

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1967

УДК 678.01:53

### ОСОБЕННОСТИ КОНФОРМАЦИЙ МАКРОМОЛЕКУЛ СОПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРАХ

*E. Г. Эренбург, Г. Г. Карташева, М. А. Еремина,  
И. Я. Поддубный*

В проведенных в последние годы работах, посвященных исследованию растворов сополимеров, практически не изучалась зависимость между макромолекулярным весом и характеристической вязкостью или размерами макромолекул сополимеров в  $\theta$ -растворителях. Само понятие  $\theta$ -растворителя для сополимеров не определено достаточно четко. Некоторые авторы полагают [1], что обычные критерии, определяющие  $\theta$ -состояние, для сополимеров не отличаются от случая гомополимеров, для которых условие равенства нулю второго вириального коэффициента соответствует отсутствию набухания макромолекуларного клубка ( $a = 1$ ) и пропорциональности среднеквадратичного радиуса макромолекуларного клубка или характеристической вязкости  $M^{1/2}$ . Таким образом, предполагается, что при условии  $A_2 = 0$  конформация молекул сополимера не искажена объемными эффектами и характеризуется гауссовым распределением расстояний между сегментами.

В проведенном нами [2] исследовании макромолекулярного веса, размеров и характеристической вязкости диметилдифенилсилоxанового сополимера, содержащего 5% дифенилсилоxановых звеньев (ДФ-5), было установлено, что показатель степени в уравнении  $[\eta] = KM^a$  для этого полимера в растворителе, для которого  $A_2 = 0$ , может значительно отличаться от 0,5. Для объяснения этого наблюдения было высказано предположение о том, что конформации макромолекул сополимеров могут существенно отличаться от обычной для линейных полимеров в  $\theta$ -растворителях конформации гауссова клубка, несмотря на выполнение условия  $A_2 = 0$ . Это предположениеказалось особенно вероятным для полимера ДФ-5, у которого 95% цепи составляют диметилсилоxановые звенья, находящиеся в условиях эксперимента на 70° ниже своей  $\theta$ -температуры.

Представляло безусловный интерес более подробное исследование этих особенностей поведения сополимеров и, в частности, выяснение общности наблюдавшегося явления для сополимеров с различным распределением звеньев в цепи. В связи с этим нами были изучены сополимеры той же химической природы со значительно большим содержанием дифенилсилоxановых звеньев (34 и 45 мол. %), в которых, в отличие от полимера ДФ-5, трудно было ожидать присутствия длинных блоков различных компонентов, а также статистический бутадиенстирольный сополимер.

В данной работе представлены результаты исследования поведения этих сополимеров в различных растворителях, отвечающих условию  $A_2 = 0$ .

## Экспериментальная часть

Объекты и методы исследования. Диметилдифенилсилоксановые сополимеры были получены сополимеризацией октафенилциклотрасилоксана с октаметилциклотрасилоксаном в присутствии KOH.

Бутадиенстирольный сополимер (БС-16) был получен сополимеризацией в эмульсии при 5° при соотношении компонентов в исходной смеси 70 : 30 по весу под влиянием железо-трилон-ронгалитовой окислительно-восстановительной системы; полимеризацию проводили до степени конверсии 40%. Содержание стирола составляло 27,5 вес. % (16 мол. %).

Каждый образец был разделен на 11–13 фракций методом двукратного дробного осаждения из бензольного раствора метиловым спиртом.

Молекулярные веса фракций определяли методом светорассеяния на фотогониодиффузометре Sofica и осмотическим методом.

Растворы очищали от пыли центрифугированием при центробежных полях ~ 40000 g в течение часа. При производстве осмотических измерений вводили поправку на эффект поверхностного натяжения [3]. Характеристическую вязкость измеряли в вискозиметре типа Уббелоде с висячим уровнем. Содержание дифенилсилоксановых звеньев определяли методом УФ-спектроскопии.

Результаты измерений. В соответствии с результатами, полученными в работе [2], каждый сополимер исследовали в θ-растворителях двух типов. Один из θ-растворителей являлся осадителем для одного из компонентов сополимера и хорошим растворителем для другого (селективный растворитель); второй подбирали таким образом, чтобы θ-температура сополимера была близка к θ-температуре одного из его компонентов.

В качестве θ-растворителей были выбраны следующие.

Для полимера ДФ-34: 1) гексан, являющийся хорошим растворителем для диметилсилоксановой части цепи и осадителем для дифенилсилоксановой и 2) смесь бензола с изопропиловым спиртом в соотношении 44 : 56 по весу.

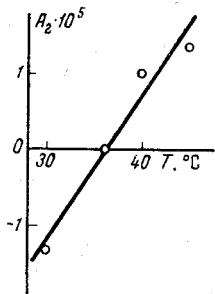


Рис. 2. Зависимость  $A_2$  от температуры для фракции 5 ДФ-34 в гексане

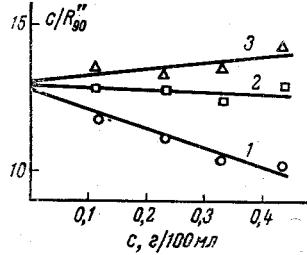


Рис. 3. Результаты измерения светорассеяния для фракции 3 ДФ-34 в смеси бензол — изопропанол при различных температурах ( $^\circ\text{C}$ ):

1 — 36,5; 2 — 42; 3 — 44,5

Для полимера ДФ-45: 1) диметилфталат (ДМФ) — хороший растворитель для диметилсилоксановой части цепи и осадитель для диметилсилоксановой и 2) смесь толуола с абсолютным этиловым спиртом в соотношении 63 : 37.

Для бутадиенстирольного сополимера (БС-16): 1) дибутилфталат (ДБФ) — сильный осадитель для полибутадиена и 2) метилпироциклогексан (МПК).

θ-температуру большинства исследованных систем определяли как по зависимости критической температуры осаждения фракций  $T_{k^0}$  от молекулярного веса, так и по температурной зависимости второго вириального коэффициента  $A_2$ , определен-

\* Авторы выражают благодарность С. Н. Борисову, М. А. Рабинерзон и В. А. Дроздову за предоставление образцов полимеров.

ного методом светорассеяния. Соответствующие данные представлены на рис. 1—4. При этом, в соответствии с теорией фазового равновесия в смешанных растворителях [4, 5],  $\theta$ -температуру для полимеров ДФ-34, ДФ-45 и чистого полидиметилсилоксана в соответствующих смесях определяли при помощи двойной экстраполяции  $T_k^0 = f(M^{-1/2})$  на  $M \rightarrow \infty$  (рис. 4, б) и  $\lim T_k = f(c)$  на  $c \rightarrow 0$  (рис. 4, а) (здесь  $T_k^0$  — температура осаждения полимера при данной концентрации раствора).

Результаты, полученные обоими методами, совпадают в пределах 0,5—1,0°. Таким образом, были установлены  $\theta$ -температуры для исследованных систем, приведенные в табл. 1.

Таблица 1  
 $\theta$ -температуры исследованных систем

Полимеры	Растворители	$\theta, ^\circ\text{C}$	Растворители	$\theta, ^\circ\text{C}$
ДФ-34 Полидиметил- силоксан	Гексан —	36 —	Бензол — изопро- папол (44 : 56)	42 38
ДФ-45 Полидиметил- силоксан	ДМФ —	82,5 —	Толуол — этанол (63 : 37)	29,5 28,5
БС-16	ДБФ	56	<i>n</i> -Метилпропил- кетон *	23,8

\*  $\theta$ -температуру полибутадиена соответствующей структуры в МПК не определили, однако было показано, что осаждение полибутадиена в этом растворителе имеет место в области  $\sim 40^\circ$ .

Таблица 2  
Результаты измерений для исследованных сополимеров

ДФ-34 фракция, №	ДФ, %	[ $\eta$ ] <sub>25</sub> , бензол, 25°	[ $\eta$ ] <sub>θ</sub> , гексан, 36°	[ $\eta$ ] <sub>θ</sub> , смесь, 42°	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$ , гексан, 36°	$\bar{M}_n \cdot 10^{-8}$	$(h^2\theta)^{1/2}, A,$ гексан, 36°	$\Phi_\theta$
2	33,4	1,86	0,62	—	1000	—	785	1,6
3	—	1,47	—	0,62	—	—	—	—
4	—	1,30	—	0,55	—	—	—	—
5	33,7	1,02	0,44	—	430	367	460	2,4
8	—	0,69	0,32	0,37	230	216	355	2,1
9	—	0,54	—	0,30	—	—	—	—
10	—	0,39	0,21	—	—	90	—	—
11	33,5	0,18	0,14	—	37	—	—	—

ДФ-45 фракции №	ДФ, %	[ $\eta$ ] <sub>25</sub> , бензол, 25°	[ $\eta$ ] <sub>θ</sub> , ДМФ, 82,5°	[ $\eta$ ] <sub>θ</sub> , смесь, 29°	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$ , циклогексан, 20°	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	ДФ-45, фракции №	Стирол, %	[ $\eta$ ] <sub>25</sub> , бензол, 25°	[ $\eta$ ] <sub>θ</sub> , ДМФ, 82,5°	[ $\eta$ ] <sub>θ</sub> , бензол, 29°	$(h^2\theta)^{1/2}, A,$ циклогексан, 20°	$\Phi_\theta$
2	44,0	1,10	0,31	0,45	572	5	46,8	0,60	0,22	0,34	—	—	—
3	—	0,92	0,27	—	415	357	—	0,50	0,20	0,30	—	—	—
4	—	0,72	—	—	262	262	7	44,5	0,44	0,19	0,25	—	113

БС-16, фракции №	Стирол, %	[ $\eta$ ] <sub>25</sub> , бензол, 25°	[ $\eta$ ] <sub>θ</sub> , ДБФ, 56°	[ $\eta$ ] <sub>θ</sub> , МПК, 23,8°	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$ , ДБФ, 56°	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	БС-16, фракции №	Стирол, %	[ $\eta$ ] <sub>25</sub> , бензол, 25°	[ $\eta$ ] <sub>θ</sub> , ДБФ, 56°	[ $\eta$ ] <sub>θ</sub> , бензол, 29°	$(h^2\theta)^{1/2}, A,$ циклогексан, 20°	$\Phi_\theta$
1	27,6	3,96	0,915	—	510	7	—	1,54	0,515	—	—	145	—
1a	—	3,50	—	1,07	—	8	28,2	1,38	—	0,58	—	—	—
2	—	2,92	0,79	0,94	—	9	—	1,13	0,45	—	—	—	—
4	27,5	2,28	0,67	0,75	—	10	27,6	0,98	—	0,455	—	70	—
5	—	1,96	—	—	182	11	—	0,74	0,36	—	92	—	23
6	—	1,85	—	—	—	12	—	0,45	0,255	—	—	—	—

\* Значения  $\Phi_\theta$  исправлены на полидисперсность фракций.

Как и следовало ожидать, при измерении светорассеяния для всех исследованных в  $\theta$ -условиях фракций зависимость  $P(\bar{O}) = f(c)$  выражалась прямой, параллельной оси абсцисс (рис. 5).

Результаты измерений вязкости, светорассеяния и осмотического давления представлены в табл. 2.

Инкременты показателя преломления сополимера ( $v$ ) составляли 0,144 и 0,114 при разностях инкрементов компонентов ( $v_A - v_B$ ) = 0,195 и 0,205 для образцов ДФ-34 и ДФ-45 соответственно. Поэтому ошибки, связанные с возможной композиционной неоднородностью сополимеров [6], не могли быть значительными.

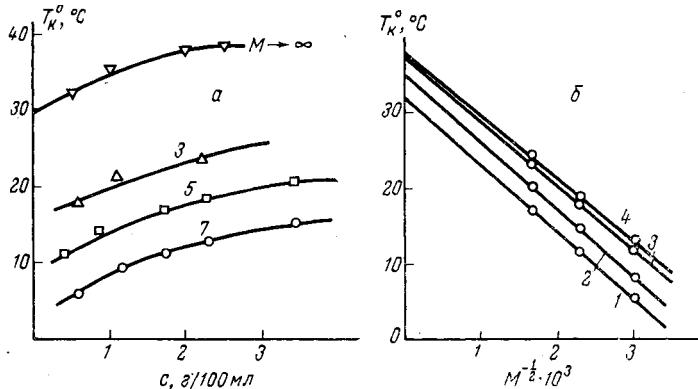


Рис. 4. Определение  $\theta$ -температуры для ДФ-45 в смеси толуол — этанол  
ол — этанол

*a* — концентрационная зависимость  $T_{k^0}$  для фракций 3, 5 и 7 и экстраполированное значение для  $M \rightarrow \infty$ ; *б* — экстраполяция зависимости  $T_{k^0}$  от  $M$  к  $M \rightarrow \infty$  для концентраций (%): 1 — 0,5; 2 — 1,0; 3 — 2,0; 4 — 2,5

Отсутствие этого эффекта подтверждается и хорошим согласием результатов измерений молекулярного веса методами светорассеяния и осмометрии.

Для определения молекулярного веса фракций, не изучавшихся непосредственно методами светорассеяния или осмометрии, были получены уравнения зависимости  $[\eta] = f(M)$  в бензоле при  $25^\circ$ :

$$\begin{aligned} \text{ДФ-34: } [\eta] &= 1,56 \cdot 10^{-4} M_w^{0,68}, \\ \text{ДФ-45: } [\eta] &= 4,07 \cdot 10^{-4} M_n^{0,60}, \\ \text{БС-16: } [\eta] &= 3,94 \cdot 10^{-4} M_n^{0,70}. \end{aligned}$$

### Обсуждение результатов

**Конформация макромолекул сополимеров в растворе.** Анализ результатов исследования зависимости характеристической вязкости от молекулярного веса в различных  $\theta$ -растворителях приводит к следующим выво-

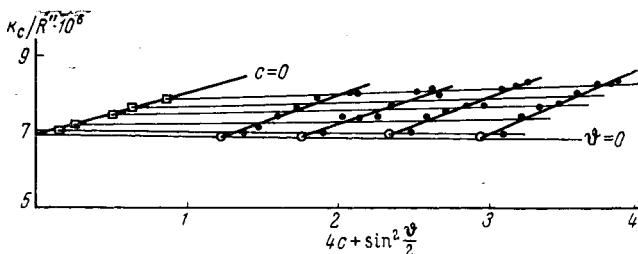


Рис. 5. График двойной экстраполяции для раствора фракции 7 БС-16 в ДБФ при  $56^\circ$

дам (рис. 6). Вид зависимости  $[\eta] = f(M)$  для всех исследованных сополимеров в селективных растворителях, несмотря на выполнение условия  $A_2 = 0$ , не соответствует теоретической зависимости для линейных полимеров в  $\theta$ -растворителях.

Соответствующие уравнения имеют вид

$$\text{ДФ-34: } [\eta] = 1,41 \cdot 10^{-3} M_w^{0,44}; \text{ ДФ-45: } [\eta] = \\ = 5,12 \cdot 10^{-3} M_n^{0,31}; \text{ БС-16: } [\eta] = 4,72 \cdot 10^{-3} M_n^{0,40}.$$

Таким образом, конформации макромолекул исследованных сополимеров в таких растворителях при условии  $A_2 = 0$  заметно отличаются от конформации гауссова клубка.

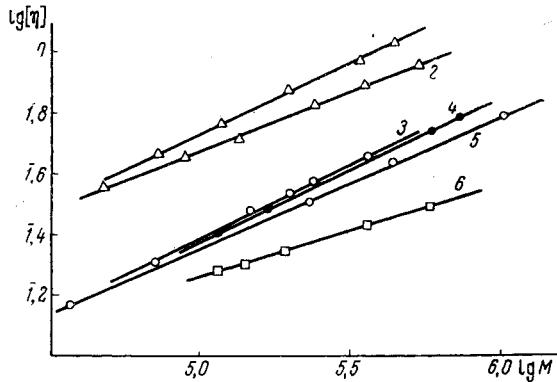


Рис. 6. Зависимость  $[\eta]$  от  $M$  для различных систем полимер — растворитель:

1 — БС-16 в МПК, 23,8°; 2 — то же в ДБФ, 56°; 3 — ДФ-45 в смеси толуол — этанол, 29,5°; 4 — ДФ-34 в смеси бензол — изопропанол, 42°; 5 — то же в гексане, 36°; 6 — ДФ-45 в ДМФ, 82,5°

В растворителях же второй группы, для которых  $\theta$ -температура сополимера близка к  $\theta$ -температуре одного из компонентов цепи, значения  $[\eta]_\theta$  заметно выше, а показатель степени в уравнении  $[\eta] = f(M)$  равен 0,5.

Соответствующие уравнения имеют вид

$$\text{ДФ-34: } [\eta] = 7,4 \cdot 10^{-4} M_w^{0,5}; \text{ ДФ-45: } [\eta] = 7,8 \cdot 10^{-4} M_n^{0,5}; \\ \text{БС-16: } [\eta] = 1,67 \cdot 10^{-3} M_n^{0,5} *$$

Следовательно, в таких  $\theta$ -растворителях свойства исследованных сополимеров не отличаются от обычных свойств гомополимеров, молекулярные клубки которых характеризуются гауссовым распределением расстояний между сегментами. Отклонения зависимости  $[\eta] = f(M)$  в гексане, ДМФ и ДБФ при условии  $A_2 = 0$  от теоретической зависимости обусловлены, таким образом, специфическим поведением сополимеров в растворе, а не особенностями структуры молекулярных цепей (например их разветвленностью).

По-видимому, во всех случаях хорошо растворимые в данном растворителе участки цепи сополимера «выдавливаются» во внешние области клубка, чему способствует и плохая совместимость компонентов сополимера. Поэтому внутрицепные и межцепные взаимодействия сегментов в таком растворе сильно различаются. Внутренняя часть молекулярного клубка как бы находится ниже своей  $\theta$ -температуры.

Это явление может быть описано следующим образом. Если поведение молекулярных клубков в растворе характеризовать величиной исключе-

\* Это уравнение совпадает в пределах 20% с уравнением, предложенным Фуджитой для бутадиенстирольных полимеров с содержанием связанного стирола 24% в МПК [7].

ного объема сегмента  $X$ , равной  $X = \int_0^{\infty} [1 - e^{-V(r)/kT}] 4\pi r^2 dr$  (здесь  $V(r)$  — потенциальная энергия взаимодействия двух сегментов, находящихся на расстоянии  $r$ ), то для сополимера следует, очевидно, ввести [1, 8] величину  $\langle X \rangle$ , равную

$$\langle X \rangle = f(\beta)X_{AA} + g(\beta)X_{BB} + h(\beta)X_{AB},$$

где

$$X_{AA} = 2V_s \left( \frac{1}{2} - \chi_{AS} \right); \quad X_{BB} = 2V_s \left( \frac{1}{2} - \chi_{BS} \right);$$

$$X_{AB} = \frac{X_{AA} + X_{BB}}{2} + V_s \chi_{AB};$$

а коэффициенты при них представляют собой вероятности контактов AA, BB и AB;  $\beta$  — мольная доля компонента A;  $V_s$  — мольный объем растворителя;  $\chi_{AS}$ ,  $\chi_{BS}$  и  $\chi_{AB}$  — параметры термодинамического взаимодействия компонентов сополимера с растворителем и друг с другом.

В растворителях второй группы коэффициенты при  $X_{AA}$ ,  $X_{BB}$  и  $X_{AB}$ , очевидно, определяются только составом и структурой сополимера (для хаотического сополимера они просто равны  $\beta^2$ ,  $(1 - \beta)^2$  и  $2\beta(1 - \beta)$  соответственно).

Тогда при  $X_{AA} = 0$  и  $\langle X \rangle = 0$  ( $\theta$ -условия для сополимера и компонента A)

$$X_{BB} = - \frac{h(\beta)}{g(\beta) + 0,5h(\beta)} V_s \chi_{AB}.$$

Таким образом, при  $\chi_{AB}$  положительном, что, по-видимому, справедливо для исследованных сополимеров, компонент B находится при этих условиях несколько ниже своей  $\theta$ -температуры ( $X_{BB} < 0$ ).

Как следует из экспериментальных данных, величина  $X_{BB}$  для исследованных сополимеров в растворителях этой группы еще настолько мала, что заметного «высаживания» звеньев компонента B и, соответственно, отклонения распределения сегментов от гауссова не происходит.

В случае же селективных растворителей вероятности контактов разных типов, очевидно, существенно отличаются (коэффициенты при  $X_{AA}$ ,  $X_{BB}$  и  $X_{AB}$  становятся функцией селективности растворителя), а именно, увеличивается вероятность контактов между звеньями нерастворимого компонента. Это приводит к искажению конформации клубка и, в конечном счете, к его «расслоению».

Аналогичные «разделенные» структуры сополимеров наблюдались рядом авторов для блок- и привитых сополимеров в растворителях, являющихся осадителем для одного из компонентов [9—11].

Как показано в этой работе, подобное расслоение молекулярных клубков сополимеров может иметь место и при выполнении условия  $A_2 = 0$ , причем даже для статистических сополимеров с распределением звеньев, близким к хаотическому, и сравнительно небольшой разницей энергий когезии компонентов сополимера. Действительно, при эмульсионной сополимеризации бутадиена со стиролом произведение относительных активностей мономеров, как известно [12, 13], сравнительно незначительно отличается от единицы, что обеспечивает практически хаотическое распределение звеньев в цепи сополимера [14], а плотности энергии когезии для полибутадиена и полистирола равны соответственно 71 и 78\* кал/см<sup>3</sup> [15]. Статистический характер распределения звеньев в цепях полидиметилдифенилсилоxанов был подтвержден нами исследованием светорас-

\* Среднее из измерений ряда авторов.

сения некоторых фракций в растворителях с различными показателями преломления. Результаты этих измерений для фракции 2 полимера ДФ-34 в бензole, метилэтилкетоне, бромбензole представлена на рис. 7. В соответствии с расчетом Бенуа [16], кривая зависимости  $M_{\text{каж}} \cdot R_{\text{каж}}^2 = f(\beta v_A / v)$  с минимумом соответствует статистическому сополимеру. Однако следует иметь в виду возможность микроблочного строения этих полимеров. Это предположение основано на следующих соображениях. Исходные мономеры представляют собой циклотетрасилоксаны, причем в начальной стадии полимеризуется преимущественно фенилтетрамер [17], и хотя, по данным работы [17], при сополимеризации циклосилоксанов

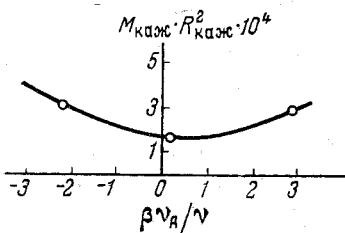


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость  $M_{\text{каж}} \cdot R_{\text{каж}}^2$  от  $\beta v_A / v$  для фракции ДФ-34

Рис. 8. Зависимость  $[\eta] / M^{1/2}$  от  $M^{1/2} \cdot 10^{-3}$  для различных систем полимер — растворитель:

1 — ДФ-5 в бромбензole, 9°; 2 — то же в смеси додекан — этанол, 13,5°; 3 — ДФ-34 в гексане, 36°; 4 — то же в смеси бензол — изопропанол, 42°; 5 — ДФ-45 в ДМФ, 82,5°; 6 — то же в смеси толуол — этанол, 29,5°

происходят обменные реакции растущих концов с дифенилсилоксановыми группами, входящими в полимерные цепи, неизвестно, насколько глубоко проходят эти реакции в условиях получения исследованных образцов (величины же относительных активностей мономеров, определяющие структуру цепей в условиях равновесного обмена для этих сополимеров, насколько нам известно, не установлены).

Таким образом, из полученных результатов следует, что в общем случае выполнение условия  $A_2 = 0$  для сополимера любой структуры не обеспечивает гауссовой конформации клубка.

Только в растворителях, взаимодействие которых с компонентами цепи сополимера различается незначительно, конформация этих цепей неискажается и при  $A_2 = 0$  является гауссовой.

**Влияние содержания дифенилсилоксановых звеньев на гибкость молекулярной цепи.** Результаты исследований, полученные в растворителях, обеспечивающих неискаженные конформации клубков, по-видимому, могут быть использованы для определения невозмущенных размеров макромолекул. В связи с тем, что для исследованных сополимеров, компоненты которых весьма сильно различаются по энергии когезии, удалось подобрать только смешанные растворители указанного типа, а расчет размеров по данным светорассеяния в смешанных растворителях связан с принятием определенных приближений, для определения размеров были использованы результаты измерений характеристической вязкости.

На рис. 8 представлены соответствующие зависимости  $[\eta] / M^{1/2}$  от  $M^{1/2}$  для трех исследованных полимеров с различным содержанием звеньев ДФ (данные для полимера ДФ-5 взяты из нашей работы [2]). Как видно из рисунков, предельные значения  $[\eta] / M^{1/2}$  при  $M \rightarrow 0$  в различных  $\theta$ -растворителях совпадают для каждого сополимера. Это подтверждает отсутствие специфического влияния смешанных растворителей на размеры

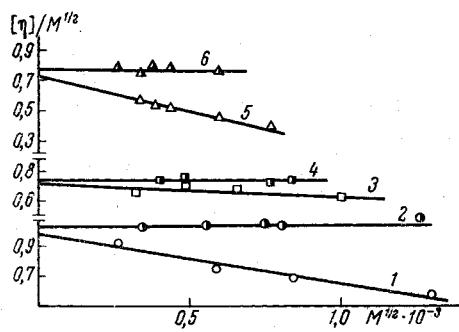


Рис. 8

макромолекул исследованных сополимеров и хорошо согласуется с приведенным выше объяснением особенностей поведения сополимеров в некоторых растворителях — расслоением макромолекуларных клубков и наличием отрицательных объемных эффектов их внутренней части.

Значения невозмущенных размеров макромолекул и их отношения к размерам для модели свободного вращения вычислены по уравнению [18]

$$\bar{h}_{\text{св}}^2 = n l^2 \frac{(1 - \cos \vartheta_1)(1 - \cos \vartheta_2)}{1 - \cos \vartheta_1 \cdot \cos \vartheta_2},$$

число мономерных звеньев в статистическом сегменте ( $S$ ) представлено в табл. 3 (постоянная Флори принималась равной  $2,5 \cdot 10^{21}$ ).

В этой же таблице приведены соответствующие величины для диметилсиликсановой цепи, определенные нами по характеристической вязкости в метилэтилкетоне при  $20^\circ$ , и известные из литературных данных [19].

Для полимера ДФ-34, для которого искажения конформации минимальны, отношение размеров, непосредственно полученных измерением светорассеяния в гексане при  $36^\circ$ , к размерам, вычисленным для модели свободного вращения, равно 1,9.

Таблица 3

Гибкость макромолекул исследованных полимеров

Образец	$(\bar{h}_\theta^2/M) \cdot 10^{18}$	$(\bar{h}_\theta^2/\bar{h}_f^2)^{1/2}$	$S$
Полидиметилсиликсан	0,489	1,41	4,3
Полидиметилсиликсан [19]	—	—	4,04
ДФ-5	0,550	1,56	5,2
ДФ-34	0,449	1,70	6,1
ДФ-45	0,456	1,81	6,9

Как видно из приведенных данных, введение в диметилсиликсановую цепь звеньев ДФ заметно уменьшает ее гибкость.

Это уменьшение гибкости, по-видимому, связано с обнаруженным нами ранее при исследовании динамического двойного лучепреломления этих полимеров взаимодействием фенильных групп [20].

### Выводы

1. Установлено, что конформации макромолекул сополимеров со статистическим или микроблочным распределением звеньев при выполнении условия  $A_2 = 0$  могут существенно отличаться от характерной для гомополимеров конформации гауссова клубка. Только в растворителях, взаимодействие которых с компонентами сополимера различается незначительно, конформация его цепей не искажается и является гауссовой при  $A_2 = 0$ .

2. Показано, что гибкость макромолекул полидиметилдифенилсиликсанов значительно уменьшается с увеличением содержания в них дифенилсиликсановых звеньев.

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
16 I 1967

### ЛИТЕРАТУРА

- D. F roelich, H. Venoit, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965, Препринт, стр. 539.
- И. Я. П оддубны й, Е. Г. Эренбург, Г. Г. Карапашева, Докл. АН ССР, 166, 1132, 1966.
- D. W. Scott, J. Amet. Chem. Soc., 68, 1877, 1946.

4. A. R. Shultz, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 5681, 1953.
5. V. Crescenzi, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., **86**, 141, 1964.
6. W. Bushuk, H. Benoit, Compt. rend. Acad. sci., **246**, 3167, 1958; Canad. J. Chem., **36**, 1616, 1958.
7. T. Nomma, H. Fujita, J. Appl. Polymer Sci., **9**, 1701, 1965.
8. J. Danon, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Токио, 1966, секция 6, Пр. 2.3.16.
9. С. Е. Бреслер, Л. М. Пырков, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., **4**, 250, 1962.
10. Y. Gallot, E. Franta, P. Rempp, H. Benoit, J. Polymer Sci., **C4**, 473, 1963.
11. H. Inagaki, T. Miyamoto, Makromolek. Chem., **87**, 166, 1965.
12. E. J. Meehan, J. Polymer Sci., **1**, 318, 1946.
13. J. M. Mitchell, H. L. Williams, Can. J. Research **27F**, 35, 1949.
14. G. Natta, G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Sartori, D. Morero, Chimica e Industria, **42**, 125, 1960.
15. C. J. Sheehan, A. L. Bisio, Rubber Chem. and Technol., **39**, 149, 1966.
16. M. Leeng, H. Benoit, J. chim. phys. et phys.-chem. biol., **58**, 480, 1961.
17. З. Лайта, М. Елинек, Высокомолек. соед., **5**, 1268, 1963.
18. P. J. Flory, L. Mandelkern, J. B. Kinsinger, W. B. Shultz, J. Amer. Chem. Soc., **74**, 3364, 1952.
19. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Н. Н. Бойцова, Высокомолек. соед., **2**, 1001, 1960.
20. И. Я. Поддубный, Е. Г. Эренбург, Г. Г. Карташева, Е. О. Осищук, Международный симпозиум по кремний-органической химии, Прага, 1965, А/31, стр. 143.

### PECULIARITIES OF CONFORMATION OF COPOLYMER MOLECULES IN SOLUTIONS

*E. G. Erenburg, G. G. Kartashova, M. A. Eremina,  
I. Ya. Poddubny*

#### Summary

Dependence of intrinsic viscosity on molecular weight in two different  $\theta$ -solvents for dimethyldiphenylsiloxanes with different content of diphenylsiloxane units and random copolymer of butadiene with styrene has been studied. One of solvents chosen is precipitant for one of the component of the copolymer and good solvent for the other. The second is selected thus  $\theta$ -temperature of the copolymer is close to one of the component. Conformation of the copolymer molecules with random and microblock units distribution at  $A_2 = 0$  can considerably differ from gaussian coil. Only in the solvents interacting with both components in a similar way the chain conformation does not differ from gaussian. Unperturbed dimensions of polydimethyldiphenylsiloxane molecules show that the chain rigidity is greatly enhanced with diphenylsiloxane units content.