

УДК 541.64:535.5:539.199

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ
И КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
АРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИЭФИРА С БЕНЗОИЛЬНЫМ
ЗАМЕСТИТЕЛЕМ В МЕЗОГЕННОМ ФРАГМЕНТЕ
ОСНОВНОЙ ЦЕПИ¹

© 2005 г. С. В. Бушин*, Л. Н. Андреева*, Е. В. Беляева*, М. Н. Большаков*,
Л. И. Рудая**, В. В. Шаманин*, С. С. Скороходов*

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

**Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(Технический университет)
198013 Санкт-Петербург, Московский пр., 26

Поступила в редакцию 12.01.2005 г.

Принята в печать 30.06.2005 г.

Изучены гидродинамические, оптические и конформационные свойства термотропно мезогенного ароматического полиэфира с нелинейной Т-образной структурой жесткого фрагмента, обусловленной бензоильным заместителем. Исследования разбавленных растворов в дихлоруксусной кислоте выполнены в интервале $M = (1.7–18.6) \times 10^3$. Найденная из гидродинамических и динамооптических данных длина сегмента Куна $A = (125 \pm 5) \times 10^{-8}$ см. Конформационный анализ полиэфира, выполненный на основе принципа аддитивности гибкостей, показал, что введение бензоильного заместителя в мезогенные фрагменты, разделенные одноатомным (кислородным) мостиком, приводит к возрастанию стерических взаимодействий мезогенных жестких фрагментов: фактор заторможенности становится равным 1.4.

ВВЕДЕНИЕ

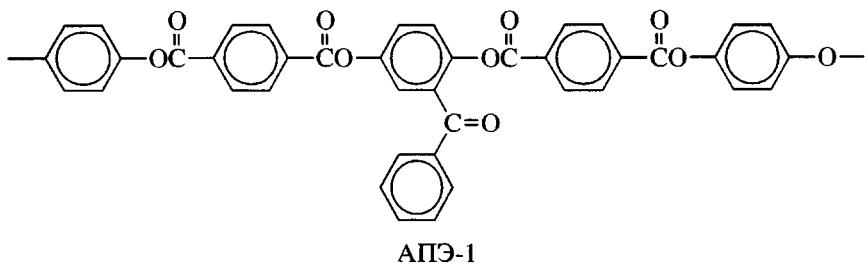
В настоящей работе продолжено изучение конформационных и оптических свойств разбавленных растворов ароматических полиэфиров с асимметричными Т-образными жесткими фрагментами [1]. В качестве компоненты, уменьшающей асимметрию жесткого мезогена, была использована массивная бензоильная группа, введенная в центральное ароматическое ядро мезогена. Как было показано, явно выраженная асимметричность нелинейного

Т-образного мезогенного фрагмента не мешает проявлению мезоморфных свойств ароматического полиэфира – поли[2-бензоил-1,4-бис-(*n*-карбокси-гександиоло)бензоил]бензола. Эта особенность обусловлена тем, что снижение симметрии мезогена сопровождается ростом вращательной подвижности связей сложноэфирных групп, входящих в его состав (т.е. компенсируется увеличением конформационной лабильности мезогена). Возрастание конформационной лабильности мезогена вызвано уменьшением энергии сопряжения и нарушением копланарности сложноэфирной группы [1].

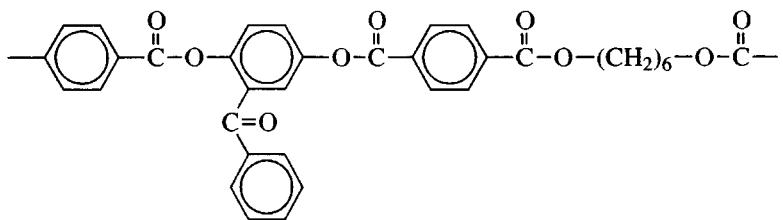
Мезогенный фрагмент исследованного в настоящей работе ароматического полиэфира (АПЭ)

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-32951а).

E-mail: bushin@imc.macro.ru (Бушин Станислав Васильевич).



в отличие от изученного ранее [1]



АПЭ-2

включает пять *пара*-фениленовых циклов. Полимеры АПЭ-1 и АПЭ-2 различаются также химическим строением спейсера: алифатический гибкий фрагмент у АПЭ-2 и атом кислорода на стыке двух соседних мезогенов в случае АПЭ-1.

Удлинение жесткого фрагмента и замена протяженного гибкого фрагмента $-(\text{CH}_2)_6-$ на шарнирный атом кислорода привели к существенному расширению температурного интервала ЖК-состояния у АПЭ-1 по сравнению с АПЭ-2 [1, 2].

Основной задачей настоящей работы является изучение конформационных особенностей индивидуальных макромолекул АПЭ-1 методами молекулярной гидродинамики и оптики. Сравнение характеристик АПЭ-1 с результатами, полученными для АПЭ-2 и для исследованных ранее термотропных ароматических полиэфиров, позволит детализировать влияние химической структуры ароматических полиэфиров на такие конформационные параметры, как равновесная жесткость, фактор заторможенности внутренних вращений, а также на оптические характеристики макромолекул.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Условия проведения синтеза и некоторые свойства Т-образного ароматического полиэфира АПЭ-1 описаны в работе [2]. Полимер практически не растворим в обычных органических растворителях. Поэтому исследования характеристи-

тической вязкости, диффузии и ДЛП в потоке для серии образцов и фракций АПЭ-1 различных ММ выполняли в растворах в дихлоруксусной кислоте (ДХУК) с плотностью $\rho_0 = 1.569 \text{ г}/\text{см}^3$, вязкостью $\eta_0 = 6.9 \text{ мПас}$, показателем преломления $n_s = 1.4634$ при 21°C). Характеристическую вязкость $[\eta]$ измеряли в капиллярном вискозиметре Оствальда по общепринятой методике при 21°C , а коэффициенты поступательной диффузии D – на поляризационном диффузометре [3] в кювете для агрессивных сред [4] при 24°C . Концентрация растворов не превышала $0.1 \times 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$. Среднее значение инкремента показателя преломления dn/dc , найденного по площадям под интерференционными кривыми, равно $0.134 \text{ см}^3/\text{г}$.

ДЛП в потоке определяли на установке с визуальной регистрацией эффекта, используя титановый динамооптиметр с внутренним ротором диаметром 3 см, высотой 4 см и шириной зазора между ротором и статором 0.035 см. Эллиптический поворотный компенсатор имел относительную разность хода $\Delta\lambda/\lambda = 0.038$ (λ – длина волны зеленой линии ртути). Наблюдаемое положительное ДЛП для растворов Δn_p и растворителей Δn_0 пропорционально градиенту скорости потока g . Измерения проводили в области концентраций $c \approx (1.0-0.2) \times 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$. Избыточный оптический коэффициент сдвига растворенного полимера $\Delta n/\Delta t$ вычисляли по соотношению $(\Delta n/\Delta t) = (\Delta n_p - \Delta n_0)/[g(\eta - \eta_0)]$, где η и η_0 – вязкость раствора и растворителя соответственно. Поскольку для ис-

Таблица 1. Гидродинамические и оптические свойства АПЭ-1 в ДХУК

Образцы	$[\eta]$, дл/г	$D \times 10^7$, см ² /с	$\eta_0 D^* \times 10^9$, г см/с ²	$M_{D\eta} \times 10^{-3}$	$\Delta n/\Delta t \times 10^{10}$, см с ² /г	$\Delta n/\Delta c$
1	1.92	0.58	3.25	18.6	64.4	0.13
2	1.52	0.61	3.46	15.5	65.9	0.14
3	1.2	0.67	3.53	13.2	65.0	0.13
4	1.12	1.1	6.19	8.9	57.7	0.14
5	0.9	1.1	6.19	7.8	57.5	0.12
6	0.52	1.26	8.04	4.7	49.0	0.13
7	0.51	1.1	7.68	4.8	48.0	0.14
8	0.50	1.21	7.54	4.7	47.5	0.12
9	0.45	1.4	9.04	4.0	39.5	0.13
10	0.17	2.0	13.37	1.7	31.0	0.14

Примечание. Образцы 1, 3, 5, 7 – фракции, полученные из образца 2.

следованных образцов характерны невысокие ММ, при определении Δn принимали, что оптические оси растворов образуют с направлением потока углы, близкие к $\pi/4$ [3].

В табл. 1 приведены характеристические вязкости $[\eta]$, коэффициенты поступательной диффузии D , инкременты показателя преломления dn/dc и величины приведенного ДЛП в потоке $\Delta n/\Delta t$ для образцов и фракций полимера в ДХУК.

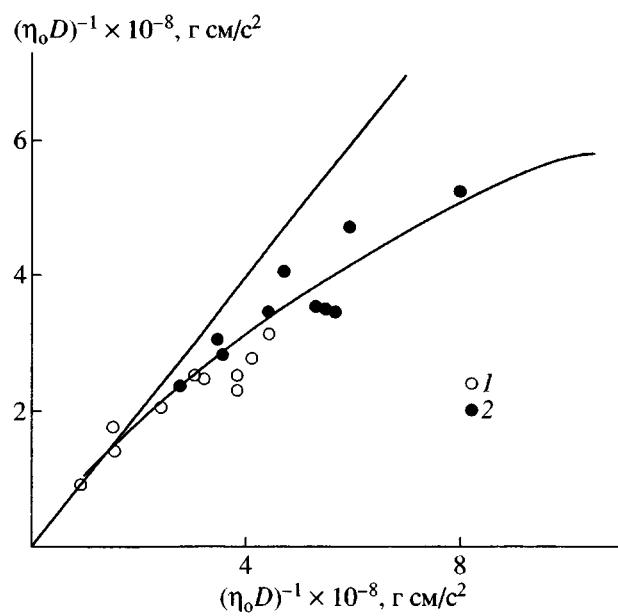


Рис. 1. Эмпирическая "функция перехода" по измерениям D для фенилзамещенных *пара*-ароматических полиэфиров, выполненным в ДХУК (ось ординат), а также в тетрахлорэтане (1) и в диоксане (2) (ось абсцисс) [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гидродинамические свойства

Полученные в ДХУК коэффициенты поступательной диффузии АПЭ-1 приведены к условиям, при которых снимается зарядный эффект, сопровождающий перенос ионов в кювете через границу раздела раствор–растворитель, т.е. к условиям, в которых находится незаряженный полимер в органическом растворителе. С этой целью использована эмпирическая "функция перехода", найденная по измерениям D для фенилзамещенных *пара*-ароматических полиэфиров, выполненным в ДХУК и в органических растворителях: диоксане и тетрахлорэтане [5]. Эмпирическая "функция перехода" представлена ниже графически на рис. 1. Эта процедура обеспечивает получение истинных D^* и ММ макромолекул, не искаженных "зарядными эффектами".

При расчете ММ из $[\eta]$ и $\eta_0 D^*$ использовано значение гидродинамического инварианта $A_0 = 3.5 \times 10^{-10}$ эрг/К, а также параметры $K = 0.143$ и $a_{\eta D} = -1.47$ эмпирической зависимости $M_L[\eta] = K(\eta_0 D^*)^a$, график которой приведен на рис. 2 (прямая 1).

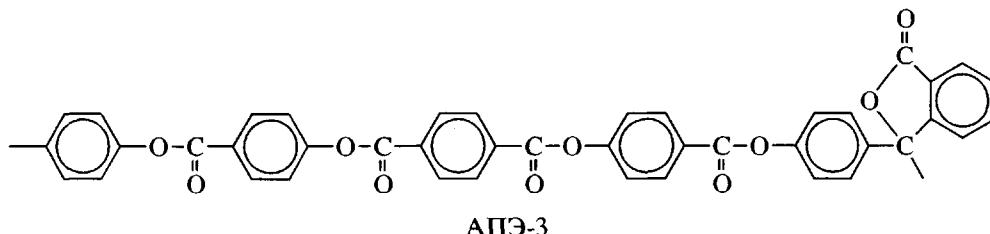
Расчетная формула для определения ММ [6] имеет вид

$$M_{\eta D} = M_L \{ 26.0 \times 10^{-19} (M_L[\eta]/\eta_0 D^*)^{0.62} \} \quad (1)$$

Здесь $M_L = M_0/\lambda = 22.8 \times 10^8$ см⁻¹ ($M_0 = 676$ – ММ мономерного звена молекулы, $\lambda = 29.7 \times 10^{-8}$ см – длина мономерной единицы вдоль основного направ-

ленияя цепи). При выборе величины $A_0 = 3.5 \times 10^{-10}$ эрг/К моделью для изучаемого полимера служил АПЭ-3 [7], у которого жесткие фрагмен-

ты той же длины (пять *пара*-фениленовых циклов) сочленены одноатомными (углеродными) мостиками:



Важным при выборе A_0 была также и близость гидродинамических характеристик исследуемого и модельного полимеров АПЭ-1 и АПЭ-3 (рис. 2, прямые 1 и 3).

Сопоставление гидродинамических характеристик АПЭ-1 и АПЭ-2 (рис. 2, прямые 1 и 2) в свою очередь указывает на большее различие гидродинамических свойств этих полимеров, чем в случае АПЭ-1 и АПЭ-3. Значения молекулярных масс $M_{\eta D}$ приведены в табл. 1.

На рис. 3 представлены зависимости $[\eta]$ (прямая 1), $\eta_0 D$ (прямая 2) и $\eta_0 D^*$ (прямая 3) от $M_{\eta D}$ в логарифмических координатах. Зависимости аппроксимированы прямыми, которым в интервале $M = (1.73-18.6) \times 10^3$ соответствуют уравнения Марка–Куна–Хаувинка

$$[\eta] = K_\eta M_{\eta D}^a = 0.012 M_{\eta D}^{0.99} \text{ (см}^3/\text{г)} \quad (2)$$

$$\eta_0 D = K_D M_{\eta D}^{-b} = 0.867 \times 10^{-6} M_{\eta D}^{-0.55} \quad (3)$$

$$\eta_0 D^* = K_D M_{\eta D}^{-b} = 1.59 \times 10^{-6} M_{\eta D}^{-0.63} \quad (4)$$

Учитывая небольшие ММ исследованных образцов АПЭ-1, показатели степени a и b в уравнениях (2) и (4), превосходящие 0.5, следует рассматривать [3] как результат гидродинамического протекания макромолекул, а не объемных эффектов.

Для наиболее высокомолекулярной фракции 1 были измерены температурные зависимости $[\eta]$ в ДХУК (рис. 4). Температурный коэффициент вязкости, полученный из этого графика, $d\ln[\eta]/dT = -0.0048 \text{ K}^{-1}$. Отрицательное значение температурного коэффициента вязкости также свидетельствует о незначительной роли объемных эффектов.

Интерпретация зависимостей характеристической вязкости $[\eta]$ и коэффициента поступательной диффузии $\eta_0 D^*$ от ММ фракций полимера на молекулярном уровне проведена для модели червеобразной цепи с протеканием, не проявляющей эффектов объемного набухания [8, 9]. Точки на рис. 5 – экспериментальные величины $\eta_0 D^* M/RT$ и $(A_0/R)(M^2/[\eta])^{1/3}$, представленные как функции от $M_{\eta D}^{1/2}$. Множитель (A_0/R) (R – универсальная газовая постоянная) введен для совмещения диффузионных и вискозиметрических экспериментальных точек по оси ординат. Экспериментальные точки совмещены с теоретической кривой

$$M_L (N_A P_\infty)^{-1} \psi(M/M_L A, d/A) (M/M_L A)^{1/2} = F(M^{1/2}) \quad (5)$$

Здесь функция $\psi(M/M_L A, d/A)$ равна отношению коэффициента P в теории поступательного трения к его предельному значению $P_\infty = 5.11$ при $M/M_L A \rightarrow \infty$ [3, 8], $M/M_L A$ – число статистических сегментов цепи, d/A – приведенный диаметр червеобразной модели молекулы, A – длина сегмента Куна, d – гидродинамический диаметр цепи. Совмещение выполнено при значениях $A = 125 \times 10^{-8} \text{ см}$ и $d = 12 \times 10^{-8} \text{ см}$.

Двойное лучепреломление в потоке

Наблюдаемое ДЛП в потоке Δn_p для всех исследованных образцов изменялось линейно с градиентом скорости g . На рис. 6 представлены экспериментальные зависимости ДЛП Δn от сдвигового напряжения $\Delta \tau = g(\eta - \eta_0)$ (η и η_0 – вязкость раствора и растворителя). Наблюдаемые линейные зависимости $\Delta n(\Delta \tau)$, проходящие через нуль, свидетельствуют о молекулярной дисперсности

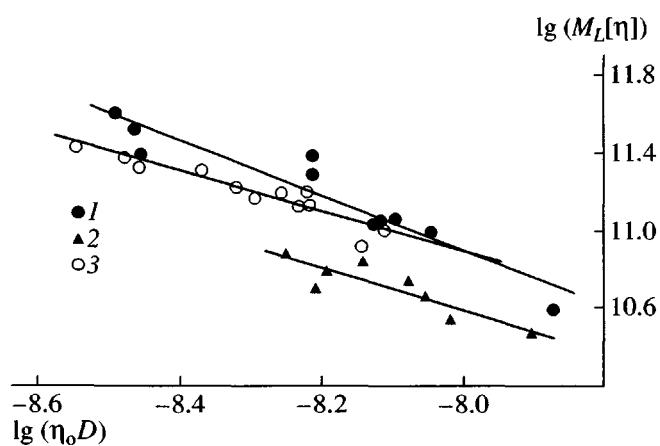


Рис. 2. Сравнение гидродинамических характеристик АПЭ-1 (1), АПЭ-2 [1] (2) и АПЭ-3 [7] (3).

исследованных растворов. Значения оптического коэффициента $\Delta n/\Delta \tau$ определены по наклонам зависимостей $\Delta n = f(\Delta \tau)$ и приведены в табл. 1. За величины избыточных оптических коэффициентов сдвига $[n]/[\eta] = \lim_{g \rightarrow 0, c \rightarrow 0} (\Delta n/\Delta \tau)$ были приняты значения $(\Delta n/\Delta \tau)$, полученные для растворов весьма малой концентрации.

В системах полимер–растворитель, в которых оптическая плотность молекулярного клубка и растворителя (т.е. показатели преломления n_k^2 и n_s^2) различаются, кроме эффекта, обусловленного собственной анизотропией макромолекул $[n]/[\eta]$, можно ожидать проявления эффектов макро- и микроформы [3]. Для исследованной системы инкремент показателя преломления dn/dc в среднем по фракциям равен 0.13. Несмотря на существенное различие в показателях преломления исследованного полимера и ДХУК, вклад эффекта макроформы $(\Delta n/\Delta \tau)_f$ [3] в наблюданное ДЛП даже для наиболее высокомолекулярной фракции составляет менее 1% ($(\Delta n/\Delta \tau)_f = 0.2 \times 10^{-10}$ см c^2/g). Столь малый вклад эффекта макроформы объясняется невысокими ММ образцов.

Из табл. 1 следует, что для низкомолекулярных образцов значения $\Delta n/\Delta \tau$ намного ниже, чем для высокомолекулярных. Это может быть обусловлено отклонением конформации макромолекулы от гауссова клубка.

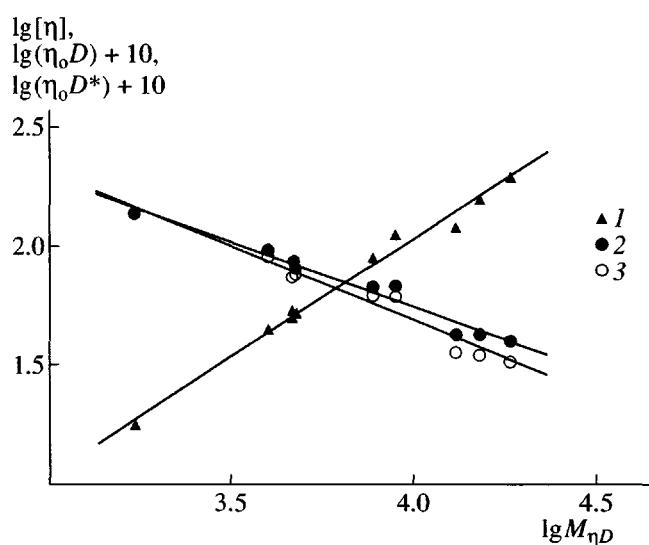


Рис. 3. Зависимости $[\eta]$ (1), $\eta_0 D$ (2) и $\eta_0 D^*$ (3) от $M_{\eta D}$ в логарифмических координатах для АПЭ-1 в ДХУК.

Если описывать полимерную цепь в рамках червеобразной модели, изменение оптического коэффициента сдвига $\Delta n/\Delta \tau$ с длиной цепи L дает соотношением [3]

$$(\Delta n/\Delta \tau) = (\Delta n/\Delta \tau)_{\infty} \varphi(x), \quad (6)$$

где $(\Delta n/\Delta \tau)_{\infty}$ — асимптотический предел оптического коэффициента сдвига при $M \rightarrow \infty$, определяемый формулой

$$\begin{aligned} (\Delta n/\Delta \tau)_{\infty} &= [4\pi(n_s^2 + 2)^2 / 45kTn_s](\alpha_1 - \alpha_2) = \\ &= B(\alpha_1 - \alpha_2) = B\beta_L A = B\beta_M A \end{aligned} \quad (7)$$

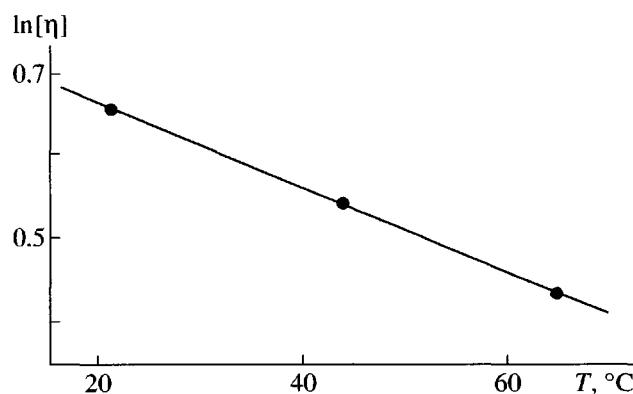


Рис. 4. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ в ДХУК от температуры для образца 1 АПЭ-1 (табл. 1).

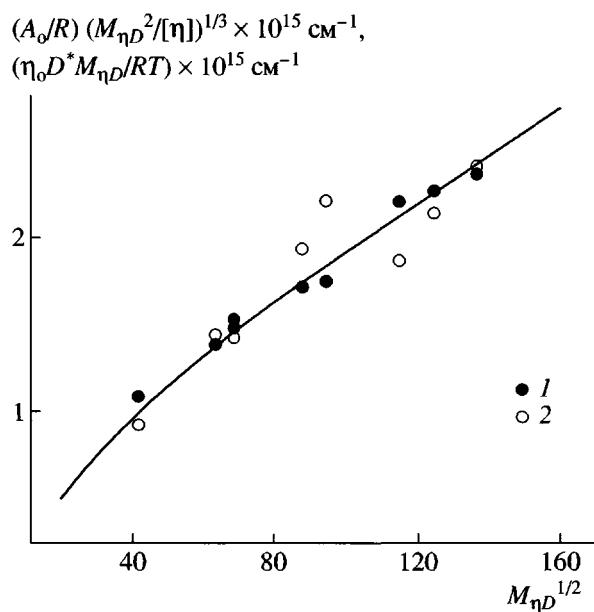


Рис. 5. Сопоставление экспериментальных значений $(A_0/R)(M^2/[\eta])^{1/3}$ (1) и $\eta_0 D^* M/RT$ (2) для различных $M_{\eta D}^{1/2}$ с теоретической зависимостью (сплошная линия), соответствующей уравнению (5) [3, 8].

Здесь n_s – показатель преломления растворителя, T – температура, $(\alpha_1 - \alpha_2)$ – оптическая анизотропия сегмента, x – приведенная длина червеобразной цепи ($x = 2L/A = 2M/M_A$, M_A – масса сегмента Куна). Сегментная анизотропия макромолекулы $(\alpha_1 - \alpha_2)$ определяется разностью поляризостей мономерного звена ($a_\perp - a_\parallel$) в параллельном и перпендикулярном направлениях цепи и числом мономерных звеньев S в сегменте Куна.

В уравнении (6) для описания динамооптических свойств кинетически жестких червеобразных цепей во всей области изменения их конформации от прямой палочки до гауссова клубка для функции $\phi(x)$ с достаточно хорошей точностью обычно используется соотношение [3]

$$\phi(x) = x/(x + 2) \quad (8)$$

Начальный наклон зависимости $\Delta n/\Delta t$ от ММ равен $B\beta_M$ (или $B\beta_L$, если строится зависимость $\Delta n/\Delta t(L)$); B – численный коэффициент в уравнении (7), β_M или β_L – оптическая анизотропия, приходящаяся на единицу массы или на единицу длины макромолекулярной цепи.

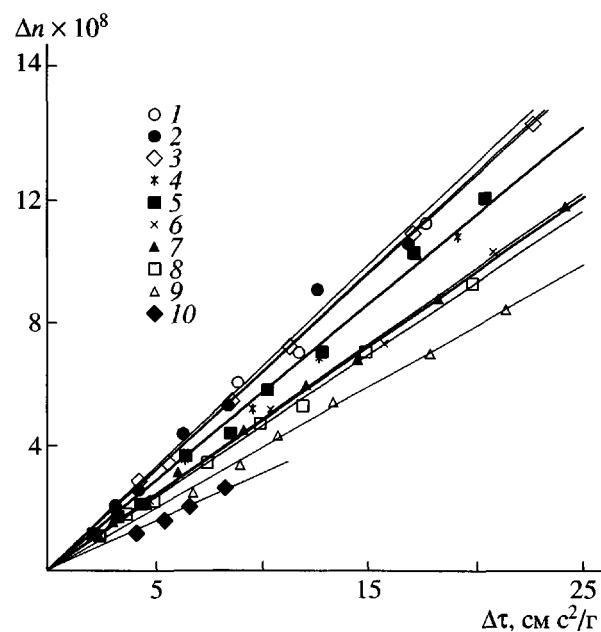


Рис. 6. Экспериментальные зависимости двойного лучепреломления Δn от сдвигового напряжения Δt для растворов АПЭ-1 в ДХУК. Номера точек соответствуют номерам образцов в табл. 1.

Сопоставление теоретической кривой (6) с экспериментальными точками (рис. 7) приводит к длине статистического сегмента $A = 130 \text{ \AA}$ и анизотропии единицы длины цепи $7.7 \times 10^{-17} \text{ см}^2$ при $(\Delta n/\Delta t)_\infty = 80 \times 10^{-10} \text{ см} \text{ c}^2/\text{г}$.

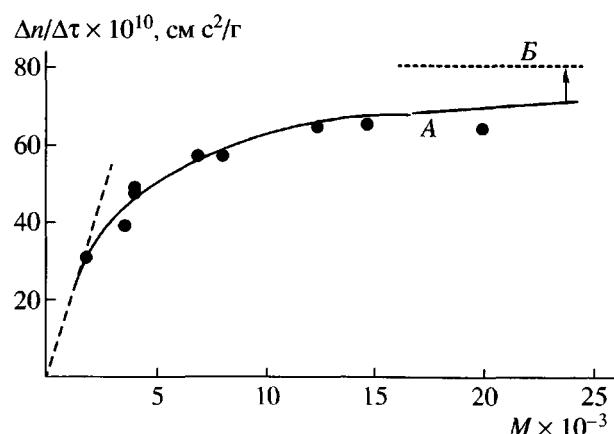


Рис. 7. Зависимость оптического коэффициента сдвига $\Delta n/\Delta t$ от ММ для образцов АПЭ-1 в ДХУК. Сплошная кривая соответствует уравнению (6) при длине сегмента Куна $A = 130 \text{ \AA}$ и анизотропии на единицу массы $\beta_M = 0.34 \times 10^{-25} \text{ см}^3$. Штриховая прямая B – предельное значение $(\Delta n/\Delta t)_\infty = 80 \times 10^{-10} \text{ см} \text{ c}^2/\text{г}$.

Таблица 2. Сравнение параметров равновесной жесткости и оптических характеристик *пара*-ароматических полимеров и АПЭ-1

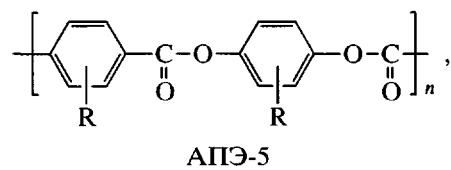
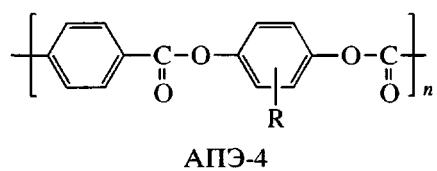
Полимер	Растворитель	$A, \text{ \AA}$	$[n]/[\eta] \times 10^{10}, \text{ см}^2/\text{г}$	$(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{25}, \text{ см}^3$	$(\alpha_{ } - \alpha_{\perp}) \times 10^{25}, \text{ см}^3$	$\beta_L \times 10^{17} \text{ см}^2$
АПЭ-1	ДХУК	130	80	1000	228	7.7
АПЭ-3 [7]	Тетрахлорэтан	80*/76**	30	380	140	5.0
АПЭ-4 [5]	ДХУК	400*/350**	240	3000	107	7.5
АПЭ-5 [5]	ДХУК, диоксан	260*/200**	130	1620	101	6.2–8.1

* Из гидродинамических исследований.

** Из динамооптических исследований.

Полученный из данных по ДЛП параметр равновесной жесткости практически совпадает с результатами оценки длины сегмента Куна из гидродинамических данных ($A = 125 \text{ \AA}$).

В табл. 2 представлены конформационные и оптические характеристики АПЭ-1 и ряда ароматических полиэфиров, исследованных ранее [5, 7]:



где $R = \text{цикло}6\text{-пропилен}$.

Разность поляризуемостей молекулярной цепи для указанных полимеров определяется оптически анизотропными *пара*-фениленовыми циклами основной цепи [3]. Боковые ароматические циклы вносят несущественный вклад в оптические характеристики макромолекулы, поскольку их *пара*-ароматическая ось относительно направления основной цепи составляет угол, близкий к $\sim 60^\circ$.

Из данных табл. 2 следует, что введение атома кислорода в *пара*-ароматическую полимерную цепь в несколько раз уменьшает ее равновесную жесткость и соответственно оптический коэффициент сдвига $\Delta n/\Delta t$. При этом оптическая анизотропия единицы длины цепи β_L , как и следовало ожидать, остается неизменной, такой же, как в *пара*-ароматических полиэфирах.

Конформационный анализ

Анализ конформационных свойств молекул полимера проведен в рамках принципа аддитивности гибкостей [3]. Баланс гибкостей полимерной цепи представлен уравнением

$$\frac{\lambda}{A} = \frac{\left(\cos\left(\frac{\theta}{2}\right) + \frac{\delta}{\Delta} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)\right)^2}{\sigma^2 \left[\left(\frac{\delta}{\Delta}\right)^2 + \frac{1 + \cos(\theta)}{1 - \cos(\theta)} \right]} + \frac{4}{\sigma l^2 S_1} + \frac{2}{\sigma l^2 S_2} + \frac{2}{\sigma l^2 S_3} \quad (9)$$

(λ/A – полная гибкость цепи). Первое слагаемое правой части определяет вклад в суммарную гибкость молекулы вращений вокруг *пара*-ароматических связей цепи. Направления *пара*-ароматических осей жестких (мезогенных) фрагментов испытывают поворот на угол $\theta = 58^\circ$ при переходе к соседнему мезогену, где $(180^\circ - \theta) = 122^\circ$ – валентный угол при атоме кислорода, соединяющем соседние мезогенные фрагменты; “длинная” связь $\Delta = 29.9 \times 10^{-8} \text{ см}$ – длина мезогенного фрагмента вдоль направления *пара*-ароматической оси, “короткая” связь (вокруг которой вращения запрещены) $\delta = 4.7 \times 10^{-8} \text{ см}$ – сумма смещений *пара*-ароматических осей вращения мезогена в перпендикулярном направлении; фактор заторможенности внутренних вращений σ характеризует ограничения во взаимной ориентации соседних мезогенных фрагментов.

Второе слагаемое уравнения (9) представляет собой поправку, связанную с нарушениями транс-коидности сложноэфирной группы, обусловленной разностью валентных углов $\Delta\gamma$ при атомах C и O, $\Delta\gamma = 7.4^\circ$ (параметр $S_1 = 261$) [5]. Параметры S_2 и S_3 в третьем и четвертом слагаемых этого уравнения отражают нарушения планарности сложноэфирных групп мезогенных фрагментов.

Способность ароматических боковых заместителей участвовать в донорно-акцепторном взаимодействии с “линейной” частью мезогенного фрагмента, как показано в работе [1], в значительной мере предопределяет конформационную лабильность жестких мезогенных фрагментов, т.е. “деформационную” гибкость, связанную с нарушениями планарности сложноэфирных групп, входящих в их состав. В уравнении (9) мы использовали значение $S_2 = 25$ для сложноэфирных групп, примыкающих к среднему фенилену, содержащему ароматический боковой заместитель, найденное ранее для АПЭ-2 [1]. Для периферийных сложноэфирных групп, соединяющих незамещенные *пара*-фениленовые циклы мезогена, взята обычная величина $S_3 = 90$ [5]. Для характеристики вращений вокруг связей Ph–C и Ph–O сложноэфирных групп мезогенных фрагментов в уравнении использована обычная величина $\sigma_1 = 1.1$ [3], что равносильно практической равновероятности *цис*- и *транс*-конфигураций плоских звеньев CO–Ph–OC и OC–Ph–CO в *пара*-ароматических мезогенных фрагментах ($\sigma_1 \sim 1$).

Решая балансное уравнение относительно переменной σ , находим $\sigma = 1.4$. Полученное значение фактора заторможенности характерно для обычных гибкоцепных полимеров со стерическими взаимодействиями в молекулярной цепи [3]. Сравнивая это значение с существенно меньшей величиной $\sigma = 1.1$, найденной ранее для полимера АПЭ-3 [7], мы приходим к выводу о возрастании стерических взаимодействий мезогенных жестких фрагментов при введении в их состав объемных боковых заместителей, как это имеет место при переходе к полимеру АПЭ-1. Наблюдаемое ограничение ориентационной подвижности мезогенов АПЭ-1, содержащих объемные ароматиче-

ские заместители, компенсируется появляющейся конформационной лабильностью мезогенных фрагментов [1], делая возможным образование ЖК-фазы в полимере.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреева Л.Н., Бушин С.В., Беляева Е.В., Безрукова М.А., Большаков М.А., Климова Н.В., Рудая Л.И., Юрре Т.А., Шаманин В.В., Скорокходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 3. С. 510.
2. Цильдина Е.В., Большаков М.Н., Рудая Л.И., Климова Н.В., Юрре Т.А., Рами С.М., Шаманин В.В., Скорокходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 2. С. 220.
3. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
4. Нефедов П.П., Лавренко П.Н. // Транспортные методы в аналитической химии полимеров / Под ред. Френкеля С.Я. Л.: Химия, 1979.
5. Tsvetkov V.N., Bushin S.V., Andreeva L.N., Smirnov C.P., Belyaeva E.V., Bilibin A.Yu., Stepanova A.R. // Eur. Polym. J. 1992. V. 28. № 1. P. 91.
6. Бушин С.В., Смирнов К.П., Беляева Е.В., Цветков В.Н., Билибин А.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 5. С. 895.
7. Цветков В.Н., Андреева Л.Н., Бушин С.В., Машин А.И., Черкасов В.А., Билибин А.Ю., Скорокходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1977.
8. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 3. P. 407.
9. Бушин С.В., Цветков В.Н., Лысенко Е.Б., Емельянов В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 11. С. 2494.

Hydrodynamic, Optical, and Conformational Properties of an Aromatic Polyester Containing a Benzoyl Substituent in the Main-Chain Mesogenic Fragment

S. V. Bushin*, L. N. Andreeva*, E. V. Belyaeva*, M. N. Bol'shakov*,
L. I. Rudaya**, V. V. Shamanin*, and S. S. Skorokhodov*

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

**St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), Moskovskii pr. 26, St. Petersburg, 198013 Russia

Abstract—Hydrodynamic, optical, and conformational properties of a thermotropically mesogenic aromatic polyester with a nonlinear T-shaped structure of the rigid fragment related to the presence of the benzoyl substituent were studied. Dilute solutions in dichloroacetic acid were investigated in the range $M = (1.7-18.6) \times 10^3$. On the basis of hydrodynamic and dynamooptical measurements, the Kuhn segment length was estimated as $A = (125 \pm 5) \times 10^{-8}$ cm. The conformational analysis of the polyester performed in terms of the flexibility additivity principle showed that, upon incorporation of a benzoyl substituent into a mesogenic fragment separated by a single-atom (oxygen) bridge, steric interactions between mesogenic rigid moieties increase: the degree of hindrance of internal rotation becomes equal to 1.4.