

УДК 541.64:539.199

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ С ЦИАНОБИФЕНИЛЬНЫМИ МЕЗОГЕННЫМИ БОКОВЫМИ ГРУППАМИ¹

© 2000 г. П. Н. Лавренко*, Н. П. Евлампиева**, С. Г. Полушкин**,
О. В. Окатова*, Г. Knochenthaler***, К. К. Калниньш*, D. Lacey****, A. W. Hall****

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

**Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского государственного университета
198904 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

***University of Potsdam, Research Center Thin Organic and Biochemical Films
D-14513 Teltow, Kantstrasse 55, Germany

****School of Chemistry, Faculty of Science and the Environment, The University of Hull
Hull, HU6 7RX, UK

Поступила в редакцию 17.02.99 г.
Принята в печать 20.07.99 г.

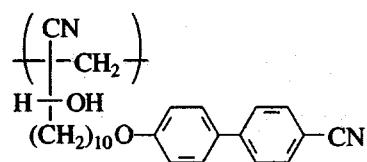
Исследованы электрооптические, диэлектрические и гидродинамические свойства двух новых гребнеобразных ЖК-полимеров в растворе в бензоле и хлороформе. Мономерное звено полимера содержит полярную группу ($-CN$ или $=COCH_3$) у основной цепи макромолекулы и гидроксильную группу в структуре спейсера, разделяющего цианобифенильную боковую мезогенную группу и основную цепь. Электрооптические и диэлектрические свойства полимеров сопоставлены со свойствами гомологического ряда алкоксицианобифенилов, моделирующих боковые цепи полимеров. Наблюдаемое различие в величинах постоянной Керра объяснено различием в подвижности боковых мезогенных групп в исследуемых полимерах, связанным с особенностями химической и дипольной структуры макромолекул.

ВВЕДЕНИЕ

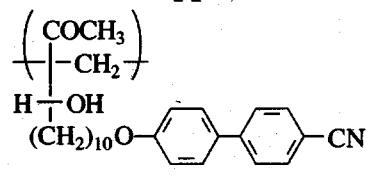
Регулярное включение оптически и электрически анизотропных групп, таких как $-CN$ или $=CO$, в основную и боковые цепи гребнеобразного полимера может приводить к получению соединений, удобных как модели для исследования подвижности элементов основной или боковой цепи полимера. Кроме того, данные функциональные группы способны образовывать внутри- и межмолекулярные водородные связи, определяющие различные типы мезофаз. Интерес к ЖК-полимерам с цианобифенильными боковыми группами и алифатическими спейсерами различной длины обусловлен также их необычной способностью образовывать высокоориентированные полимерные пленки [1]. В связи с этим нами недавно была исследована внутримолекулярная осевая упорядоченность анизотропных боковых цепей полиметакри-

латов, в которых алифатические участки отделяют мезогенные ядра с концевыми цианогруппами от основной цепи полимера [2].

В настоящей работе исследуются гидродинамические и электрооптические свойства двух новых ЖК-полимеров, структура которых приведена ниже.



P1



P2

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-15-97335) и Федеральной программы "Интеграция" (проект 326.38).

Данные гидродинамических методов использованы для определения молекулярных размеров, тогда как по электрооптическим свойствам судили о подвижности мезогенных боковых групп. Элементарные звенья исследуемых полимеров различаются только структурой функциональных полярных групп, расположенных непосредственно у основной цепи: в Р1 это цианогруппа ($-CN$), а в Р2 – карбоксиметильная ($-COCH_3$). Специфические взаимодействия этих групп приводят к контролируемой стереорегулярности макрополимеров, а сами полимеры, как известно, образуют хорошо определенные ЖК-фазы типа *SmA* [3, 4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение и свойства исходных мономеров описаны в работе [3]. Полимеры синтезировали по новой методике [3, 5], с помощью которой функциональные группы были присоединены непосредственно к основной цепи макромолекулы. Идентификацию мезофаз выполняли методом поляризационной микроскопии. Температуру фазовых переходов контролировали по данным ДСК (использовали калориметр "Perkin-Elmer" (модель DSC-7C)). По данным ГПХ в ТГФ для полимера Р1 получили $M_n = 3640$ и $M_w/M_n = 1.7$, а для Р2 – $M_n = 2670$ и $M_w/M_n = 1.2$.

4'-*n*-Аллокси-4-цианобифенилы (ОЦБФ)
 $C_nH_{2n+1}O-C_6H_4-C_6H_4-CN$ с $n = 7, 10$ и 12 были получены от фирмы "Merck" (Poole, UK).

Полимер Р1 не растворим в CCl_4 , но хорошо растворяется в хлороформе и ТГФ. Полимер Р2 растворим также в бензоле. Поэтому для приготовления полимерных растворов использовали бензол (при $26^\circ C$ его плотность $\rho_0 = 0.879 \text{ г}/\text{см}^3$, вязкость $\eta_0 = 0.590 \times 10^{-2} \text{ г}/\text{см с}$, диэлектрическая постоянная $\epsilon_0 = 2.2825$, показатель преломления $n_D = 1.5018$) и хлороформ ($\rho_0 = 1.4674 \text{ г}/\text{см}^3$, $\eta_0 = 0.538 \times 10^{-2} \text{ г}/\text{см с}$, $n_D = 1.444$). Гидродинамические свойства исследовали теми же методами, что и ранее [6].

Вязкость растворов измеряли в капиллярном вискозиметре Оствальда в условиях пренебрежимо малой поправки на кинетическую энергию. Поступательную диффузию макромолекул в растворе изучали градиентным методом в диффузометре Цветкова [7]. При этом использовали тefлоновую кювету [8], в которой под растворитель подсливали более плотный раствор полимера. Распределение макромолекул по смещениям dc/dx регистрировали с помощью высокочувствительной оптической системы диффузометра, построенной по схеме поляризационного интерфе-

рометра Лебедева [9]. Применяли шпаты с двоением $a = 0.10 \text{ см}$.

Парциальный удельный объем полимера в растворе \bar{v} оценивали по пикнometрическим данным. Плотность раствора Р1 в хлороформе с концентрацией $c = 0.0622 \text{ г}/\text{г}$ при $26^\circ C$ равна $1.4416 \text{ г}/\text{мл}$, коэффициент плавучести $1 - \bar{v} \rho_0 = -0.2877$ и $\bar{v} = 0.8776 \text{ мл}/\text{г}$ соответственно. Плотность полимера Р1, следовательно, близка к $1/\bar{v} = 1.14 \text{ г}/\text{мл}$.

Двойное лучепреломление Δl , возникающее в растворе в электрическом поле (эффект Керра), измеряли при $20^\circ C$ компенсационным методом с использованием модулятора эллиптичности поляризованного света [10] и эллиптического компенсатора. Полимерный раствор в хлороформе, имеющий высокую проводимость, исследовали в импульсном электрическом поле. Частота прямоугольных импульсов с продолжительностью до 200 мкс и амплитудой до 1 кВ составляла 1–2 Гц. Бензольные растворы исследовали как в импульсном, так и в синусоидальном электрическом поле. В последнем случае поля имели частоту 18 кГц и напряжение до 500 В.

Измерения выполняли в стеклянной ячейке Керра с плоскокаппаралльными титановыми электродами. Длина электродов 2.0 см, зазор между ними 0.05 см. Оптическая толщина эллиптического компенсатора (слюдяная пластина) составляла 0.010λ (при измерениях в синусоидальном поле) и 0.013λ (в импульсном поле). Источником света служил гелий-неоновый лазер с длиной волны $\lambda = 632.8 \text{ нм}$.

Диэлектрическую проницаемость растворов ОЦБФ исследовали в цилиндрическом титановом конденсаторе с собственной емкостью 92.86 пФ методом нулевых биений при частоте 700 кГц. Показатель преломления раствора n_{12} измеряли в рефрактометре типа Пульфриха (модель ИРФ-23).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гидродинамические свойства

Приведенная вязкость полимерного раствора η_{ud}/c линейно зависела от концентрации полимера (рис. 1), поэтому характеристическую вязкость $[\eta]$ определяли экстраполяцией η_{ud}/c к $c = 0$, выполненной в соответствии с уравнением Хаггинаса $\eta_{ud}/c = [\eta] + [\eta]^2 k_X c$. Здесь k_X – константа Хаггинаса. Результаты исследований представлены в табл. 1. Влияние температуры и добавок соли в раствор Р1 в хлороформе иллюстрируют темные точки на рис. 1. Видно, что при $50^\circ C$ η_{ud}/c ниже, чем при $26^\circ C$, на ~7%. Изменение это обратимо.

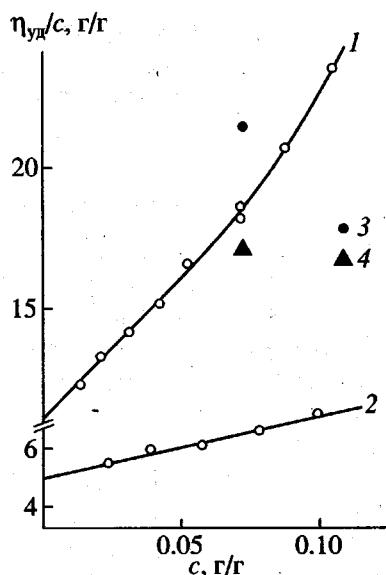


Рис. 1. Концентрационная зависимость приведенной вязкости $\eta_{уд}/c$ раствора P1 в хлороформе (1, 3, 4) и P2 в бензоле (2) при 26 (1, 2, 3) и 55°C (4); 3 – при добавлении NaCl до насыщения.

Добавление же NaCl в раствор (до насыщения) несущественно изменяет величину $\eta_{уд}/c$. Эти данные указывают на отсутствие заметных полиелектролитных эффектов и температурных изменений конформации макромолекул.

При исследовании диффузии ширину концентрационной границы раствор–растворитель характеризовали дисперсией σ^2 распределения dc/dx в зависимости от x , которую рассчитывали методом площадей Q и максимальных ординат H по формуле $Ha/Q = \Phi(a/8^{1/2}\sigma)$. Здесь Φ – интеграл вероятности. Диффузионные данные представлены на

рис. 2 в виде зависимости σ^2 от времени. Для обоих полимеров она практически линейна, поэтому коэффициент диффузии D определяли по наклону указанной зависимости как $D = (1/2)\partial\sigma^2/\partial t$. Влияние концентрации на величину D при использованных значениях c не выходило за пределы по-

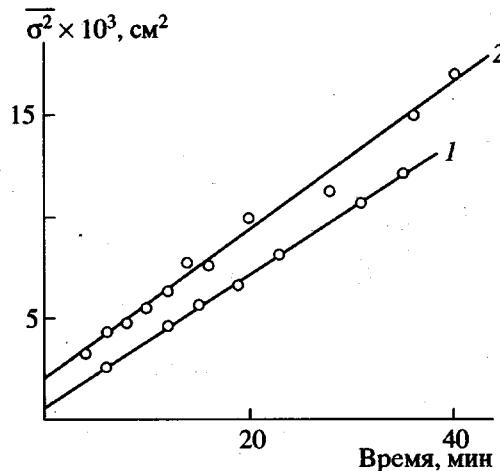


Рис. 2. Изменение во времени дисперсии σ^2 диффузионной границы раствор–растворитель для P1 в хлороформе (1) и P2 в бензоле (2) при 26°C и концентрации полимера $c = 1.55$ (1) и 2.09 г/дл (2). Прямые – линейная аппроксимация.

грешности определения D и потому не учитывалось.

Из величины площади под диффузионной кривой рассчитывали инкремент показателя преломления dn/dc по формуле $dn/dc = (\lambda/ab\hbar)Q/c$, где λ – длина волны света (546.1 нм), h – длина кюветы (2.0 см), b – расстояние между интерференционными полосами компенсатора. Полученные для P1 и P2 величины dn/dc (табл. 1) различаются в качественном соответствии с различием показателей преломления использованных растворителей, что свидетельствует о полной растворимости полимеров.

Экспериментальные значения $[\eta]$ и D использовали для оценки ММ полимера по формуле $M_{D\eta} = 100(A_0 T / D \eta_0)^{3/2} / [\eta]$. Здесь T – абсолютная температура, A_0 – гидродинамический инвариант, принятый равным 3.4×10^{-10} эрг/К моль^{1/2} [2]. Из сравнений величин ММ, полученных в бензоле,

Таблица 1. Гидродинамические и электрооптические свойства полимеров в растворе

Полимер	Растворитель	$[\eta]$, мл/г	k_X	$D \times 10^7$, см ² /с	dn/dc , мл/г	$M_{D\eta}$, г/моль	$K \times 10^{10}$, см ⁵ /г (300 В)
P1	Хлороформ	7.8	0.60	27.5	0.16	4200	5.0
P2	Бензол	5.6	0.96	31	0.06	3000	4.4
	Хлороформ	–	–	–	–	–	4.4

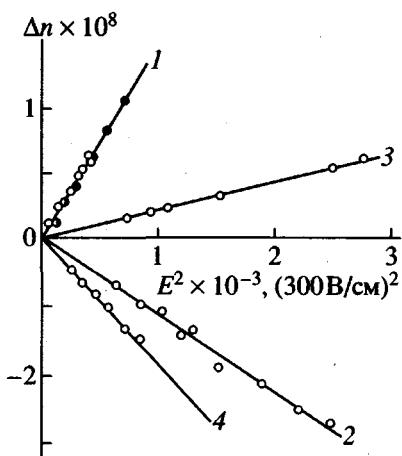


Рис. 3. Зависимость Δn от E^2 для раствора Р1 в бензоле (1) и в хлороформе (2) в импульсном (светлые точки) и синусоидальном (тёмные) электрическом поле при 20°C, а также эффект Керра в бензоле (3) и в хлороформе (4). Концентрация раствора $c = 2.84$ (1) и 1.61 г/дл (2).

хлороформе и ТГФ, следует, что изучаемые полимеры в использованных растворителях образуют молекулярно-дисперсные растворы. Такой вывод представляется важным, поскольку позволяет интерпретировать экспериментальные данные с использованием теорий, развитых для изолированных полимерных цепей.

Степень полимеризации для Р1 и Р2 равна 10 и 7, следовательно, длина полимерной молекулы не превышает одного сегмента. Асимметрию формы макромолекулы и степень ее сolvатации в растворе оценивали по диффузионно-вискозиметрическим данным, используя в качестве моделей сфероид и сфероцилиндр (цилиндр с полусферическими торцами). Для таких частиц ММ и $[\eta]$ связаны соотношением [11]

$$2\pi N_A M^2 / 45M_L^3 [\eta] = F_\eta(L/d),$$

где L и d – длина и диаметр частицы, M_L – масса единицы длины цепи, $F_\eta(L/d)$ – функция асимметрии формы модельной частицы, определенная, например, уравнениями (2.49) и (2.45) в работе [12]. Используя $[\eta]$, M и $M_L = 166.4 \times 10^8$, получаем $F_\eta = 0.4126$ и $L/d = 2.5 \pm 0.4$ как среднее для двух использованных моделей. Доля полимерного вещества в объеме, занимаемом молекулой в растворе, равна ~37%.

Малая ММ полимерных образцов может быть причиной того, что эффект Максвелла в растворе Р2 в хлороформе практически отсутствовал: нулевое двойное лучепреломление в потоке наблюдалось как в растворителе, так и в растворе с

$c = 0.860$ г/л даже при больших градиентах скорости потока (использовали $g \leq 6400$ с⁻¹), несмотря на достаточно высокую поляризуемость мезогенной боковой цепи [13].

Электрооптические свойства

Эффект Керра в использованных растворителях соответствовал литературным данным [14]. Согласно закону Керра $\Delta n = KE^2c$ (где K – удельная постоянная Керра) наблюдали линейный рост электрического двойного лучепреломления Δn с квадратом напряженности электрического поля E^2 (рис. 3, кривые 3 и 4). Эффект Керра был отрицательным (по знаку) в хлороформе ($\Delta n/E^2 = -18.2 \times 10^{-12}$ CGSE) и положительным в бензоле (2.2×10^{-12} CGSE).

В полимерном растворе эффект Керра был мал по величине (в сравнении с эффектом в растворителе) и положительным в обоих растворителях. Отрицательный эффект наблюдали лишь в растворе Р2 в хлороформе при малых концентрациях (рис. 3, кривая 2), когда полимерный эффект был недостаточен для компенсации отрицательного эффекта Керра в чистом растворителе.

Для полимерного раствора удельную постоянную Керра определяли как

$$K = \lim_{E \rightarrow 0, c \rightarrow 0} (\Delta n_{12} - \Delta n) / E^2 c$$

Здесь Δn_{12} и Δn – двойное лучепреломление, наблюдавшееся в растворе с концентрацией c и в растворителе соответственно. Концентрационная зависимость K отсутствовала. Мольную постоянную Керра $_m K$ рассчитывали как

$$_m K = 6n[(n^2 + 2)(\epsilon_0 + 2)]^{-2} (M/\rho_0) \times (\Delta n_{12} - \Delta n) / (WE^2),$$

где n , ρ_0 и ϵ_0 – показатель преломления, плотность и диэлектрическая постоянная растворителя, W и M – массовая доля и ММ растворенного вещества (в сравнительных целях для полимеров вместо M использовали массу мономерного звена M_0).

Алкилоксицианобифенилы

Эффект Керра в растворе полярного вещества имеет обычно ориентационную природу и зависит от величины и направления постоянного дипольного момента растворенных частиц. Естественно предположить, что полярная структура макромолекул Р1 и Р2 определяется главным образом мезогенными ядрами боковых цепей. Поэтому сна-

чала были изучены полярные и электрооптические свойства низкомолекулярных соединений, являющихся подходящими моделями для мезогенных боковых цепей полимеров Р1 и Р2, а именно, алкоксицианобифенилов: $C_nH_{2n+1}-O-C_6H_4-C_6H_4-CN$ с $n = 7, 10$ и 12 . Дипольный момент μ молекул ОЦБФ в разбавленном бензольном растворе определяли по данным дипольной поляризации раствора [15]. Результаты представлены на рис. 4 и в табл. 2 вместе с литературными данными. Видно, что в гомологическом ряду ОЦБФ постоянная Керра уменьшается с 10.3×10^{-10} до $6.3 \times 10^{-10} \text{ см}^5/\text{г}$ (300 В^2) при изменении n от 1 до 12. Такая же тенденция наблюдается и в изотропном расплаве ОЦБФ [18]. Однако мольная постоянная ${}_mK$ для ОЦБФ в растворе практически не зависит от n и равна $({}_mK)_{cp} = (64 \pm 3) \times 10^{-10} \text{ CGSE}$. То же верно и для величины μ , которая не зависит от n . Последнее наблюдение подтверждается результатами компьютерного расчета дипольных моментов ОЦБФ, приведенными в табл. 3: для ОЦБФ с n от 1 до 4 значение μ не зависит от n и определяется, следовательно, дипольным моментом полярной группы $-C\equiv N$ (как и в соединениях $C_nH_{2n+1}-CN$ с n от 2 до 5). Это значит, что именно мезогенное ядро ответственно за полярную структуру и электрооптические свойства ОЦБФ в растворе и определяет значения ${}_mK$ и μ .

Полимеры

Постоянная Керра ${}_mK$, полученная для полимера Р1 в растворе ($59 \times 10^{-10} \text{ CGSE}$), очень близка к соответствующей характеристике низкомолекулярных соединений ОЦБФ ($64 \times 10^{-10} \text{ CGSE}$). Этот вывод подтверждается малым временем установления эффекта в импульсном электрическом поле, которое практически не отличается от времени отклика фоторегистрирующей системы. С одной стороны, совпадение постоянных Керра для полимерного раствора и раствора частиц, эквивалентных мезогенным группам, есть результат, типичный для гибкоцепных полимеров [6, 12], в которых пространственная ориентация полярных групп в электрическом поле не коррелирована с основной цепью. Геометрическая структура повторяющегося звена цепи обеспечивает достаточную свободу ориентации боковых мезогенов. С другой стороны, этот экспериментальный результат показывает, что основная цепь молекулы вносит нулевой вклад в эффект электрического двулучепреломления. Такое заключение может показаться странным, если учесть, что остальная часть повторяющегося звена цепи Р1 содержит цианогруппу с большим диполь-

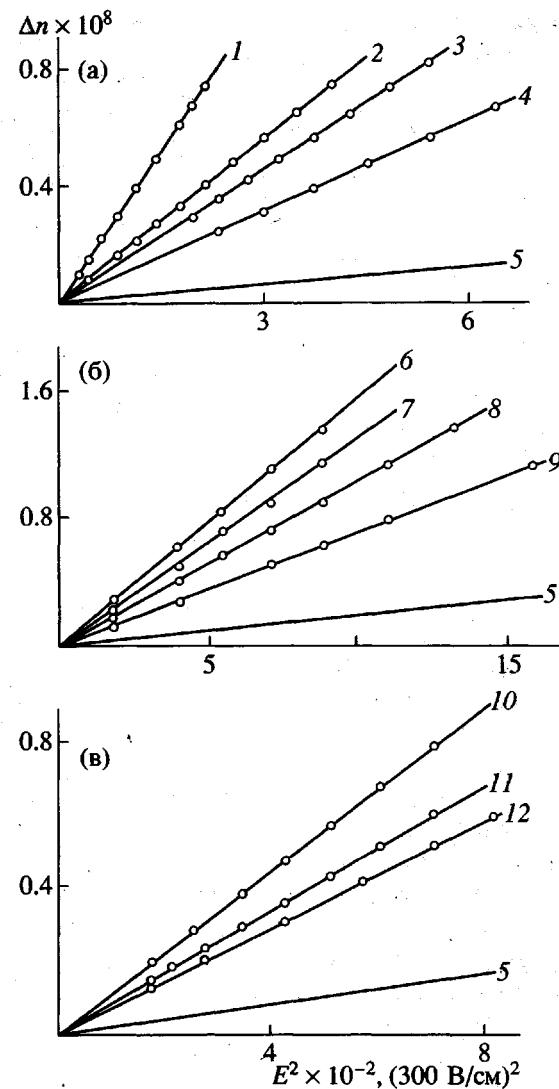


Рис. 4. Зависимость Δn от E^2 для растворов ОЦБФ в бензole при $n = 7$ (а), 10 (б) и 12 (в). Концентрация раствора $c = 4.09$ (1), 2.11 (2), 1.54 (3), 1.01 (4), 2.287 (6), 1.83 (7), 1.308 (8), 0.818 (9), 1.44 (10), 1.01 (11) и 0.76 г/дл (12); прямая 5 – зависимость для чистого бензола.

ным моментом, присоединенную непосредственно к основной цепи. Специфические же взаимодействия таких функциональных групп контролируют стереорегуляность макромолекулы [3]. Проанализируем поэтому структуру звена цепи и возможные взаимодействия основной цепи с примыкающими к ней функциональными группами.

В повторяющемся звене цепи Р1 дипольный момент цианогруппы жестко связан с основной цепью и ориентирован строго перпендикулярно оси молекулы. Статистическое распределение этих групп вдоль цепи должно приводить к взаимной компенсации их дипольных моментов. На-

Таблица 2. Электрооптические и диэлектрические свойства 4'-*n*-алкокси-4-цианобифенилов ($C_nH_{2n+1}-O-C_6H_4-CN$) в бензольном растворе

<i>n</i>	$\frac{\Delta n}{E^2 c} \times 10^{10}$	$_{mK} \times 10^{10}$	$\frac{\epsilon_{12} - \epsilon_0}{c}$	$\frac{n_{12}^2 - n^2}{c}$	μ, D	Литература
	см ⁵ /г (300 В) ²					
1	10.3	60	—	—	—	[16]
5	9.37	68.8	—	—	—	[16]
6	—	—	—	—	5.23	Настоящая работа
7	7.9	62.7	12.28	0.236	5.28	То же
8	7.2*	62.7	—	—	5.2	[17]
10	6.7**	60.8**	10.65	0.212	5.26	Настоящая работа
12	6.3	62.0	9.69	0.134	5.23	То же

* Рассчитано по величине $\Delta K/W$ и уравнению (4), приведенным в работе [17].

** Величины $\Delta n/E^2 c = 7.3 \times 10^{-10}$ и $_{mK} = 68.6 \times 10^{-10}$ даны в работе [16].

копление нормальных (по отношению к оси молекулы) дипольных составляющих и образование заметного суммарного дипольного момента, жестко связанного с основной цепью, возможно в данной молекуле лишь тогда, когда большая часть этих групп расположена по одну сторону от скелетной цепи, т.е. при значительной изотактичности цепи. Экспериментальные данные настоящей работы показывают, однако, что постоянные Керра, полученные для P1 и ОЦБФ, совпадают. Следовательно, электрооптические свойства P1 в хлороформе указывают на отсутствие заметной изотактичности основной цепи полимера.

Таблица 3. Дипольные моменты циановых производных, рассчитанные с использованием программы CHARGE-2/COSMIC (Nemesis, версия 2)

Соединение	<i>n</i>	μ, D
$C_nH_{2n+1}-O-C_6H_4-C_6H_4-CN$	1	4.64
	2	4.79
	4	4.79
$C_nH_{2n+1}-CN$	2	3.66
	3	3.68
	4	3.67
	5	3.68

Для полимера P2 в растворе величина $_{mK} = 52 \times 10^{-10}$ CGSE как в бензole, так и в хлороформе, т.е. не зависит от природы растворителя. Это значение не сильно отличается от $_{mK}$, полученного выше для P1, в соответствии с тем, что полимеры P1 и P2 содержат в боковых цепях одинаковые мезогенные ядра, отделенные от основной цепи одинаковыми спайсерами. Следовательно, избыточный эффект Керра в полимерном растворе определяют именно мезогенные группы.

В то же время значение $_{mK}$ для полимера P2 несколько ниже (на 14 %), чем для P1, и это различие выходит за пределы экспериментальной погрешности. Полидисперсность образцов P1 и P2 незначительна ($M_w/M_n \leq 1.7$). Кроме того, эти образцы схожи по микротактичности [3]. Поэтому различие в $_{mK}$ следует отнести к различию в химической структуре мономерных звеньев P1 и P2, которое состоит в том, что в звене P1 функциональной является циановая группа, а в звене P2 – карбоксиметильная.

В элементарном звене P2 угол между направлением диполя связи C=O карбоксиметильной функциональной группы и осью цепи меньше 90°. При статистическом распределении связей эти диполи компенсируются. Однако тактичность цепи любого типа (весома вероятная вследствие взаимодействий функциональных групп [19]) может приводить к накоплению продольных (по отношению к оси молекулы) компонент дипольных

моментов связей C=O (отсутствующих в цепи P1). Наличие же даже небольшого суммарного дипольного момента, жестко связанного с макромолекулой, приведет к частичной ориентации последней во внешнем электрическом поле и, как следствие, к нарушению ориентационной упорядоченности мезогенных групп (или к увеличению оптической анизотропии в направлении, нормальному к направлению поля). В результате можно ожидать уменьшения полимерной составляющей в эффекте Керра, наблюдаемом в полимерном растворе. Таким образом, различие между величинами χK для P1 и P2 может быть объяснено эффектом стереорегулярности полимерной цепи, который проявляется у полимера P2 из-за особой структуры бокового заместителя. Можно ожидать, что этот эффект будет сильнее выражен у полимеров с более высокой ММ.

В расплаве полимера со степенью полимеризации, не превышающей 10, как в данной работе, этот полимерный эффект вряд ли можно обнаружить [20]. Отметим, тем не менее, что мезофаза SmA существует в расплаве полимера P1 в более широкой области температур, чем в расплаве P2:

P1: T_g 41.0 SmA 84.0 Iso

P2: T_g 38.5 SmA 54.5 Iso

Здесь T_g – температура стеклования, Iso – изотропный расплав; температура фазовых переходов указана в °C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из представленных результатов следует, что в растворе электрооптические свойства гребнеобразных полимеров P1 и P2, содержащих циановые группы, близки к свойствам низкомолекулярных аллоксицианобифенилов, которые являются структурными аналогами боковых цепей макромолекул. Показано, что присоединение полярной группы $-COCH_3$ непосредственно к основной цепи приводит к более заметным изменениям электрооптических и мезоморфных свойств полимера, чем аналогичное присоединение группы $-CN$ (уменьшение температуры изотропизации и постоянной Керра в растворе). Мольная постоянная Керра для полимера P2 в растворе (52×10^{-10}) меньше, чем для P1 (59×10^{-10} CGSE), что может быть следствием иной дипольной структуры основной цепи P2, отличающейся близким расположением связи $-C=O$ к хребту макромолекулы и стереорегулярностью последней.

Авторы благодарят H. Styring и S. Todd за участие в компьютерных расчетах и О. Рузмайкину

за участие в экспериментальной части работы. D. Lacey и A.W. Hall благодарны фону EPSRC/MoD за финансовую поддержку (AWH) HD.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zubarev E.R., Talroze R.V., Yuranova T.I., Plate N.A., Finkelmann H. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 11. P. 3566.
- Lavrenko P., Yevlampieva N., Okatova O., Kolbina G., Finkelmann H., Hellmann G., Alig I. // Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. № 2. P. 207.
- Hall A.W., Lacey D., Hill J.S., McDonnell D.G. // Supramolecular Science. 1994. V. 1. № 1. P. 21.
- Hall A.W., Lacey D., Stevenson G. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1998. V. 19. № 1. P. 139.
- Lacey D., Hall A.W., Lavrenko P.N., Yevlampieva N.P., Okatova O.V., Polushin S.G. // Macromol. Chem. Phys. 1999 (accepted).
- Lavrenko P., Yevlampieva N., Okatova O., Kolbina G., Olbrich M. // Macromol. Chem. Phys. 1997. V. 198. P. 3581.
- Цветков В.Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1951. Т. 21. № 6. С. 701.
- Лавренко П.Н., Окатова О.В., Хохлов К.С. // Приборы и техника эксперимента. 1977. № 5. С. 208.
- Лебедев А.А. // Тр. Гос. оптич. ин-та. Л., 1931. Т. 5. Вып. 53. С. 1.
- Цветков В.Н., Коломиец И.П., Лезов А.В., Степченков А.С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1327.
- Yoshizaki T., Yamakawa H. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. № 1. P. 57.
- Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
- Аверьянов Е.М., Зырянов В.Я., Зуйков В.А., Руслане Я.И. // Журн. структур. химии. 1983. Т. 24. № 1. С. 101.
- Le Fevre C.G., Le Fevre R.J.W. // Rev. Pure Appl. Chem. 1955. V. 5. P. 261.
- Guggenheim E.A., Smith J.W. // Trans. Faraday Soc. 1949. V. 45. P. 714.
- Цветков Н.В., Зуев В.В., Диденко С.А., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 8. С. 1265.
- Рюмцев Е.И., Ротинян Т.А., Ковшик А.П., Даугвила Ю.Ю., Денис Г.И., Цветков В.Н. // Оптика и спектроскопия. 1976. Т. 41. № 1. С. 65.
- Yamamoto R., Ishira S., Hayakawa S., Morimoto K. // Phys. Lett. A. 1977. V. 60. P. 414; 1978. V. 69. P. 276.
- Duran R., Gramain P. // Makromol. Chem. 1987. B. 188. № 8. S. 2001.
- Костромин С.Г., Шибаев В.П., Gessner U., Cackovic H., Springer J. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1566.

Molecular Properties of Comb-Shaped Polymers with Cyanobiphenyl Mesogenic Side Groups

P. N. Lavrenko*, N. P. Evlampieva**, S. G. Polushin**, O. V. Okatova*,
G. Knochenhauer***, K. K. Kalnin'sh*, D. Lacey****, and A. W. Hall****

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

**Institute of Physics (Petrodvorets Branch), St. Petersburg State University,
ul. Ulyanovskaya 1, Petrodvorets, 198904 Russia

***University of Potsdam, Research Center Thin Organic and Biochemical Films,
Kantstrasse 55, D-14513 Teltow, Germany

****School of Chemistry, Faculty of Sciences and the Environment, the University of Hull,
Hull, HU6 7RX, UK

Abstract—The electrooptical, dielectric, and hydrodynamic properties of two new comb-shaped LC polymers in benzene and chloroform solutions were studied. The monomer group of a polymer contains a polar group ($-CN-$ or $-COCH_3-$) in the backbone and a hydroxyl group in a spacer linking a cyanobiphenyl side mesogenic group to the backbone. The electrooptical and dielectric properties of the synthesized polymers are compared with the properties of the homologous series of alkoxycyanobiphenyls, which model the side chains of the polymers under study. The observed difference in the values of the Kerr constant is explained by a different mobility of the side mesogenic groups in the studied polymers, which is related to the specific features of the chemical and dipole structures of macromolecules.