

УДК 541.64:532.73

# АССОЦИАЦИЯ ДВУХКОЛЬЦЕВЫХ МЕЗОГЕННЫХ МОЛЕКУЛ В РАСТВОРЕ В СВОБОДНОМ И В СВЯЗАННОМ МАКРОЦЕПЬЮ СОСТОЯНИЯХ

© 1997 г. О. В. Окатова\*, П. Н. Лавренко\*, М. Olbrich\*\*

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

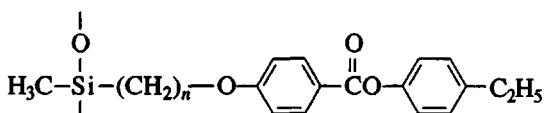
\*\*Polymer Institut Dr. R. Stenner GmbH, D-65439  
Flörsheim-Wicker, Quellenstr. 3, Deutschland

Поступила в редакцию 10.12.96 г.

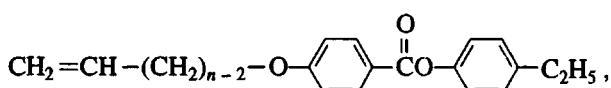
Принята в печать 14.04. 97 г.

Методами вискозиметрии, поступательной диффузии и седиментации изучена температурная зависимость гидродинамических свойств и определена кажущаяся ММ подвижных частиц в растворе для трех гребнеобразных ЖК-полифенилбензоатметилсилоксанов с алкильными спейсерами в боковой цепи, содержащими от 4 до 11 С-атомов, а также для низкомолекулярных соединений – модельных аналогов боковых цепей. Обнаружена температурно обратимая агрегация молекул данных соединений в разбавленном растворе в бензоле при температурах ниже 26°C. Наиболее устойчивые димеры и тримеры образуются в случае молекул с наиболее длинными алифатическими "хвостами" и спейсерами.

Недавно исследованы электрооптические, динамооптические и гидродинамические свойства в растворе трех новых термотропных полифенилбензоатметилсилоксанов



(n = 4 (P4), 6 (P6), 11 (P11)) и их мономерных аналогов [1–3]



где n = 4 (M4), 6 (M6), 11 (M11).

Эти исследования выявили аномальные изменения постоянной Керра при повышенных и пониженных температурах, сходные с наблюдавшимися ранее для полифенилметакриловых эфиров алcoxисилензойной кислоты [4]. Последние были объяснены резким увеличением внутри- и надмолекулярной ориентационно-полярной упорядоченности мезогенных участков цепи при приближении к температуре фазового разделения.

В настоящей работе рассматривается вопрос, в какой мере аномалии, наблюдавшиеся в эффекте Керра [1–3], связаны со способностью к ассоциации молекул полимеров P4–P11 и мезогенных соединений M4–M11. Для ответа на этот вопрос вы-

полнены температурные исследования гидродинамических свойств названных соединений в разбавленных растворах в бензоле.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение образцов и их первичная характеристика описаны ранее [1]. Вискозиметрию и седиментационно-диффузионный анализ выполняли в бензоле (марка УФ) с плотностью  $\rho_s = 0.8727 \text{ г/см}^3$ , вязкостью  $\eta_s = 0.595 \times 10^{-2} \text{ г/см}$  с при 26°C и показателем преломления  $n_D = 1.5011$ .

Скоростную седиментацию наблюдали с использованием той же экспериментальной техники, что и ранее [1], при скорости вращения ротора  $n = 40 \times 10^3 \text{ об/мин}$ . Для регистрации использовали высокочувствительную поляризационно-интерферометрическую приставку [5] с толщиной шпатов 0.020 см. Коэффициент седиментации  $s$  определяли по смещению во времени центра тяжести седиментационной кривой (рис. 1). Поправку на концентрационную зависимость  $s(c)$  вводили с помощью уравнения [6]  $s_0 = s(1 + 1.7[\eta]c)$ , где  $s_0 = \lim(c \rightarrow 0)s$ . Величины  $s_0$  приведены в табл. 1.

Вязкость измеряли по методике, описанной ранее [1]. Поправка на кинетическую энергию была пренебрежимо мала. Характеристическую вязкость  $[\eta]$  получали путем экстраполяции приведенной вязкости  $\eta_{ud}/c$  к нулевой концентрации раствора  $c$ ; экстраполяцию выполняли согласно уравнению Хаггинса  $\eta_{ud}/c = [\eta] + [\eta]^2 k_x c$ ,

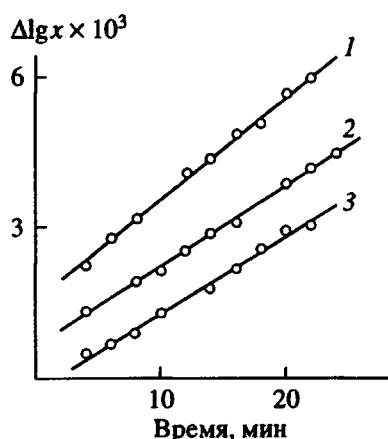


Рис. 1. Зависимость  $\Delta \lg x$  ( $x$  – расстояние от оси вращения ротора до седиментационной границы) от времени для P4 (1), P6 (2) и P11 (3). Концентрация раствора в бензине  $c = 0.664$  (1),  $0.697$  (2) и  $0.665$  г/дл (3);  $T = 26^\circ\text{C}$ .

где  $\eta_{ud}$  – удельная вязкость раствора,  $k_X$  – константа Хаггинаса. Зависимости  $\eta_{ud}/c$  от концентрации раствора представлены на рис. 2, а величины  $[\eta]$  и  $k_X$  – в табл. 1.

Парциальный удельный объем  $\bar{V}$  находили по плотности полимера как  $\bar{V} = 1/\rho$ . Для P11 плотность, определенная методом плавучести, равна  $1.127 \text{ г/см}^3$ . Следовательно,  $\bar{V}$  и фактор плавучести  $(1 - \bar{V}\rho_0)$  в бензине при  $26^\circ\text{C}$  составляют  $0.887$  и  $0.2256 \text{ см}^3/\text{г}$  соответственно.

Поступательную диффузию полимерных молекул в растворе исследовали градиентным методом, в котором создается резкая граница между растворителем и раствором (или между двумя растворами разной концентрации  $c_1$  и  $c_2$ ). Использовали специальную ячейку [7] из тефлона и

диффузометр конструкции Цветкова [8]. Коэффициент диффузии  $D$  определяли по изменению во времени дисперсии  $\sigma^2$  диффузионной кривой:  $D = (1/2)\partial\sigma^2/\partial t$ . Значение  $\sigma^2$  рассчитывали методом площадей и максимальных ординат. Графики зависимости  $\sigma^2$  от времени представлены на рис. 3 и 4, а величины  $D$  – в табл. 1 и 2. Для полимеров и мономеров поправка на зависимость  $D(c)$  при использованных концентрациях лежала в пределах экспериментальной погрешности. Диффузию мономеров изучали в аналитической ультрацентрифуге при малой скорости вращения ротора  $n = 8 \times 10^3$  об/мин. Надежность эксперимента проверяли с помощью стандартного образца нафтилина.

Площадь под диффузионной кривой использовали для определения инкремента показателя преломления  $dn/dc$ . Последний в изучаемых системах не превышал  $0.046 \text{ см}^3/\text{г}$ . Поэтому эксперименты проводили при достаточно высоких концентрациях, а концентрационные эффекты учитывали введением соответствующих поправок.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для полимерных молекул в бензине при  $26^\circ\text{C}$  характерны симметричные седиментационные кривые и линейные зависимости  $\lg x$  ( $x$  – координата седиментационной границы) от времени (рис. 1). Последнее свидетельствует об отсутствии заметных эффектов давления и радиального разбавления. Введенная поправка на концентрационную зависимость  $s(c)$  не превышала 15% в согласии с малыми величинами  $[\eta]$ . При температурах, значительно отличающихся от  $26^\circ\text{C}$ , возникли проблемы невоспроизводимости данных. Поэтому лишь диффузионные и вязкостные свойства полимеров были проанализированы в

Таблица 1. Гидродинамические характеристики мономеров и полимеров в бензине при  $26^\circ\text{C}$

Соединение	$[\eta]$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$k_X$	$D \times 10^7$ , $\text{см}^2/\text{с}$	$dn/dc$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$s_0 \times 10^{13}$ , $\text{с}$	$M_{sd} \times 10^{-3}$ , $\text{г/моль}$	$A_0 \times 10^{10}$ , $\text{эрд}/\text{К моль}^{1/3}$
M4	2.2	1.0	90	0.048	–	0.0296*	3.3
M6	2.2	1.1	87	0.037	–	0.324*	3.3
M11	2.8	0.75	75	0.026	–	0.395*	3.3
P4	13	0.37	7.4	0.043	5.0	74	3.1
P6	13	0.46	7.6	0.039	4.4	64	3.1
P11	10	1.7	8.4	0.029	3.8	50	2.8

\* Рассчитана по химической формуле.

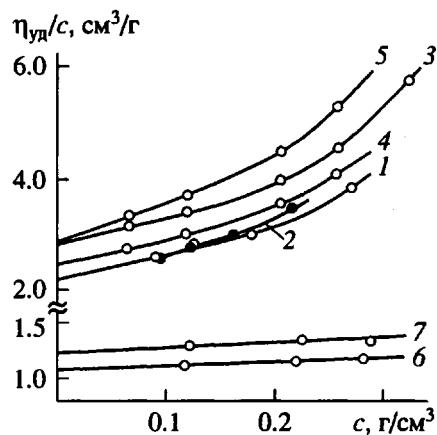


Рис. 2. Концентрационная зависимость приведенной вязкости бензольного раствора мономеров M4 (1), M6 (2) и M11 (3) при 26°C, M11 при 50 (4) и 8°C (5) и нафталина при 50 (6) и 20 °C (7).

зависимости от температуры. Зависимости  $\eta_{\text{уд}}/c$  от  $c$  для мономеров линейны лишь в области малых концентраций (рис. 2). Однако и в этой области значения  $k_x$  для некоторых соединений были больше обычных (превышали единицу). Подобный эффект был отмечен для растворов соединений, склонных к внутреннему структурированию, возможному даже при больших разбавлениях [9]. Действительно, если время жизни агрегата молекул велико и асимметрия формы агрегата превышает асимметрию макромолекулы, то агрегация

должна сопровождаться увеличением  $[\eta]$ . При этом  $k_x$  может иметь обычное значение, характерное для молекулярно-дисперсного раствора. Если же время жизни агрегата невелико и степень агрегации зависит от концентрации (уменьшается по мере разбавления раствора), то величина  $[\eta]$  приближается к значению, характеризующему отдельную макромолекулу. Вместе с тем  $k_x$  может значительно отличаться от обычного значения (быть больше или меньше в зависимости от соотношения асимметрии формы агрегата и молекулы).

Экспериментальные данные использовали для расчета гидродинамического параметра  $A_0$ , независимого от молекулярной массы и определяемого уравнением [10]

$$A_0 = (D\eta_s/T)^{2/3}([\eta][s]R/100)^{1/3}$$

Здесь  $[s] = s_0\eta_s/(1 - \bar{V}\rho_0)$ ,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – температура. Для мономеров  $A_0$  рассчитывали из диффузионно-вискозиметрических данных по уравнению

$$A_0 = (D\eta_s/T)(M[\eta]/100)^{1/3},$$

где  $M$  – ММ, соответствующая химической формуле. Среднее значение  $A_0$  для полимеров  $(3.2 \pm 0.2) \times 10^{-10}$  эрг/К моль<sup>1/3</sup> совпадает с  $A_0$  для других гребнеобразных полимеров [10]. Отметим, что значения  $A_0$ , рассчитанные для мономеров (табл. 2), близки к величинам  $A_0$ , полученным

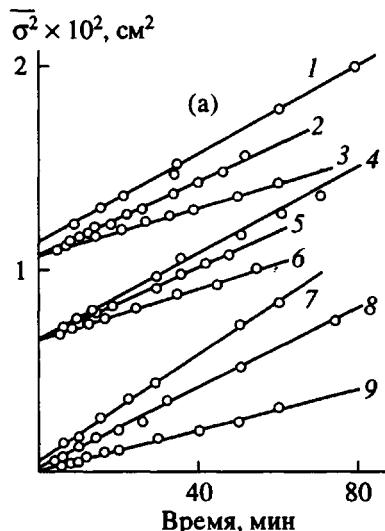


Рис. 3. Дисперсия  $\sigma^2$  спектра смещений макромолекул в области диффузионной границы в зависимости от времени в растворе полимеров (а) и мономеров (б) в бензоле. а: P4 (1-3), P6 (4-6) и P11 (7-9) при  $T = 42.5$  (1), 26 (2, 5, 8), 8 (3, 6, 9), 43.5 (4) и 51.5°C (7);  $c = 2.03$  (1), 1.90 (2), 1.91 (3), 1.77 (4), 1.79 (5), 1.80 (6), 2.14 (7), 2.10 (8) и 2.20 г/дл (9); б: M4 (1-3), M6 (4-6) и M11 (7-9) при  $T = 47.5$  (1, 7), 26 (2, 5, 8), 8 (3, 6, 9) и 48°C (4);  $c = 2.34$  (1), 1.77 (2), 1.78 (3), 2.08 (4), 1.43 (5), 1.44 (6), 3.12 (7), 1.77 (8) и 1.78 г/дл (9). Группы кривых 1-3 и 4-6 смещены вверх по оси ординат на отмеченную величину.

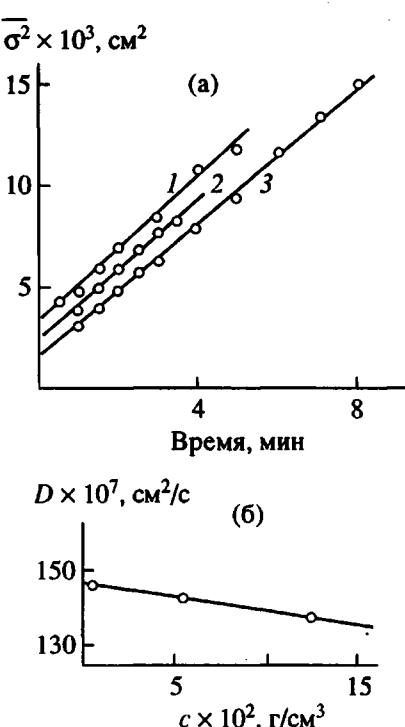


Рис. 4. Зависимость  $\bar{\sigma}^2$  от времени для нафталина в растворе в бензole (а) и зависимость коэффициента диффузии от концентрации (б). а:  $T = 26^\circ\text{C}$ ,  $\bar{c} \times 10^2 = 10^2 \times (c_1 + c_2)/2 = 0.49$  (1), 5.54 (2) и  $12.56 \text{ г}/\text{см}^3$  (3). Прямые – линейная аппроксимация.

для полимеров. Следовательно, дисперсность полимерного раствора при  $26^\circ\text{C}$  близка к таковой для раствора мономера, и оба раствора являются молекулярно-дисперсными.

ММ определяли с помощью уравнения Сведенберга  $M_{s,D} = RT(s_0/D)/(1 - \bar{V}\rho_s)$ . Значения ММ приведены в табл. 2. Степень полимеризации образцов (равная 210, 170 и 110 для Р4, Р6 и Р11 соответственно) достаточно высока, чтобы заключить, что макромолекулы в растворе находятся в клубкообразной конформации.

#### Диффузия мономеров

Высокая трансляционная подвижность маленьких частиц в растворе усложняет проведение диффузионного эксперимента [7]. Для проверки надежности методики, используемой для изучения быстродиффундирующих частиц, мы провели эксперименты со стандартным образцом нафталина, растворенным в бензole, при различных концентрациях раствора. Полученные вискозиметрические и диффузионные данные представлены на рис. 2 и 4. При  $20^\circ\text{C}$  были определены следующие величины:  $D_0 = \lim(c \rightarrow 0) D = (145 \pm 5) \times$

$\times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ ;  $k_s = 0.45 \text{ см}^3/\text{г}$ ;  $[\eta] = 1.25 \text{ см}^3/\text{г}$ ;  $k_X = 0.3$ ;  $A_0 = 3.75 \times 10^{-10} \text{ эрг}/\text{К моль}^{1/3}$ ;  $dn/dc = 0.10 \text{ см}^3/\text{г}$ . Здесь  $k_s$  – концентрационный параметр в уравнении  $D = D_0(1 - k_s c)$ . Полученное значение  $D_0$  практически совпадает с известным из литературы [11] ( $146 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ ). Следовательно, надежными можно считать и выполненные тем же методом исследования диффузии мономеров со сходной высокой подвижностью молекул в растворе.

#### Ассоциация

Прочное связывание линейных цепей в растворе изменяет обычно поступательную и вращательную подвижность отдельной частицы. В частности, коэффициент диффузии  $D$  и его концентрационная зависимость чувствительны к агрегации [12]. Величина  $[\eta]$  тоже чувствительна к агрегации, если последняя сопровождается изменением асимметрии формы частицы. Поэтому диффузионные или вискозиметрические данные, взятые в отдельности, не могут служить надежными источниками определения массы отдельной частицы (характеризующей число агрегации). Инвариантным к эффекту формы, но чувствительным к массе движущейся частицы, является произведение  $(D\eta_s)^3[\eta]$ . Поэтому к обнаружению агрегации были привлечены диффузионно-вискозиметрические данные.

На рис. 3 представлена временная зависимость дисперсии диффузионной кривой  $\bar{\sigma}^2$  для полимеров и мономеров. Значения  $D$ , полученные из наклонов линейных аппроксимаций, даны в табл. 2. Вискозиметрические данные представлены кривыми 5–7 на рис. 2. Видно, что  $[\eta]$  уменьшается с повышением температуры  $T$ . Температурный коэффициент вязкости  $\Delta \ln [\eta]/\Delta T$  равен  $-0.003$ ,  $-0.004$  и  $-0.002 \text{ K}^{-1}$  для М6, М11 и Р6 соответственно. Наблюдавшиеся изменения  $[\eta]$  и  $D$  были температурно обратимыми.

Каждущееся значение ММ подвижной частицы было определено как  $M_T = 100(A_0T/D\eta_s)^3/[\eta]$ . В табл. 2 оно представлено в виде отношения  $M_T/M_{26}$ , где  $M_{26}$  – значение ММ, соответствующее  $26^\circ\text{C}$ . В пределах экспериментальной погрешности ( $\pm 20\%$ ), величины  $M_T$  и  $M_{26}$  совпадают для всех мономеров и полимеров при температуре  $T \geq 26^\circ\text{C}$ . При  $T = 8^\circ\text{C}$  число агрегации  $M_T/M_{26}$  близко к 2, 3 и 1 соответственно для М11, Р11 и остальных соединений. Следовательно, при  $T \geq 26^\circ\text{C}$  “долгоживущие” агрегаты в разбавленном растворе изучаемых соединений отсутствуют, тогда как при низких  $T$  образуются димеры.

Заметим, что агрегация макромолекул, наблюдавшаяся в растворах различных полимеров [13, 14], в настоящей работе обнаружена как для низкомолекулярного, так и для высокомолекулярного соединений с наиболее длинным “хвостом”.

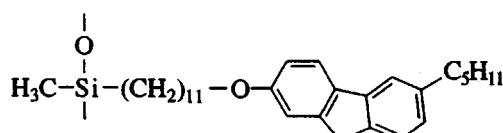
Таблица 2. Гидродинамические характеристики мономеров и полимеров в бензоле при различных температурах

Соединение	$T, ^\circ\text{C}$	$[\eta], \text{см}^3/\text{г}$	$D^* \times 10^7, \text{см}^2/\text{с}$	$(M_T/M_{26})^{**}$
M4	8	—	67	1.2
	26	2.2	90	1
	50	—	128	1.1
M6	8	2.4	60	0.9
	26	2.2	87	1
	50	2.1	124	1.1
M11	8	2.9	40	2
	26	2.8	75	1
	50	2.5	114	1.1
P4	8	—	4.9	1.5
	26	13	7.4	1
	50	—	9.3	1.1
P6	8	13	5.4	1.2
	26	12.5	7.6	1
	50	12	9.1	1.2
P11	8	—	4.3	3
	26	10	8.4	1
	50	—	11.2	1.1

\* Погрешность  $\pm 7\%$  и \*\*  $\pm 20\%$ .

Данный результат подчеркивает важную роль алифатического "хвоста" в появлении внутримолекулярной упорядоченности мезогенных групп, а также в увеличении времени жизни агрегатов и в надмолекулярной организации раствора [15, 16].

Для проверки общности наблюдаемого эффекта были предприняты температурные исследования гидродинамических свойств другого ЖК-полисилоксана<sup>1</sup>, который имеет спейсер такой же длины, но отличается мезогеном [2]



Из диффузионно-вискозиметрических данных, полученных в толуоле, следует, что при одинаковых степенях растворения полимера (одина-

<sup>1</sup> Образец предоставлен Н.П. Евлампиевой (Институт физики Санкт-Петербургского государственного университета).

ковые значения  $dn/dc$ ) в разбавленном растворе при  $45^\circ\text{C}$  масса частиц вдвое меньше, чем при  $30\text{--}35^\circ\text{C}$ . Следовательно, и в этом случае понижение  $T$  (в диапазоне, не доходящем  $5\text{--}10^\circ\text{C}$  до точки осаждения) сопровождается образованием долгоживущих димеров.

Представленные экспериментальные данные позволяют, таким образом, сделать следующие заключения. Наблюдавшиеся в работах [1, 2] при понижении температуры резкое падение и смена знака постоянной Керра в разбавленном растворе P11 в бензоле, которые отражают изменение ориентационной упорядоченности мезогенов, могут быть объяснены уменьшением подвижности последних вследствие их ассоциации. Согласно гидродинамическим данным, число агрегации для P11 близко к двум, что свидетельствует о преимущественном образовании димеров.

Большой отрицательный (по знаку) эффект Керра в растворе P11 может быть объяснен образованием агрегатов с такой внутренней структурой, которая обеспечивает ориентационную упорядо-

ченность нормальных компонент дипольного момента  $\mu_{\perp}$  мезогенных групп. Накапливаясь, эти нормальные компоненты могут образовать общий диполь агрегата в направлении, нормальному к оси его максимальной поляризуемости. Это приведет к появлению надмолекулярного эффекта, противоположного (по знаку) эффекту Керра в молекулярном растворе Р11. Продольные составляющие  $\mu_{\parallel}$  диполей мезогенных групп в таком агрегате образуют систему с осевой упорядоченностью (обеспечивающей накопление максимальных поляризаций) при отсутствии полярного порядка (отсутствие накопления продольных компонент  $\mu_{\parallel}$ ).

Можно ожидать усиления наблюдаемого эффекта у полимера с более длинным спейсером и при более высокой концентрации раствора, облегчающей ассоциацию мезогенов. С другой стороны, подобный отрицательный эффект Керра наблюдался бы в растворе Р11 и при полном удалении спейсера из боковой цепи. Строгая корреляция в ориентации осей боковых мезогенов преимущественно нормально к оси макромолекулы привела бы к компенсации продольных составляющих диполей мезогенных ядер, расположенных по разные стороны от основной цепи.

В растворе М11 усиление ассоциации растворенных молекул при понижении температуры также проявляется в их агрегировании (число агрегаций близко к трем). При этом эффект Керра растет, но его знак не изменяется [1], что типично для ассоциации, происходящей с сохранением как осевой, так и полярной упорядоченности составляющих диполей. Следовательно, внутренняя структура агрегатов в растворе М11 существенно отличается от таковой для Р11, наглядно иллюстрируя различие в ассоциации свободных мезогенов и мезогенов, связанных общей цепью, даже такой гибкой, как силоксановая. Монотонность изменения постоянной Керра с температурой [1, 2] отражает совершенствование внутренней структуры агрегата. Ухудшение термодинамического качества растворителя (с понижением  $T$ ) приводит к усилию межмолекулярных взаимодействий. Последнее сопровождается увеличением внутренней упорядоченности агрегата, что отражается в монотонном росте эффекта Керра и диэлектрической проницаемости раствора [1]. Такое увеличение степени ассоциации в агрегате макромолекул в разбавленном растворе может сопровождаться изменением оптической активности среды [17].

Подчеркнем, наконец, что в настоящей работе для М11 и Р11 получены характеристики "долгоживущих" агрегатов. Факт получения близких к единице значений  $M_T/M_{26}$  для других соединений в бензольном растворе не означает отсутствия там ассоциирования вообще. Все характеристики аг-

регатов получены из гидродинамических данных, экстраполированных к нулевой концентрации раствора. При таком подходе трудно обнаружить явление концентрационно-зависимой ассоциации молекул растворенного соединения. Лишь косвенным указанием на наличие такого типа ассоциатов в разбавленном растворе, как было отмечено выше, могут служить повышенные значения константы Хаггинса.

Авторы выражают благодарность Е.В. Корнековой за предоставление части вискозиметрических данных, использованных в работе.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Olbrich M., Lavrenko P.N., Yevlampieva N.P., Kolbina G.F. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 11. С. 1858.
2. Yevlampieva N.P., Ryumtsev E.I., Polushin S.G. // Eur. Symp. on Liquid Crystals. ESCL'79. Zakopane, Poland, 1997. Book of Abstrs A-18. P. 120.
3. Lavrenko P.N., Yevlampieva N.P., Okatova O.V., Kolbina G.F., Olbrich M. // Makromol. Chem. Phys. 1997 (in press).
4. Цветков В.Н., Рюмцев Е.И., Константинов И.И., Америк Ю.Б., Кренцель Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 1. С. 67; 1973. Т. 15. № 10. С. 2270.
5. Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 10. С. 1575; Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 6. С. 1249; 1971. Т. 13. № 10. С. 2251.
6. Lavrenko P.N., Frenkel S.Y. // J. Polym. Mater. 1991. V. 8. № 2. P. 89.
7. Лавренко П.Н., Окатова О.В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 11. С. 2640.
8. Цветков В.Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1951. Т. 21. № 6. С. 701.
9. Погодина Н.В. Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Л.: ЛГУ, 1992.
10. Цветков В.Н., Лавренко П.Н., Бушин С.В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1698.
11. Таблицы физических величин / Под ред. Кикоина и И.К. М.: Атомиздат, 1976.
12. Merkle G., Burchard W. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 10. P. 3574.
13. Шибаев В.П., Тальрозе Р.В., Касаин В.А., Терентьевна Е.А., Агранова С.А., Барабанов В.Г., Платов Н.А. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 2. С. 124.
14. Yue S., Berry G.C., McCullough R.D. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 3. P. 933.
15. Beevers M.S., Williams G. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1976. V. 72. P. 2171.
16. Usoltseva N., Praefcke K., Singer D., Gundogan B. // Liq. Cryst. 1994. V. 16. P. 601, 617.
17. Yue S., Berry G.C., Green M.M. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 19. P. 6175.

## Association of Mesogenic Two-Ring Molecules in the Free and Macrochain-Bound States in Solution

O. V. Okatova\*, P. N. Lavrenko\*, and M. Olbrich\*\*

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

\*\*Polymer Institut Dr. R. Stenner GmbH,  
Quellenstr. 3, D-65439 Flörsheim-Wicker, Deutschland

**Abstract**—Temperature dependences of the hydrodynamic properties of three comblike liquid-crystalline poly(phenylbenzoatemethylsiloxanes) containing alkyl spacers with 4–7 carbon atoms the side chains, the molecular masses of mobile particles in the solutions of these polymers, and analogous properties of the low-molecular-mass compounds modeling their side chains were determined by the methods of viscometry, translational diffusion, and sedimentation analysis. Dilute solutions of these compounds in benzene at temperatures below 26°C exhibit a temperature-reversible aggregation of molecules. The most stable dimers and trimers were observed for the molecules possessing longest aliphatic “tails” and spacers.