \times 10^8 \text{ см}^3$ ($M_0 = 454$, $\lambda = 31.5 \times 10^{-8} \text{ см}$), по экспериментальным значениям K_D и K_η , приведенным в уравнении (1), находим, согласно соотношению (2), величины $A_D = (23 \pm 3) \times 10^{-8} \text{ см}$ и $A_\eta = (15 \pm 3) \times 10^{-8} \text{ см}$ соответственно.

Различие величин A_D и A_η , как обычно, вызывается не погрешностями измерений D и $[\eta]$, а взаимным несоответствием постоянных P_∞ и Φ_∞ , фигурирующих в теориях гидродинамических свойств червеобразной цепи [5, гл. 4].

Вместе с тем величины A_D и A_η , полученные для исследуемого здесь полимера, совпадают с такими же величинами, определенными в работах [1, 2] для гребнеобразных полимеров 1 и 2.

Последнее обстоятельство означает, что стерические взаимодействия боковых цепей в молекулах полимеров 1 и 2 достаточно малы, чтобы не оказывать сколько-нибудь заметного влияния на равновесную жесткость макромолекул. Последняя определяется, таким образом, лишь равновесной жесткостью основной цепи.

Величина гидродинамического поперечника d молекул исследуемого полимера может быть определена из условия непротекания его молекул, следующего из уравнения (1). Для гибкоцепных полимеров это условие может быть получено из анализа [1] зависимостей $[\eta]$ и D от M для червеобразной цепи при $d/A \geq 0.2$. Согласно работе [1], условие непротекания молекул в случае гибкоцепных полимеров представляется уравнением

$$B_2 = -[1 - 0.01412(d/A)^2 + 0.00592(d/A)^4] \times \\ \times \ln(d/A) - 1.0561 - 0.1667(d/A) - \\ - 0.19(d/A)^2 - 0.0224(d/A)^3 + 0.19(d/A)^4 = 0 \quad (3)$$

применительно к измерениям поступательной диффузии (см. формулу (8) в работе [1]) и выражением

$$\ln(A/d) - 0.75 = 0 \quad (4)$$

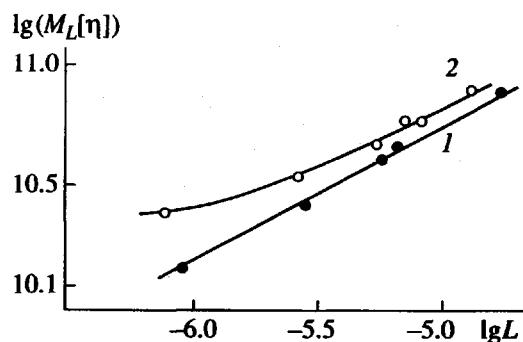


Рис. 3. Зависимость $\lg(M_L[\eta])$ от $\lg L$ для линейного полиэфира в хлороформе (1) и гребнеобразного полимера [2] в диоксане (2). $T = 25^\circ\text{C}$.

в случае характеристической вязкости (см. формулу (16) в работе [1]). Величина гидродинамического поперечника цепи, вычисленная из уравнений (3) и (4), $d_D = d_\eta = (7 \pm 2) \text{ \AA}$, что находится в разумном соответствии с геометрической величиной поперечника молекулярной цепи исследуемого линейного полимера, оцениваемой по структурной формуле последнего. В то же время, эта величина в 2–2.5 раза меньше значения d , полученного для гребнеобразных полимеров [1, 2].

Для сопоставляемых полимеров, изученного в настоящей работе линейного полиэфира в хлороформе (θ -растворитель) и гребнеобразного полимера в диоксане (θ -растворитель), ранее изученного в работе [2], на рис. 3 в логарифмических координатах приведены зависимости $M_L[\eta]$ от L (L – контурная длина молекулярной цепи). Величина $M_L = 24.5 \times 10^8 \text{ см}^{-1}$ для гребнеобразного полимера [2] и $14.4 \times 10^8 \text{ см}^{-1}$ для исследуемого нами полимера.

Можно отметить некоторые характерные различия зависимостей, представленных на рис. 3. Значения $M_L[\eta]$ для гребнеобразного полимера превосходят значения $M_L[\eta]$ для линейного полимера при одной и той же длине молекулярной цепи L . Это означает, что рост эффективного поперечника d молекулярной цепи при сохранении ее длины L приводит к повышению вращательного трения макромолекулы в θ -растворителе. В отличие от прямой 1 для линейного полимера, зависимость $M_L[\eta]$ от L для гребнеобразного полимера изображается кривой 2, наклон которой увеличивается с ростом длины цепи, не превосходя, однако, наклона прямой 1. Иными словами, показатель степени a в уравнении Марка–Куна–Хаувинка для гребнеобразного полимера меньше 0.5 и растет с удлинением молекулярной цепи. Эта особенность отражает специфику гидродинамического поведения гребнеобразных молекул в растворах. В теории червеобразных цепей такой эффект выражается в больших значениях их

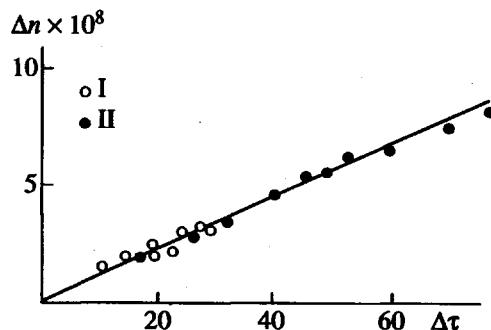


Рис. 4. Зависимость двулучепреломления Δn от напряжения сдвига Δt для растворов фракции 2 в ТХЭ концентрации $1.03 \times 10^{-2} \text{ г}/\text{cm}^3$ (I) и фракции 1 в ПХЭ концентрации $0.95 \times 10^{-2} \text{ г}/\text{cm}^3$ (II).

относительного диаметра d/A . Эти вопросы подробно обсуждали в работах [1, 2].

Оптические и электрооптические свойства

Результаты, полученные методом ДЛПП, иллюстрируют рис. 4, на котором представлены зависимости ДЛПП Δn от напряжения сдвига $\Delta t = g(\eta - \eta_0)$ (g – градиент скорости потока, η и η_0 – вязкость раствора и растворителя соответственно) для фракции 1 в пентахлорэтане (ПХЭ) и фракции 2 в тетрахлорэтане (ТХЭ). Видно, что экспериментальные точки хорошо описываются одной линейной зависимостью. Это свидетельствует о незначительной роли эффектов формы для изученного полимера, а также об отсутствии молекулярно-массовой зависимости ДЛПП в области ММ, к которой принадлежат фракции 1 и 2.

По наклону прямой рис. 4 несложно определить величину оптического коэффициента сдвига исследуемого полимера $\Delta n/\Delta t = 12 \times 10^{-10} \text{ г}^{-1} \text{ см} \text{ c}^2$. Учитывая, что по данным гидродинамических исследований макромолекулы фракций 1 и 2 находятся в конформации гауссова клубка, величину оптической анизотропии сегмента Куна $\alpha_1 - \alpha_2$ их молекул можно рассчитать, используя соотношение [5]

$$\Delta n/\Delta t = (4\pi/45kTn)(n^2 + 2)^2(\alpha_1 - \alpha_2), \quad (5)$$

где n – показатель преломления растворителя, k и T имеют свои обычные значения. Величина $\alpha_1 - \alpha_2$ для фракции 1 в ПХЭ оказалась равной $148 \times 10^{-25} \text{ см}^3$, а для фракции 2 в ТХЭ $153 \times 10^{-25} \text{ см}^3$. Используя определенное выше значение A , можно вычислить величину оптической анизотропии единицы длины молекулярной цепи $\beta = (\alpha_1 - \alpha_2)/A = 10 \times 10^{-17} \text{ см}^2$ и оптическую анизотропию повторяющегося звена $\Delta a = \beta\lambda_0 = 315 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ для изученного полимера.

Значения $\alpha_1 - \alpha_2$, β и Δa исследованных в настоящей работе полимеров близки к соответствую-

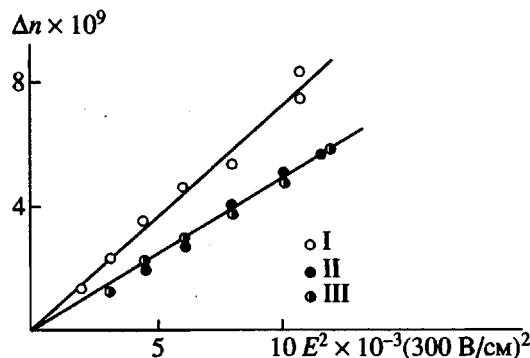


Рис. 5. Зависимость двулучепреломления Δn от квадрата напряженности электрического поля E^2 для растворов фракции 2 концентрации $2.07 \times 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$ в ДО (I), для раствора *n-n*-диоксиоктилдифенила концентрации $9.5 \times 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$ в ДО (II) и для чистого ДО (III). Температура растворов и диоксана 60°C .

ющим значениям для полимеров сходной структуры с мезогенными боковыми группами [1, 3]. Этот факт является дополнительным подтверждением вывода, сделанного в работах [1, 3] о том, что динамооптические характеристики изученных ранее комбинированных мезогенных полимеров в разбавленных растворах определяются прежде всего их основной цепью. Оптически анизотропные мезогенные ядра в боковых цепях не вносят заметного вклада в ЭДЛП, так как они отделены гексаметиленовыми фрагментами от основной цепи, а потому ориентационная корреляция между ними и основной цепью в значительной мере ослаблена.

Результаты, полученные методом равновесного ЭДЛП, представлены на рис. 5 в виде зависимости Δn от квадрата напряженности электрического поля E^2 для раствора концентрации $c = 2.07 \times 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$ фракции 2 в ДО. Видно, что зависимость выражена прямой, проходящей через начало координат. Это соответствует закону Керра в области использованных напряженностей электрического поля. По полученной зависимости несложно определить величину константы Керра $K = (\Delta n / \Delta n_0) / c E^2$, исходя из разности ЭДЛП раствора Δn при концентрации c и растворителя Δn_0 . Величина K для изученного полимера оказалась положительной и равной $K = 11 \times 10^{-12} \text{ г}^{-1} \text{ см}^5 (300 \text{ В})^{-2}$.

Для выяснения роли мезогенных ядер и полярных группировок в наблюдаемом для полимера ЭДЛП исследовали эффект Керра в растворах *n-n*-диоксиоктилдифенила $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH}_3$, моделирующего мезогенное ядро исследованного полимера, с присоединенными к нему гибкими фрагментами. Результаты этого эксперимента

также представлены на рис. 5. Видно, что константа Керра *n-n*-диоксиоктилдифенила с учетом погрешности, с которой она получена, практически равна нулю. Вместе с тем K исследованного полимера положительна и может быть надежно измерена. Указанный факт свидетельствует о том, что существенную роль в формировании электрооптических свойств полимера играют полярные сложноэфирные группировки, несмотря на то, что они отделены от оптически анизотропных мезогенных ядер гексаметиленовыми фрагментами, ослабляющими корреляцию между диполями и мезогенными ядрами.

Электрооптические характеристики исследованного полимера полезно сопоставить с аналогичными данными, полученными в других работах [10, 11] для *пара*-ароматических полиэфиров. Эти полимеры, как и исследованные в настоящей работе, содержат в макромолекуле бензольные кольца и сложноэфирные группировки, однако последние присоединены непосредственно к ароматическим (оптически анизотропным) фрагментам цепи. Такая структура молекулы приводит к тому, что константа Керра для этих полимеров невелика по абсолютной величине и отрицательна по знаку. Последнее обусловлено большим углом наклона дипольных моментов сложноэфирных группировок по отношению к оси наибольшей поляризуемости оптически анизотропного фрагмента цепи.

Для полимера, исследованного в настоящей работе, в случае *транс*-конформации гексаметиленовой цепи диполи сложноэфирных группировок составляют угол, близкий к критическому ($\theta = 54.7^\circ$), с осью бифениленовых фрагментов. Однако дипольные моменты отделены от оптически анизотропных участков гибкими фрагментами, наличие которых приводит к тому, что ориентационная корреляция между продольной составляющей диполя (вдоль контура цепи) и мезогенным фрагментом выражена сильнее, чем аналогичная корреляция для поперечной составляющей диполя. Возможность такого различия в ориентационных корреляциях двух составляющих диполей для цепных полимерных молекул известна и обсуждалась в работе [12]. Этим различием можно объяснить положительный знак ЭДЛП в растворах изученного нами полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Цветков В.Н., Бушин С.В., Астапенко Э.П., Цветков Н.В., Скороходов С.С., Зуев В.В., Центель Р., Потиш Х. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 6. С. 983.
- Бушин С.В., Цветков В.Н., Астапенко Э.П., Беляева Е.В., Скороходов С.С., Зуев В.В., Центель Р. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 1. С. 19.

3. Цветков Н.В., Цветков В.Н., Зуев В.В., Скороходов С.С., Центель Р. // Высокомолек. соед. (в печати).
4. Reck B., Ringsdorf H. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1985. V. 8. P. 291.
5. Tsvetkov V.N. Rigid-Chain Polymers. New York: Plenum Press, 1989.
6. Tsvetkov V.N., Lavrenko P.N., Bushin S.V. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1984. V. 22. P. 3447.
7. Цветков В.Н., Коломиец И.П., Лезов А.В., Степченков А.С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1327.
8. Цветков Н.В., Диденко С.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1640.
9. Tsvetkov V.N., Tsvetkov N.V. // Russian Chemical Reviews. 1993. V. 62. № 9. P. 851.
10. Цветков В.Н., Андреева Л.Н., Филиппов А.П., Беляева Е.В., Скороходов С.С., Степанова А.С. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 2. С. 391.
11. Цветков Н.В., Погодина Н.В., Зуев В.В. // Высокомолек. соед. (в печати).
12. Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 395.

Hydrodynamic, Dynamooptical, and Electrooptical Characteristics of a Linear Polyester Containing Mesogenic Biphenyloxyalkylene Fragments in the Polymer Chain

S. V. Bushin, N. V. Tsvetkov, E. P. Astapenko, V. N. Tsvetkov,
E. V. Belyaeva, V. V. Zuev, and S. S. Skorokhodov

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

Abstract—Hydrodynamic, optical, and electrooptical properties of the molecules of linear aromatic polyester containing mesogenic biphenyloxyhexamethylene fragments in the main chain were studied. The studies were conducted in dilute solutions. Equilibrium rigidity of this polymer is close to the rigidity of comb-shaped polymers with the main chain identical to that of the polymer examined in this study. However, hydrodynamic cross section of this polymer is 2–2.5 times smaller than the cross section of the comb-shaped polymers. Dynamooptical characteristics of the examined polymer agree with the structure of its molecules and are similar to the results reported previously for polymers of like structure. The results of electrooptical studies of the polymer were compared with the data for a low-molecular-mass structural analog and a number of other aromatic polyesters. On this basis, the role of the polar ester group of the molecule in the observed Kerr effect was analyzed.