

УДК 541.64:539.199

ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ И ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ В СЕГМЕНТИРОВАННЫХ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИЭФИРАХ С СИЛБЕНЗИЛИДЕНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ¹

© 1999 г. Т. П. Степанова, Т. И. Борисова, А. Ю. Осадчев, С. С. Скороходов

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

Поступила в редакцию 12.11.98 г.

Принята в печать 11.05.99 г.

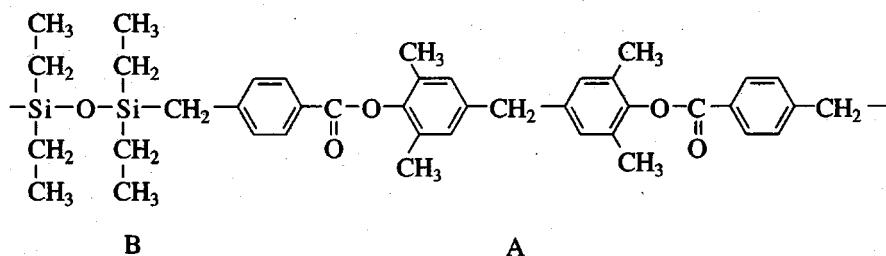
Определены дипольные моменты ЖК-полиэфира силбензилиденового ряда и его низкомолекулярного аналога по теории Бакингама в растворах в хлороформе при 20–55°C в области концентраций, отвечающих молекулярно-дисперсным растворам. Значения дипольных моментов для ЖК-полиэфира и его низкомолекулярного аналога составляют при 20°C ~7.2 и ~4 Д, а факторы корреляции диполей Кирквуда g – 3.2 и 2.0 соответственно. Увеличенная по сравнению с полисилалиленами ($g \sim 0.9$) корреляция диполей объяснена усилением электронных взаимодействий атомов кремния с ближайшим по цепи окружением. Повышенные значения дипольных моментов указанных соединений обусловлены межмолекулярной ассоциацией.

Среди термотропных ЖК-полимеров широко представлены линейные полиэфиры с альтернирующими в цепи гибкими и жесткими фрагментами. В их число входят такие, в которых в качестве гибкого фрагмента используют кремнийсодержащие последовательности [1, 2]. Эти полимеры сочетают способность к формированию упорядоченных надмолекулярных структур с проявлением эластичности, растворимости в неполярных средах и рассматриваются как перспективный класс для создания специфических функциональных материалов.

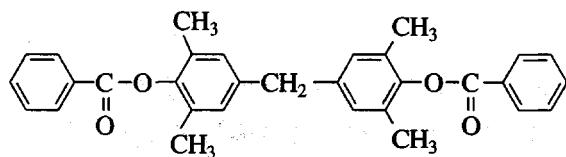
Молекулярная динамика, корреляции в ориентациях полярных связей, эффективные дипольные моменты дают основу для суждения о дифференцированных вкладах тех или иных атомных групп в меж- и внутримолекулярные взаимодействиях

стия. Это в свою очередь позволяет развить концепцию дизайна ЖК-полиэфиров с определенными физическими свойствами. Ранее мы приводили результаты систематического исследования молекулярного движения и дипольных моментов в полисилалиенах [4–6].

В данной работе информация о молекулярной заторможенности внутреннего вращения и молекулярных взаимодействиях получена для полимера, в молекулах которого гибкая силоксановая связь модифицирована введением метиленовых групп на границе с мезогенными фрагментами. Исследованы в разбавленных растворах статическая диэлектрическая поляризация и дипольные моменты линейного ЖК-полиэфира ПЭ* с силбензилиденовыми фрагментами

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33849).

и его низкомолекулярного аналога А*



Макромолекулы сегментированных полиэфиров являются по существу регулярными сополимерами АВ, так как состоят из анизодиаметрических фрагментов (А), разделенных гибкоцепочечными спейсерами (В).

Цель настоящей работы – установить влияние замены Si-Ph-связи на Si-CH₂-Ph на внутри- и межмолекулярные взаимодействия в линейных полиэфирах в связи с их возможной склонностью к термотропному мезоморфизму.

МЕТОДИКА

Синтез соединений ПЭ* и А* описан в работе [7]. Характеристическую вязкость полиэфира ПЭ* определяли в хлороформе при 25°C, она составляет 0.42 дL/g. По данным РСА и ДСК исследуемый полимер образует ЖК-фазу смектического типа в интервале 240–260°C.

Измерения диэлектрической проницаемости растворов соединений ПЭ* и А* в хлороформе проводили в стеклянной герметичной ячейке с жесткой системой плоскопараллельных дисковых электродов из титана (собственная электрическая емкость ячейки $C_0 \sim 11$ пФ, объем заполнения ~ 1 см³) на частоте 1.5 кГц на мосте "Tesla BM-484". Удельный объем растворов этих соединений определяли в бикапиллярном пикнометре-дилатометре с торOIDальным резервуаром (объем заполнения ~ 2 см³). Область температур составляла 20–50°C. Концентрации растворов не превышали ~ 1.2 мол. %. Перед приготовлением растворов хлороформ подвергали стандартной очистке [8].

Для расчета дипольного момента μ использовали теорию диэлектрической поляризации Buckingham [9], примененную для систем, состоящих из двух полярных компонентов, в условиях бесконечного разбавления одного в другом. Значения μ рассчитывали по формуле

$$\begin{aligned} & \lim(\mu_{2\text{эф}}^2)_{x_2 \rightarrow 0} = \\ & = \mu_2^2 g_2 [(n_2^2 + 2)(2\epsilon_1 + 1)/3(2\epsilon_1 + n_2^2)]^2 - \\ & - \mu_1^2 g_1 [(n_1^2 + 2)(2\epsilon_1 + 1)/3(2\epsilon_1 + n_1^2)]^2 + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & + 4\mu_1^2 g_1 [(n_1^2 + 2)(2\epsilon_1 + 1)/3(2\epsilon_1 + n_1^2)]^2 \times \\ & \times [(n_1^2 - 1)\Delta\epsilon/\Delta x_2]/(2\epsilon_1 + n_1^2)(2\epsilon_1 + 1) = \\ & = (kT/4\pi N_A) \{[(\epsilon_1 - 1)(2\epsilon_1 + 1)/\epsilon_1] \times \\ & \times [(M_2 - M_1)v_{1\text{уд}} + M_1\Delta v_{\text{уд}}/\Delta x_2] + \\ & + M_1v_{1\text{уд}}(2\epsilon_1^2 + 1)(\Delta\epsilon/\Delta x_2)/\epsilon_1^2 - \\ & - 6[(n_1^2 - 1)/(2\epsilon_1 + n_1^2)^2]V_1(\Delta\epsilon/\Delta x_2) + \\ & + 3V_1(2\epsilon_1 + 1)(n_1^2 - 1)/(2\epsilon_1 + n_1^2) - \\ & - 3V_2(2\epsilon_1 + 1)(n_2^2 - 1)/(2\epsilon_1 + n_2^2) \} \quad (1) \end{aligned}$$

Индекс 1 относится к растворителю и индекс 2 – к растворенному веществу, соединениям ПЭ* или А*; $g = \mu^2/\mu_{\text{вакуум}}^2$; ϵ – диэлектрическая проницаемость; n – показатель преломления; x – мольная концентрация; V – мольный объем; v – удельный объем; N_A – число Авогадро; k – постоянная Больцмана; T – температура; M – молекулярная масса. Погрешность определения дипольного момента не хуже ± 0.02 Д.

Показатели преломления n рассчитывали при фиксированных температурах из мольной рефракции R_D по формуле

$$R_D = [(n^2 - 1)/(n^2 + 2)]/(M/\rho) \quad (2)$$

Мольную рефракцию R_D определяли по мольным рефракциям связей [10], а плотность растворенного в хлороформе вещества рассчитывали по формуле Сведенберга [11], используя значения экспериментально измеренных плотностей ρ разбавленных растворов в зависимости от объемной концентрации c

$$1/\rho_2 = [c_{12} - (\rho_{12} - \rho_1)]/\rho_1 c_{12} \quad (3)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Дипольный момент низкомолекулярного аналога А*

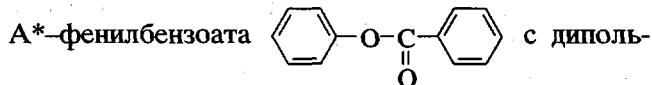
Исследование статической диэлектрической поляризации низкомолекулярного вещества А* в растворе в хлороформе в широкой области температур было предпринято для выявления того, как меняется с температурой величина дипольного момента μ_{A^*} . Последний отражает характер внутреннего вращения в свободной мономерной единице и включает также информацию о влия-

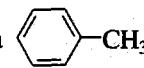
ния специфических молекулярных взаимодействий с растворителем на ее конформационный набор. На рис. 1 представлены зависимости электрической емкости C диэлектрической ячейки, заполненной раствором эфира соединения A^* , и его удельного объема v в зависимости от температуры и мольной концентрации x_2 .

В табл. 1 приведены определенные при фиксированных температурах инкременты диэлектрической проницаемости $\alpha = \Delta\epsilon/\Delta x_2$ и удельного объема $\beta = \Delta v/\Delta x_2$ растворов вещества соединения A^* , а также диэлектрическая проницаемость ϵ_0 и удельный объем v_0 хлороформа. $\delta\epsilon = (C_{12} - C_1)/C_0$, где $C = \epsilon C_0 - C_{\text{пар}}$, C – электрическая емкость ячейки с раствором (12) или растворителем (1) (индексы 12 и 1) и $C_{\text{пар}}$ – паразитная электрическая емкость проводников, соединяющих систему электродов ячейки с измеряющим прибором.

На рис. 2 представлены рассчитанные по данным табл. 1 и формулам (1)–(3) дипольные моменты низкомолекулярного аналога A^* в хлороформе в области 20–55°C. Видно, что дипольный момент низкомолекулярного аналога A^* , μ_{A^*} , с повышением температуры уменьшается от ~4.03 Д при 20–30°C до ~3.4 Д при 40–50°C с перегибом при ~35°C.

С целью анализа полученных величин дипольного момента вещества A^* был произведен расчет дипольного момента этого соединения, исходя из парциальных дипольных моментов молекулярных групп, входящих в структуру молекулы соединения



ным моментом $\mu = 1.9$ Д [12] и толуола  с дипольным моментом $\mu = 0.37$ Д [13]. При условии свободного вращения в молекуле соединения A^* выбранных парциальных дипольных моментов расчетное значение дипольного момента свободной мономерной единицы должно быть $\mu_{A^*\text{расчет}} = 2.79$ Д. Для соединения A^* возможны близкие к плоским *цис*- и *транс*-конформации. В результате взаимодействия полярных связей $C=O$ *цис*- и *транс*-конформации оказываются не равновероятными. Известно [14, 15], что при повышении температуры заторможенность внутреннего вращения ослабевает, и величина эффективного дипольного момента молекулы должна возрастать вследствие увеличения статистического веса более полярных *цис*-конформеров. Экспериментальные значения дипольного момента соединения A^* выше расчетного значения $\mu_{A^*\text{расчет}} = 2.79$ Д во всем интервале температур. Поскольку полярность растворителя (дипольный момент его моле-

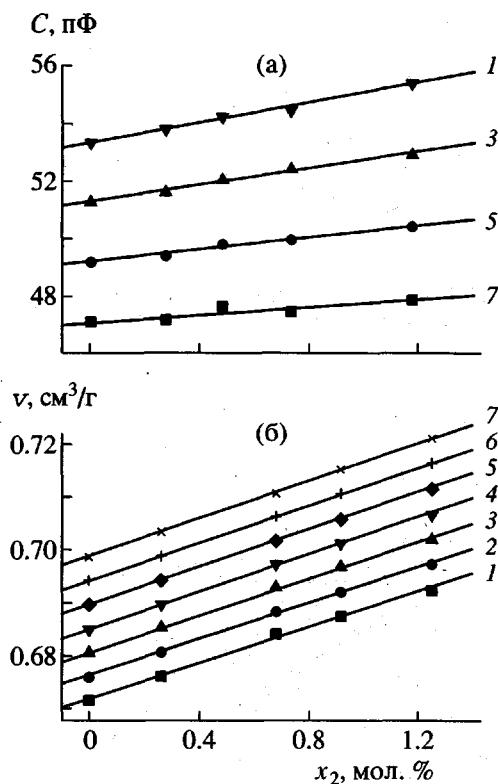


Рис. 1. Электрическая емкость (а) и удельный объем (б) растворов соединения A^* в хлороформе в зависимости от мольной концентрации и температуры. $T = 20$ (1), 25 (2), 30 (3), 35 (4), 40 (5), 45 (6) и 50°C (7).

кул) учтена в формуле (1), различие значений дипольных моментов μ_{A^*} и $\mu_{A^*\text{расчет}}$, а также характер зависимости от температуры μ_{A^*} не могут быть объяснены изменением заторможенности внутреннего вращения в молекуле соединения A^* и каким-либо предпочтительным конформационным набором.

Таблица 1. Инкременты диэлектрической проницаемости и удельного объема соединения A^* в хлороформе

$T, ^\circ\text{C}$	ϵ_0	$v_0, \text{ см}^3/\text{г}$	$\alpha = \Delta\epsilon/\Delta x_2$	$\beta = \Delta v/\Delta x_2$
20	4.823	0.6717	16.19	1.660
25	4.74	0.6762	14.63	1.675
30	4.66	0.6807	13.07	1.690
35	4.57	0.6852	11.51	1.705
40	4.49	0.6897	9.95	1.720
45	4.4	0.6942	8.38	1.735
50	4.32	0.6986	6.83	1.750

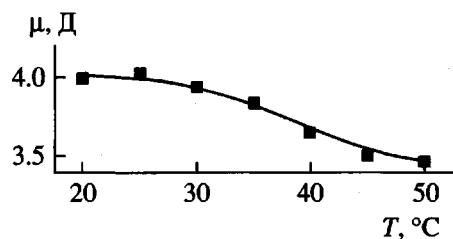


Рис. 2. Зависимость дипольного момента соединения A^* от температуры.

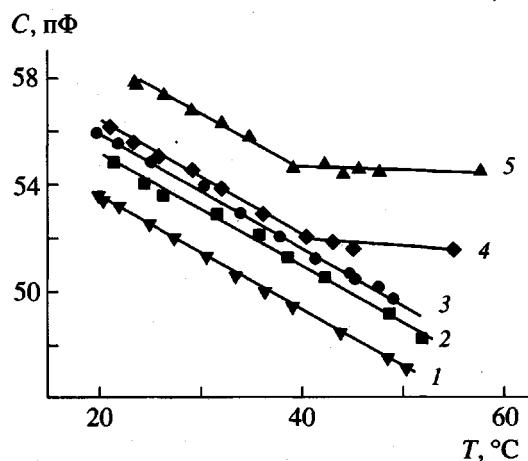


Рис. 3. Температурная зависимость электрической емкости ЖК-полиэфира в хлороформе: $x_2 = 0.074$ (1), 0.203 (2), 0.297 (3), 0.339 (4) и 0.506 мол. % (5).

Полученные результаты указывают на наличие ассоциатов молекул соединения A^* в условиях бесконечного разбавления. В этом случае можно оценить фактор корреляции $g_{A^*} = \mu_{A^*}^2 / \mu_{A^*, \text{расчет}}^2$ в ориентациях полярных молекул соединения A^* в ассоциате. Полученные значения фактора корреляции больше единицы, он равен ~2 при 20–30°C и ~1.5 при 40–50°C. Дисперсионные взаимодействия бензольных колец способствуют процессу образования ассоциированных пар молекул соединения A^* . Уменьшение величин μ_{A^*} и g в интервале 40–50°C может быть объяснено частичным разрушением ассоциатов при усилении интенсивности теплового движения.

Таким образом, экспериментальное исследование дипольных моментов эфира A^* , являющегося низкомолекулярным аналогом ЖК-полиэфира ПЭ*, показало, что это соединение имеет тенденцию к межмолекулярной ассоциации. Ассоциаты эфира A^* сохраняются в растворе в условиях бесконечного разбавления даже выше 40°C.

Дипольный момент линейного полиэфира ПЭ*

Исследование температурных зависимостей диэлектрической проницаемости растворов в хлороформе полимера ПЭ* показало, что для растворов с $x_2 < 0.3$ мол. % уменьшение ϵ с повышением температуры носит линейный характер в области 20–55°C (рис. 3). Для растворов полимера с $x_2 > 0.3$ мол. % (0.339 и 0.506 мол. %) наблюдается резкий излом на температурной зависимости ϵ при 40 и 35°C соответственно. Дальнейшее уменьшение ϵ с повышением температуры протекает с малым температурным коэффициентом (рис. 3, кривые 4 и 5). Визуально при этих температурах наблюдается коагуляция полимера. В связи с этим обработка экспериментальных данных проведена для истинных растворов полимера ПЭ*, для которых справедлива линейная экстраполяция значений ϵ к бесконечному разбавлению, необходимая для расчета дипольных моментов. Это условие выполняется для пяти растворов в области $T < 30^\circ\text{C}$ и для трех растворов в области $T > 35^\circ\text{C}$. Это обстоятельство имело место и при определении удельных объемов растворов полимера ПЭ* в хлороформе.

На рис. 4 приведены температурно-концентрационные зависимости электрической емкости и удельного объема v растворов полимера ПЭ* в хлороформе. В табл. 2 представлены найденные из этих зависимостей инкременты диэлектрической проницаемости и удельного объема $\alpha = \Delta\epsilon/\Delta x_2$ и $\beta = \Delta v/\Delta x_2$, а также экстраполяционные значения диэлектрической проницаемости и удельного объема растворов полимера ПЭ* (при $x_2 = 0$) в хлороформе при различных температурах. Как видно из табл. 2 при $T > 35^\circ\text{C}$ имеют место резкие изменения значений инкрементов диэлектрической проницаемости α и инкрементов удельного объема β , причем значения β аномально падают с повышением температуры.

На рис. 5 приведены значения характеристической вязкости $[\eta]$ и рассчитанные значения удельного парциального объема $v_2^* = 1/\rho$ в зависимости от температуры. Удельный парциальный объем v_2^* и $[\eta]$ наряду с дипольным моментом являются молекулярными характеристиками и также включают информацию о конформационных свойствах макромолекулы и молекулярных взаимодействиях полимера с растворителем. Из рис. 5 видно, что при $T > 35^\circ\text{C}$ характеристическая вязкость и удельный парциальный объем полимера ПЭ* резко уменьшаются. Согласно представлениям, развитым в работе [16], эти зависимости отражают уменьшение молекулярных

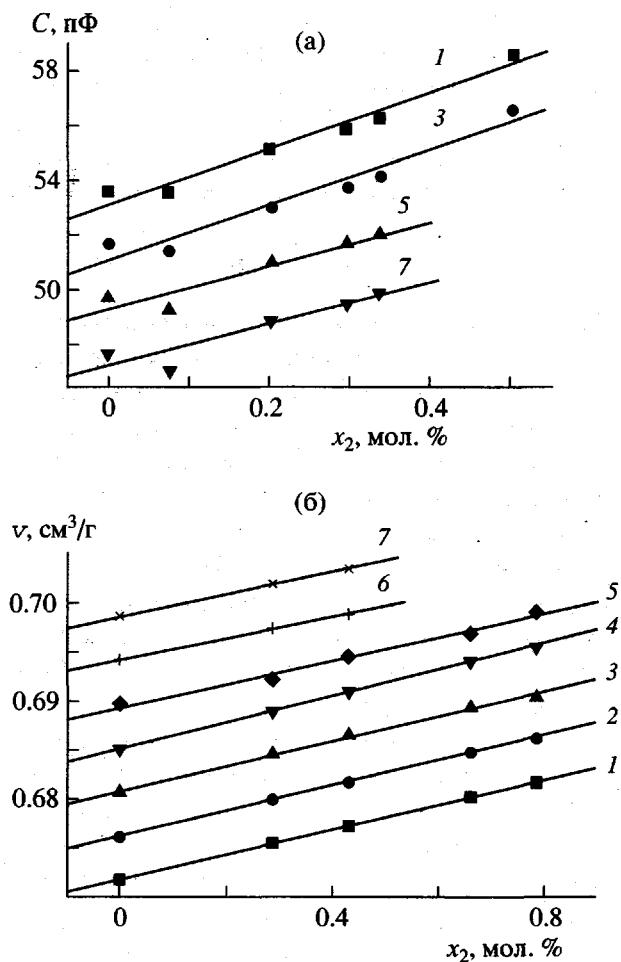


Рис. 4. Экстраполяция к бесконечному разбавлению зависимостей электрической емкости (а) и удельного объема (б) ЖК-полиэфира в хлороформе при 20 (1), 25 (2), 30 (3), 35 (4), 40 (5), 45 (6) и 50°C (7).

размеров, слипание макромолекул и, таким образом, увеличение "молекулярной" плотности полимера в растворе вследствие превалирования сольватофобных взаимодействий при $T > 35^\circ\text{C}$. При концентрациях, превышающих 0.3 мол. % специфика внутри- и межмакромолекулярных взаимодействий приводит в этой области температур к выпадению полимера из раствора. Таким образом, полимер ПЭ* характеризуется нижней критической точкой растворения в хлороформе.

Расчет дипольных моментов полимера ПЭ* проведен, как и для низкомолекулярного аналога А* по формулам (1)–(3). На рис. 6 даны величины дипольных моментов полимера ПЭ* в расчете на мономерное звено АВ μ_{AB} с пределами $\mu_{(AB)_1} \sim 7.2$ Д при $T < 30^\circ\text{C}$ и $\mu_{(AB)_2} \sim 6.6$ Д при $T > 35^\circ\text{C}$.

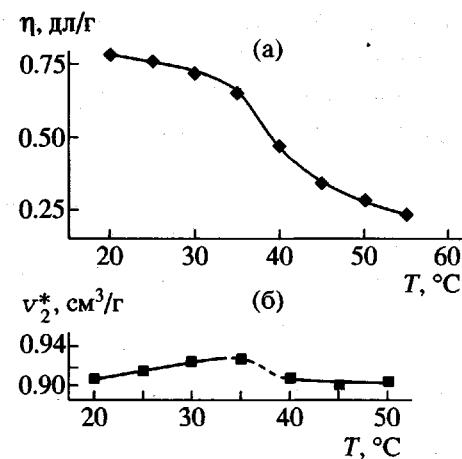


Рис. 5. Температурная зависимость характеристической вязкости (а) и удельного парциального объема (б) ЖК-полиэфира в хлороформе.

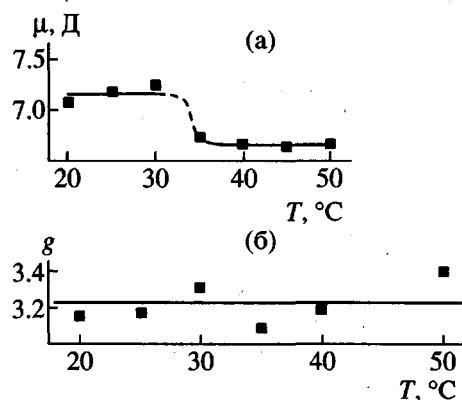


Рис. 6. Дипольный момент ЖК-полиэфира (а) и фактор корреляции фрагмента А (б). $g_A = \mu^2 / \mu_{A*}^2$.

Величины дипольного момента полимера ПЭ* в растворе в хлороформе во всей области температур намного превосходят значения дипольных моментов свободной мономерной единицы (~4 Д)

Таблица 2. Инкременты диэлектрической проницаемости и удельного объема полиэфира ПЭ* в хлороформе

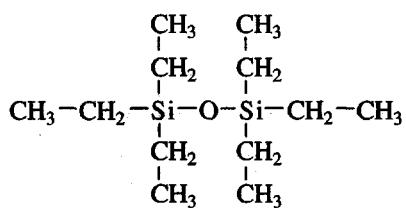
T , °C	ϵ_0	v_0 , cm ³ /г	$\alpha = \Delta\epsilon / \Delta x_2$	$\beta = \Delta v / \Delta x_2$
20	4.823	0.6717	90.63	1.240
25	4.74	0.6762	90.25	1.260
30	4.66	0.6807	90.00	1.235
35	4.57	0.6852	72.59	1.285
40	4.49	0.6897	70.85	1.160
45	4.4	0.6942	69.24	1.060
50	4.32	0.6986	67.60	1.100

в одинаковых с полимером термодинамических условиях. Возникает вопрос о характере внутри- и межмолекулярных взаимодействиях в полимере ПЭ* в разбавленных растворах в хлороформе. В связи с этим полезно проанализировать условия внутреннего вращения анизодиаметрических фрагментов А в изолированной цепи полимера ПЭ*, как в работе [4], с помощью фактора корреляции диполей Кирквуда $g_{\text{эф}}$

$$g_{\text{эф}} = (\langle \mu^2 \rangle - n \langle \mu_B^2 \rangle) / n \langle \mu_A^2 \rangle, \quad (4)$$

где $\langle \mu^2 \rangle$, $\langle \mu_A^2 \rangle$ и $\langle \mu_B^2 \rangle$ – средний квадрат дипольного момента молекулы полимера, фрагмента А в цепи и гибкого спейсера В соответственно; n – степень полимеризации (число повторяющихся единиц АВ).

В качестве значения дипольного момента спейсера В μ_B может быть использована величина дипольного момента гексаэтилдисилоксана



Значение дипольного момента этого соединения составляет 0.63 Д [13]. Как видно из рис. 6б, величина фактора корреляции g_A в области 20–40°C составляет в среднем приближении ~3.2. Значения фактора g_A значительно превосходят единицу, что свидетельствует о сильной взаимокорреляции в ориентациях фрагментов А. Это отличает полученные здесь результаты от наблюдавшихся ранее для близких по химическому строению силариленовых полиэфиров [4–6]. Экспериментальные и теоретические исследования дипольных моментов в растворе для последних показали отсутствие ориентационной взаимокорреляции фрагментов А (фактор корреляции g_A в полисилариленовых эфирах близок к единице). Таким образом, сопоставление величин g_A указывает на конформационные ограничения и большую статическую жесткость макромолекул полисилбензилиденов по сравнению с полисилариленовыми аналогами. И в блочном полимере и в растворе наблюдали также повышен-

ные значения времен диэлектрической релаксации, которая связана с дипольной ориентацией группы Ph-COO, граничащей с гибким фрагментом в полисилбензилидене [17–21]. Таким образом, можно говорить об увеличении кинетической жесткости цепи полисилбензилидена, по крайней мере локальном, вблизи сочленения гибкого и эфироароматического фрагментов.

Как указано выше, основное различие химической структуры этих полимеров состоит в присутствии в полисилбензилидене метиленовой группы, внедренной между силоксановым участком и соседним по цепи ароматическим кольцом. Такая модификация может рассматриваться как удлинение гибкого фрагмента цепи, что обычно ведет к уменьшению статической и кинетической жесткости макромолекулы, т.е. к эффектам, противоположным наблюдавшимся. По-видимому, отступления от обычного влияния удлинения гибкого фрагмента в случае рассматриваемых полимеров следует связать с особенностями внутримолекулярного электронного взаимодействия атомов кремния с ближайшим по цепи окружением. В работе [7] были развиты представления о нетривиальной сопряженности вакантных d -орбиталей кремния и π -орбиталей ароматического кольца в полисилбензилиденах. Учитывая, что в отличие от полисилариленов в полисилбензилидене наблюдается переход в мезоморфное состояние, можно говорить о наличии факторов, связывающих локальные изменения молекулярных взаимодействий, рост конформационной и кинетической жесткости со способностью к образованию упорядоченного состояния в блоке.

При исследовании дипольного момента эфира А*, свободного фрагмента А монозвена АВ полиэфира ПЭ*, как показано выше, установлена тенденция этого соединения к межмолекулярному агрегированию в разбавленных растворах. По-видимому, данная тенденция сохранится при включении соединения А* в полимерную цепь. Повышенные значения фактора корреляции g_A , отражая взаимоориентацию молекулярных фрагментов на межмолекулярном уровне, свидетельствуют о наличии межмолекулярных ассоциатов фрагментов А в условиях бесконечного разбавления. Некоторое возрастание фактора корреляции с повышением температуры ($g_A = \sim 3.4$ при 50°C) может быть объяснено увеличением числа взаимоориентированных мезогенных фрагментов. Это проис-

ходит вследствие усиления сольватофобных взаимодействий объемных алифатических заместителей (этильных групп в сплайсерах В и метильных во фрагментах А), промотируемых при $T > 35^\circ\text{C}$ разрывом водородных связей $-\text{C}=\text{O}\dots\text{CHCl}_3$. Повышение концентрации полимера в растворе ($x_2 > 0.3$ мол. %) усиливает явления, наблюдаемые в молекулярно-дисперсных растворах. Развитие ассоциирования мезогенных фрагментов с повышением температуры приводит к высаживанию полимера из раствора.

Полученные температурные зависимости дипольных моментов полимера ПЭ* и его низкомолекулярного аналога А* явились новым экспериментальным подтверждением высказанной в предыдущих работах [4, 19] гипотезы о том, что способность сегментированных полиэфиров к реализации мезоморфного состояния определяется тенденцией к упорядочению анизодиаметрических фрагментов исключительно на межмолекулярном уровне. Кроме того, эти результаты можно рассматривать и как экспериментальное подтверждение предположения [3, 7] о том, что относительно высокая склонность полисилбензилиденов к упорядочению определяется стабилизацией выпрямленных конформеров в полимерной цепи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скороходов С.С. // Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н.А. М.: Наука, 1989.
2. Silicon in Polymer Synthesis / Ed. by Kricheldorf H.R. Berlin: Springer-Verlag, 1996.
3. Borisova T.I. // Macromol. Symp. 1995. V. 90. P. 153.
4. Степанова Т.П., Меркульева А.А., Зуев В.В., Бурштейн Л.Л., Бирштейн Т.М., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 10. С. 31.
5. Степанова Т.П., Меркульева А.А., Асиновская Д.Н. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 12. С. 1961.
6. Mercurieva A.A., Stepanova T.P., Burshtein L.L., Birshtein T.M., Skorokhodov S.S. // Book of Abstrs of the 2nd Int. Symp. on Molecular Order and Mobility in Polymer Systems. St. Petersburg, 1996. P-069.
7. Осадчев А.Ю., Асиновская Д.Н., Григорьев А.И., Андреева Н.А., Шаманин В.В., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 11. С. 1781.
8. Walden P. // Z. Physik. Chem. A. 1990. B. 147. S. 1.
9. Buckingham A.D. // Proc. Roy. Soc. A. 1956. V. 38. P. 235.
10. Волькенштейн М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.: Изд-во АН СССР, 1959.
11. Svedberg T., Pedersen K.O. The Ultracentrifuge. Oxford. 1940. Pt 1. § 3. P. 62.
12. Le Fevre R.J.W. // J. Chem. Soc. 1962. P. 3904.
13. Осипов О.А., Минкин В.И., Гаршевский А.Д. Справочник по дипольным моментам. М.: Высшая школа, 1971.
14. Мидзусима С. Строение молекул и внутреннее вращение. М.: Изд-во иностр. лит., 1957.
15. Бирштейн Т.М., Птицын О.Б. Конформации макромолекул. М., Наука, 1964.
16. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Химия, 1975. Гл. 3. § 1–3, 5, 10; 4. § 4.
17. Бурштейн Л.Л., Борисова Т.И., Малиновская В.П., Осадчев А.Ю., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 10. С. 1737.
18. Stepanova T.P., Burshtein L.L. // Chinese J. Polym. Sci. 1996. V. 14. № 1. P. 1.
19. Степанова Т.П., Бурштейн Л.Л., Борисова Т.И., Гасилова Е.Р., Зуев В.В., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 4. С. 606.
20. Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Никонорова Н.А., Степанова Т.П., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 1. С. 38.
21. Борисова Т.И., Малиновская В.П., Жуков С.В., Осадчев А.Ю., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. (в печати).

Dipole Moment and Inner Rotation in Segmented Linear Polyesters Containing Silbenzylidene Fragments

T. P. Stepanova, T. I. Borisova, A. Yu. Osadchev, and S. S. Skorokhodov

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

Abstract—For silbenzylidene-containing LC polyester and its low-molecular-mass analogs in chloroform solutions at, dipole moments were estimated 25–55°C according to the Buckingham theory in the concentration range corresponding to molecular disperse solutions. For the LC polyester and its low-molecular-mass analog, the values of dipole moments were estimated to be equal to ~7.2 and ~4 D at 20°C, whereas the correlation factors g of Kirkwood dipoles were equal to 3.2 and 2.0, respectively. As compared with polysilarylenes ($g \sim 0.9$), an increased dipole correlation is explained by an enhanced electron interactions of silicon atoms with the neighboring chain fragments. An increased values of the dipole moments of the above compounds are associated with an intermolecular association.