

УДК 678.01:53:661.728.87

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА НА ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА И ОПТИЧЕСКУЮ АНИЗОТРОПИЮ
ЛЕСТНИЧНОГО ПОЛИФЕНИЛСИЛОКСАНА

В. Н. Цветков, Е. А. Андрианов, И. Н. Штенникова,
Г. И. Охриженко, Л. Н. Андреева, Г. А. Фожин,
В. И. Пахомов

В работе [1] методом вискозиметрии и двойного лучепреломления в потоке были исследованы растворы нефракционированного образца циклолинейного полифенилсилоксана (ЦЛФС) [2—4]. Эти исследования показали, что молекулы ЦЛФС обладают большой скелетной жесткостью и регулярностью строения в соответствии с их двухцепным (лестничным) строением (рис. 1). Как известно [5], характерной особенностью цепных молекул с большой жесткостью является специфическая зависимость их гидродинамических и оптических свойств от молекулярного веса. В связи с этим в настоящей работе произведены количественные исследования этих свойств на ряде фракций ЦЛФС в широком интервале молекулярных весов.

Экспериментальная часть

Образец циклолинейного полифенилсилоксана, полученный по методу, описанному ранее [3, 4], был расфракционирован дробным осаждением из раствора в бензоле на 22 фракции, часть из которых была, в свою очередь, пересфракционирована. Осадителем служил метиловый спирт. Кроме этого были определены гидродинамические и динамооптические характеристики низкомолекулярного нефракционированного образца *FP*, имеющего структуру $[\text{PhSiO}_{2-x}(\text{OH})_x]_n$.

Опыт по центрифугированию образцов и фракций ЦЛФС показывает, что в бензольных растворах первых высокомолекулярных фракций присутствуют нерастворимые микрогели.

Для оценки возможного влияния микрогелей на результаты оптических измерений изучали электрическое двойное лучепреломление Δn_e растворов в интервале частот от 20 до 200 гц [6, 7].

В качестве примера результатов, полученных для систем, содержащих микрогели, на рис. 2 приведены кривые 1 и 2, относящиеся к растворам контрольного нефракционированного образца ЦЛФС. В этом случае наблюдается большое отрицательное двойное лучепреломление, сильно зависящее от частоты приложенного электрического поля. С другой стороны, в растворах фракций, использованных в настоящей работе, было обнаружено лишь весьма незначительное отрицательное двойное лучепреломление Δn_e , слабо зависящее от частоты поля (рис. 2, кривые 3—5). Столь незначительная величина электрического двойного лучепреломления гарантирует отсутствие заметного влияния микрогелей на гидродинамические и динамооптические свойства изучаемых растворов.

В то же время не исключена возможность такого влияния на светорассеяние растворов, поскольку последнее весьма чувствительно к присутствию даже незначительного количества коллоидных примесей. Поэтому мы не пользовались методом светорассеяния и определяли молекулярные веса и конформацию молекул исследуемого полимера по их гидродинамическим свойствам — седиментации и поступательной диффузии.

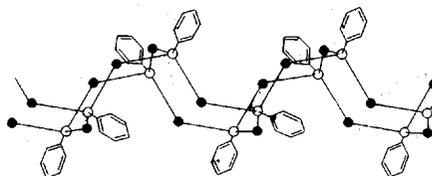


Рис. 1. Конфигурация молекулы циклолинейного полифенилсилоксана

Коэффициенты поступательной диффузии D фракций ЦЛФС в бензоле (инкремент показателя преломления системы полимер — растворитель $dn/dc = (0,08 \pm 0,01) \text{ см}^3/\text{г}$) определены на поляризационном диффузомере [8], что позволило работать с концентрациями полимера $c \leq 0,08 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$. Так как при этом измерения велись практически в θ -условиях (см. ниже), т. е. в условиях ничтожно малой концентрационной зависимости [5, 9] диффузии, то полученные значения D можно практически принять равными D_0 ($D_0 = D_{c \rightarrow 0}$). Обработку интерференционных кривых, полученных в диффузомере, проводили по методу площадей и максимальных ординат.

Коэффициенты седиментации S фракций ЦЛФС в бензоле измерены на ультрацентрифуге g-110 фирмы MOM (Будапешт), снабженной поляризационно-интерферометрической приставкой [10, 11]. Характеристические вязкости растворов фракций $[\eta]$ определены в бензоле, бромформе и θ -растворителе (смесь бензол — бутилацетат

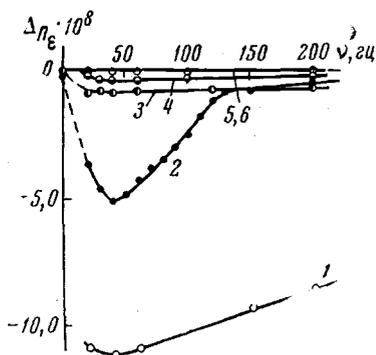


Рис. 2. Зависимость электрического двойного лучепреломления растворов ЦЛФС от частоты приложенного поля в бромформе

60:40 по весу при 21° в вискозиметре Оствальда. Время течения бензола 120 сек. при 21° . Для двух наиболее высокомолекулярных фракций была проведена необходимая экстраполяция на нулевой градиент скорости g , для чего был использован модифицированный вискозиметр Оствальда с навитым капилляром длиной 200 см в области $g = (10-100) \text{ сек}^{-1}$. Для других фракций такая зависимость практически не была обнаружена.

Двойное лучепреломление в потоке измеряли в динамооптиметре с внутренним ротором длиной 3 см и зазором 0,034 см [5]. Растворителем при определении оптической анизотропии фракций ЦЛФС служил бромформ (инкремент системы ЦЛФС — бромформ $dn/dc \approx 0,01 \text{ см}^3/\text{г}$).

Результаты и их обсуждение

На рис. 3 представлены зависимости $1/k = 4Dt$ от времени t для ряда исследованных фракций ЦЛФС в бензоле. Значения D , полученные из наклона прямых рис. 3, приведены в 5 столбце таблицы.

Седиментационные диаграммы растворов фракций ЦЛФС показали, что все исследованные фракции имели довольно широкое молекулярно-

Некоторые оптические и гидродинамические характеристики фракций ЦЛФС в различных растворителях

(Температура 21°)

Фракция, №	$[\eta] \cdot 10^{-2}, \text{ см}^3/\text{г}$			$D_0 \cdot 10^7, \text{ см}^2/\text{сек}$	$S_0 \cdot 10^{13}, \text{ сек.}$	$M \cdot 10^{-5}$	$-\left[\frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)}\right]_{g \rightarrow 0} \cdot 10^{10}$
	бензол	бромформ	θ -растворитель				
1	4,00	3,70	—	0,52	20,8	33,50	160
2	3,00	2,80	—	0,875	17,4	16,70	165
3	3,34	2,70	2,74	0,80	10,2	10,70	157
4	2,40	2,23	—	1,11	11,6	8,75	167
5	2,01	—	—	1,15	10,1	7,36	—
6	2,14	2,05	2,00	1,35	11,4	7,08	152
7	1,75	1,51	1,43	1,65	9,0	4,56	156
8	1,75	—	—	1,75	9,0	4,31	—
9	1,25	1,10	1,13	1,85	8,1	3,67	163
10	1,14	—	—	2,01	7,85	3,27	—
11	1,18	0,84	0,96	2,25	7,5	2,73	144
12	0,80	0,69	—	2,67	6,85	2,14	128
13	0,65	0,63	0,68	3,40	5,7	1,40	135
14	0,55	0,43	—	3,90	5,9	1,27	120
15	0,44	0,40	—	4,50	4,9	0,91	114
16	0,30	0,322	—	4,50	4,8	0,89	100
17	0,21	0,18	—	8,50	4,0	0,39	80
18	—	0,11	—	9,0	3,9	0,36	62
FP	0,03	—	—	37,00	—	0,04	3

весовое распределение, например, для 3-ей фракции $M_w / M_n = 1,3$. Коэффициенты седиментации всех фракций, за исключением образца *FP*, определены методом скоростной седиментации по максимуму седиментационной диаграммы. Молекулярный вес и коэффициент седиментации образца *FP* определены по методу Арчибальда [11, 12] с привлечением данных по диффузии.

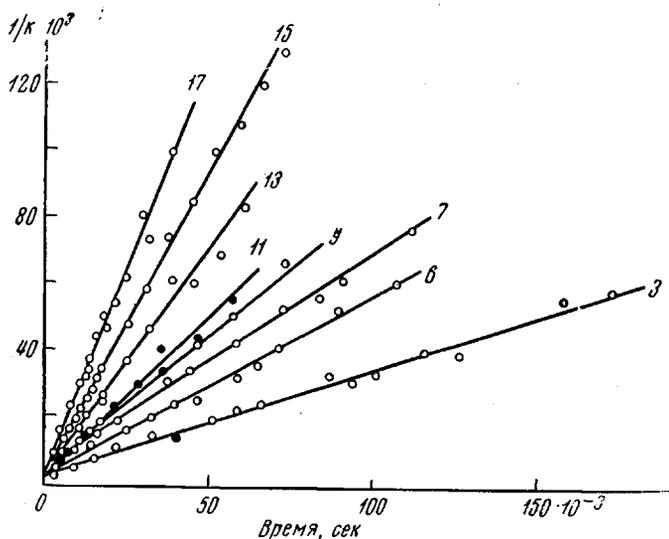


Рис. 3. Зависимость величины $1/k = 4Dt = f(t)$ для ряда фракций ЦЛФС в бензоле. Цифры у прямых соответствуют номерам фракций

Все седиментационные опыты проводили при концентрациях полимера $c \leq 0,1 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$. Для трех высокомолекулярных фракций ЦЛФС измерили зависимость константы седиментации от концентрации. На рис. 4 приведены полученные зависимости $1/S = f(c)$, а в 6 столбце таблицы — коэффициенты S_0 , полученные экстраполяцией на $c \rightarrow 0$. Наклон прямых рис. 4 позволяет определить коэффициенты k_S в линейном уравнении:

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_0} (1 + k_S c). \quad (1)$$

Для всех остальных фракций в таблице приведены значения S_0 , полученные с учетом поправки на концентрационную зависимость по уравнению (1) с использованием значения $k_S = 0,80 [\eta]$.

По значениям S_0 и D_0 по формуле Сведберга для всех фракций ЦЛФС определены молекулярные веса M_{SD} при значении удельного парциального объема $\bar{v} = 0,807$. Полученные величины M_{SD} приведены в 7 столбце таблицы.

На рис. 5 и 6 по данным таблицы построены в логарифмическом масштабе зависимости коэффициентов седиментации S_0 , диффузии D_0 и характеристической вязкости $[\eta]$ от молекулярного веса.

Для седиментации и диффузии найденные зависимости удовлетворяют уравнениям:

$$D_0 = 6,16 \cdot 10^{-4} M^{-0,63}; \quad S_0 = 9,16 \cdot 10^{-15} M^{0,37}.$$

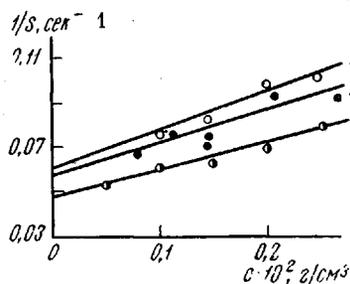


Рис. 4. Зависимость величины $1/S$ от концентрации для фракций ЦЛФС в бензоле с молекулярным весом. 1 — $3,35 \cdot 10^6$; 2 — $1,67 \cdot 10^6$; 3 — $1,07 \cdot 10^6$

Для характеристической вязкости во всех трех использованных растворителях в области малых и средних молекулярных весов точки в первом приближении группируются около прямой 1, соответствующей равенству

$$[\eta] = 2,38 \cdot 10^{-3} M^{0,85}. \quad (2)$$

Однако в области высоких молекулярных весов наблюдается искривление графика зависимости $\lg [\eta] = f(\lg M)$ в сторону уменьшения его наклона.

Двойное лучепреломление в потоке Δn для фракций ЦЛФС в бромформе отрицательно и для фракций с $M \leq 0,3 \cdot 10^5$ линейно зависит от градиента скорости потока g (рис. 7, а). Фракции с $M > 0,3 \cdot 10^5$ раство-

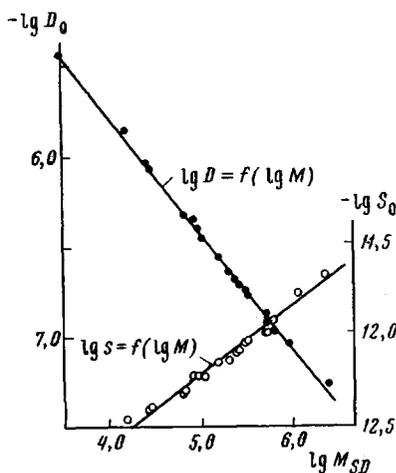


Рис. 5. Зависимость $-\lg S_0$ и $-\lg D_0$ от $\lg M_{SD}$ для фракций ЦЛФС в бензоле

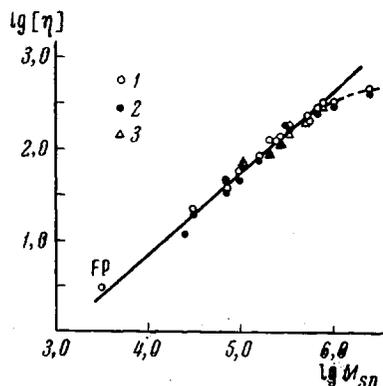


Рис. 6. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M_{SD}$ для фракций ЦЛФС в различных растворителях: 1 — бензоле, 2 — бромформе, 3 — θ -растворителе

рялись значительно медленнее (в течение 2—3 суток) и их растворы, визуально однородные и прозрачные, без предварительного прогрева в ходе зависимости двойного лучепреломления Δn и угла ориентации χ от градиента скорости g обнаруживали особенности, характерные для систем, содержащих микрогели (рис. 7, б, кривые 1, 3 и 8, кривая 2). После прогрева до 60—70° зависимости $\Delta n = f(g)$ и $\chi = f(g)$ имели нормальный вид, соответствующий молекулярным растворам (кривые 2, 4, рис. 7, б и 8). Для получения количественных данных были использованы только такие растворы. Значение характеристической вязкости не менялось существенно после прогрева раствора (рис. 9) в соответствии с меньшей чувствительностью величины $[\eta]$ к присутствию небольшого количества микрогеля.

На рис. 10 приведены значения $\Delta n / \Delta \tau = \left[\frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)} \right]_{g \rightarrow 0}$ для исследованных фракций при различных концентрациях. Для каждой фракции величины $\Delta n / \Delta \tau$ практически не зависят от концентрации и равны отношению $[n] / [\eta]$, где $[n] \equiv \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\Delta n}{gc\eta_0}$, η_0 — вязкость растворителя [13].

Гидродинамические свойства. Величина показателя степени в уравнении (2), связывающем вязкость и молекулярный вес в области средних молекулярных весов $a > 0,8$, что может быть вызвано, во-первых, объемными эффектами в термодинамически хорошем растворителе, во-вторых,

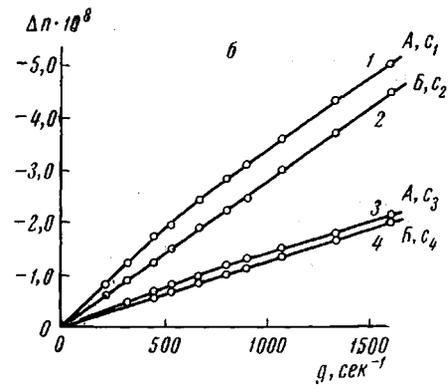
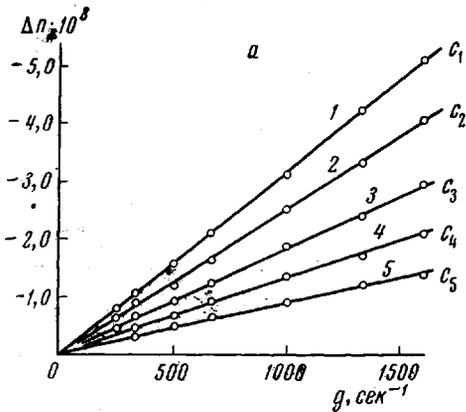


Рис. 7. Зависимость величины двойного лучепреломления в потоке Δn от градиента скорости g для 14-й фракции (а) и 3-й (б) ЦДФС в бромформе:

а: $c_1 = 0,291 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$; $c_2 = 0,230 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$; $c_3 = 0,174 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$; $c_4 = 0,129 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$; $c_5 = 0,09 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$; б: 1, 3 — непрогретый раствор: $c_1 = 0,037 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$; $c_3 = 0,018 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$; 2, 4 — прогретый раствор: $c_2 = 0,032 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$; $c_4 = 0,016 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$

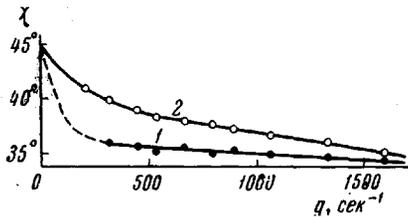


Рис. 8. Зависимость угла ориентации χ от градиента скорости g для 3-й фракции в бромформе:

1 — непрогретый раствор: $c = 0,037 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$; 2 — прогретый раствор: $c = 0,032 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$

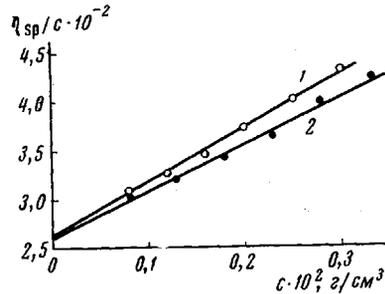


Рис. 9. Зависимость приведенной вязкости η_{sp}/c от концентрации c для 3-й фракции в бромформе: 1 — непрогретый раствор; 2 — прогретый раствор

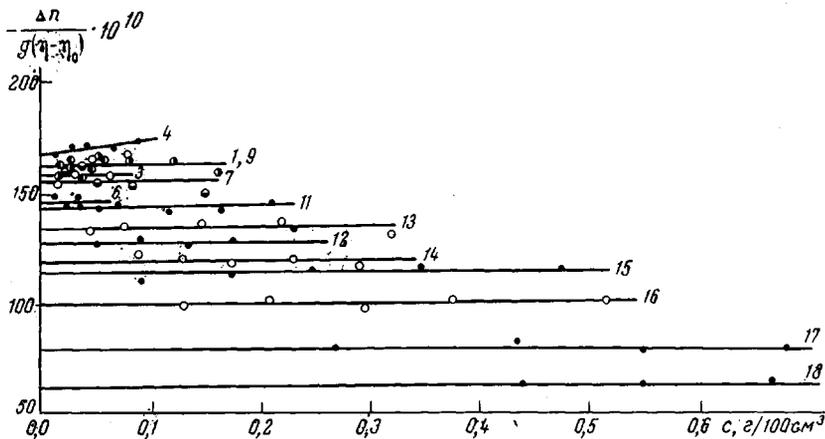


Рис. 10. Зависимость величины $\left[\frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)} \right]_{g \rightarrow 0} \cdot 10^{10}$ от концентрации c для фракций ЦДФС. Номера у прямых соответствуют номерам фракций

это может быть обусловлено (как, например, в случае производных целлюлозы или полимеров со вторичной структурой) высокой скелетной жесткостью молекулярной цепи.

Как видно из данных таблицы, характеристические вязкости фракций ЦЛФС в θ -растворителе (смесь бензол — бутилацетат 60 : 40), в бензоле и бромформе мало различаются, что указывает на отсутствие заметного влияния объемных эффектов на размеры молекул. Это означает, что высокая экспонента в уравнении Куна — Марка ($a > 0,8$) вызвана не объемными эффектами, а повышенной скелетной жесткостью (а следовательно, и протекаемостью) молекулярных цепей ЦЛФС. Поэтому при рассмотрении экспериментальных данных и их количественной интерпретации следует пользоваться теорией червеобразных (персистентных) цепей [14—16].

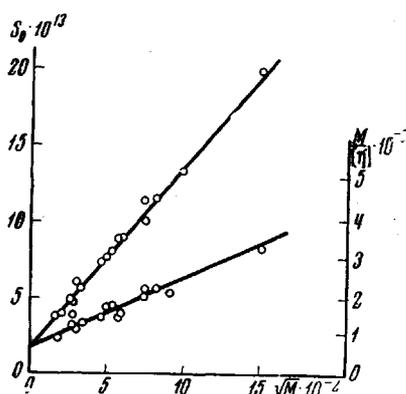


Рис. 11. Зависимость константы седиментации S_0 и $M/[\eta]$ от \sqrt{M} для фракций ЦЛФС

a_0 — персистентная длина цепи, $(1 - \bar{\nu}\rho)$ — обычный множитель плавучести.

Экспериментально найденный наклон прямой рис. 11 равен $1,026 \cdot 10^2$, что с использованием значений $M = 258$, $\lambda = 2,5 \text{ \AA}$ [3], $\bar{\nu} = 0,807$ и $\rho = 0,879$ (бензол) дает $S = 80$ и соответственно $a_0 = 100 \text{ \AA}$. Аналогичное построение может быть выполнено для зависимости характеристической вязкости от молекулярного веса [16]. Согласно теории [16], $M/[\eta] = a + \beta\sqrt{M}$, где a не зависит от M , $\beta = (M_0/\lambda^2 S)^{1/2}/2,2 \cdot 10^{23}$, причем λ выражена в см и $[\eta]$ в см³/г. Как видно из рис. 11, экспериментальная зависимость $M/[\eta]$ от \sqrt{M} выражена прямой, наклон которой $\beta = 2,2$. Отсюда находим $S = 65$ и $a_0 = 80 \text{ \AA}$.

Таким образом, полученное из гидродинамических данных значение S для числа мономерных звеньев в сегменте на порядок превышает величины S для линейных фенилсилоксанов ($S = 5$) [17] в соответствии с двухцепной лестничной структурой исследуемого полимера.

О большой скелетной жесткости молекул свидетельствует также тот факт, что значение параметра $\gamma = k_s/[\eta] = 0,8$, полученное для фракций ЦЛФС по данным рис. 4, оказывается вдвое меньшим величины, обычно получаемой для гибких цепных молекул [18].

Некоторое отклонение значений $\lg[\eta]$ от линейной зависимости рис. 6 в области больших M можно рассматривать как следствие уменьшения протекаемости цепи при увеличении ее длины. С подобным явлением, по-видимому, встретились также авторы работы [19].

Динамооптические свойства. Не менее характерны динамооптические свойства изучаемых фракций ЦЛФС, приведенные в предыдущем параграфе. Как следует из данных таблицы и рис. 10, значения $\Delta n/\Delta\tau$, не меняясь с изменением концентрации одной и той же фракции, оказыва-

дуют пользоваться теорией червеобразных (персистентных) цепей [14—16]. Согласно теории поступательного трения персистентных цепей [15], наклон экспериментальной кривой зависимости S_0 (или MD) от $M^{1/2}$ позволяет определить персистентную длину молекул a_0 [14]. На рис. 11 такое построение выполнено для фракций ЦЛФС в бензоле.

Согласно теории [15], если коэффициент седиментации S_0 выражен в Сведбергах, то наклон прямой рис. 11 равен

$$3,24 \cdot 10^{-4} (1 - \bar{\nu}\rho) \left(\frac{M_0}{\lambda^2 S} \right)^{1/2} \frac{1}{\eta_0},$$

где M_0 — молекулярный вес мономерного звена молекулы, λ — его длина в направлении вытянутой цепи, выраженная в ангстремах, $S = 2a_0/\lambda$ — число мономерных звеньев в сегменте Куна,

η_0 — вязкость растворителя (паузы),

ются различными для разных фракций, уменьшаясь с падением молекулярного веса. Учитывая, что эффект формы в наших экспериментах (бромоформ, $dn/dc < 0,01 \text{ см}^3/\text{г}$) практически отсутствует, обнаруженная зависимость $\Delta n / \Delta \tau$ от M представляется весьма специфической и совершенно несвойственной гибким цепным молекулам [5].

Как показывает теория и эксперимент [20—23], такая зависимость характерна для полужестких молекул, наилучшим образом моделируемых персистентной цепью [14].

На рис. 12 представлены экспериментальные величины $[n] / [\eta]$ в зависимости от параметра $x = L / a_0$ (L — гидродинамическая длина молекулы). При вычислении величины x по экспериментальным значениям

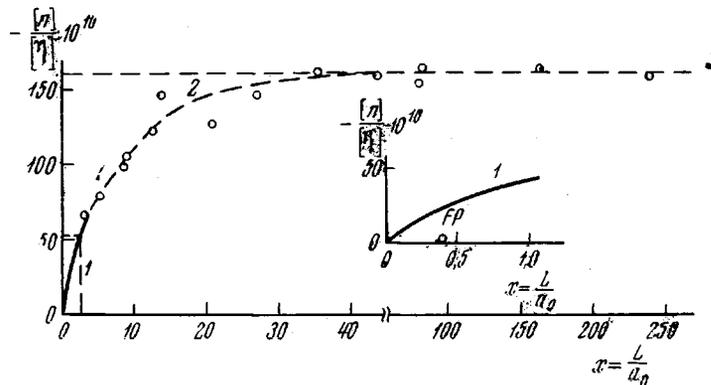


Рис. 12. Зависимость характеристической анизотропии $[n] / [\eta]$ фракций ЦЛФС от параметра $x = L / a_0$. Теоретическая (1) и экспериментальная (2) кривые

M или l , персистентная длина молекулы a_0 принималась равной 100 \AA . Кривая 1 на рис. 12 показывает теоретическую зависимость $[n] / [\eta] = f(x)$ в соответствии с формулой [21]

$$\frac{[n]}{[\eta]} = \left(\frac{[n]}{[\eta]} \right)_{\max} F(x) (1 - e^{-5/6 x}),$$

полученной в области $x < 3$. $F(x)$ — табулированный гидродинамический фактор [21].

Как видно из рис. 12, кривая 2, проведенная по экспериментальным точкам, плавно переходит в кривую 1, проходя, согласно теории [21], через точку с координатами $x = 2,5$; $[n] / [\eta] = 1/3 ([n] / [\eta])_{\max}$.

Таким образом, динамооптические данные не только качественно, но и количественно коррелируют с полученными гидродинамическими характеристиками, приводя к совпадающим значениям персистентной длины.

Используя предельное значение $([n] / [\eta])_{\max} = -160 \cdot 10^{-10}$ и формулу [24] $[n] / [\eta] = \frac{4\pi}{45kT} \frac{(n_s^2 + 2)^2}{n_s} (\alpha_1 - \alpha_2)$, справедливую для гауссовых

цепей, получаем для сегментной анизотропии ЦЛФС $\alpha_1 - \alpha_2 = -1800 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$, что согласуется с величиной $\alpha_1 - \alpha_2$, полученной ранее [1].

Столь большая отрицательная сегментная анизотропия лестничного полимера является прямым следствием большой жесткости и регулярности строения его двухцепных молекул, обрамленных отрицательно анизотропными фенильными кольцами. В этом нетрудно убедиться, вычислив анизотропию мономерного звена $a_{\parallel} - a_{\perp} = (\alpha_1 - \alpha_2) / S$. Подставляя в это выражение полученное выше значение $S = 65$ и $\alpha_1 - \alpha_2 = -1800 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$, находим величину $a_{\parallel} - a_{\perp} = -(25 \pm 5) \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$, что приблизительно вдвое превосходит анизотропию мономерного звена линейного изотактического полифенилсилоксана [25]. Этот факт соответствует

наличию двух фенильных циклов в мономерном звене лестничного полимера по сравнению с одним фенильным циклом линейного полимера и означает одинаковую заторможенность вращения фенильных циклов в обоих полимерах.

Таким образом, как гидродинамические, так и оптические свойства молекул ЦЛФС вполне соответствуют их двухцепному строению, представленному на рис. 1.

Хотя вязкость низкомолекулярного образца *FP* вполне соответствует общей закономерности $\lg [\eta] = f(\lg M)$, полученной для исследованных фракций (рис. 6), его анизотропия значительно меньше величины, ожидаемой согласно зависимости $[n] / [\eta] = f(x)$, найденной в том же ряду образцов (рис. 12).

Этот факт показывает, что морфологическая структура образца *FP* существенно отличается от лестничной и характеризуется значительно меньшей степенью ориентационной упорядоченности валентных связей в молекуле по сравнению с другими исследованными в данной работе образцами.

Авторы выражают благодарность Е. Л. Виноградову за измерения электрического двойного лучепреломления растворов.

Выводы

Изучено двойное лучепреломление в потоке, диффузия и седиментация ряда фракций циклолинейного фенилсилоксана (ЦЛФС) в интервале молекулярных весов от 36 000 до $3,35 \cdot 10^6$. Получены формулы, связывающие $[\eta]$, D_0 , S_0 и молекулярный вес фракций.

Показано, что большое значение экспоненты a в уравнении $[\eta] = kM^a$ ($a = 0,85$) не является следствием неидеальности раствора, а вызвана высокой скелетной жесткостью молекулярных цепей ЦЛФС. По гидродинамическим данным (S_0 , D_0 , $[\eta]$) с применением современных теорий гидродинамических свойств персистентных (червеобразных) цепей вычислена персистентная длина молекул. Полученное значение $a_0 = 100$ А превосходит на порядок величины a_0 для линейного фенилсилоксана.

Оптическая анизотропия, определенная по двойному лучепреломлению в потоке, отрицательна по знаку и по абсолютному значению возрастает с молекулярным весом полимера.

По зависимости оптической анизотропии от молекулярного веса с применением теории персистентной анизотропии полужестких цепей определена персистентная длина a_0 молекулярных цепей лестничного полимера. Полученное значение a_0 согласуется с величиной, определенной из гидродинамических данных.

С использованием гидродинамических и динамооптических данных вычислена разность поляризуемостей мономерного звена лестничного полимера. Ее значение вдвое превосходит анизотропию мономерного звена линейного полифенилсилоксана, что соответствует двухцепному строению лестничного полимера.

Физический институт Ленинградского
государственного университета
Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР
Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
5 V 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Е. Л. Виноградов, В. И. Пахомов, С. Е. Якушкина, Высокомолек. соед., А9, 3, 1967.
2. J. F. Brown, L. H. Vogt, O. Katchman, J. W. Eustance, K. M. Kiser, K. W. Krantz, J. Amer. Chem. Soc., 82, 6194, 1960.
3. J. F. Brown, J. Polymer Sci., C1, 83, 1963.

4. К. А. Андрианов, Г. А. Кураков, Ф. Ф. Сушенцова, В. А. Мягков, В. А. Авилов, *Высокомолек. соед.*, **8**, 1477, 1965.
5. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, *Структура макромолекул в растворах*, изд-во «Наука», 1964.
6. В. Н. Цветков, Ю. В. Митин, В. Р. Глушенкова, А. Е. Грищенко, Н. Н. Бойцова, С. Я. Любина, *Высокомолек. соед.*, **5**, 453, 1963.
7. В. Н. Цветков, Е. Л. Виноградов, *Оптика и спектроскопия*, **21**, 603, 1966.
8. В. Н. Цветков, *Ж. эксперим. и теорет. физики*, **21**, 701, 1951.
9. В. Н. Цветков, С. Н. Кленин, *Ж. техн. физики*, **29**, 640, 1959.
10. В. Н. Цветков, *Высокомолек. соед.*, **4**, 1575, 1962.
11. В. Н. Цветков, *Высокомолек. соед.*, **A9**, 1249, 1967.
12. W. Archibald, *J. Phys. Chem.*, **51**, 1204, 1947.
13. A. Peterlin, *J. Polymer Sci.*, **12**, 45, 1954.
14. O. Kratky, G. Porod, *Recueil trav. chim.*, **68**, 1106, 1949.
15. J. E. Hearst, W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **32**, 1425, 1962.
16. J. E. Hearst, *J. Chem. Phys.*, **40**, 1506, 1964.
17. В. С. Сказка, Л. Г. Шалтыко, *Высокомолек. соед.*, **2**, 572, 1960.
18. R. Baldiwin, K. van Holde, *Fortschr. Hochpol. Forsch.*, **2**, 451, 1960.
19. С. А. Павлова, В. И. Пахомов, И. И. Твердохлебова, *Высокомолек. соед.*, **6**, 1275, 1281, 1964.
20. В. Н. Цветков, *Высокомолек. соед.*, **4**, 894, 1962.
21. В. Н. Цветков, *Высокомолек. соед.*, **7**, 1468, 1965.
22. В. Н. Цветков, Н. И. Штенникова, Е. И. Рюмцев, Г. И. Охрименко, *Высокомолек. соед.*, **7**, 1104, 1965.
23. В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, Л. Н. Квитченко, *Высокомолек. соед.*, **7**, 2001, 1965.
24. W. Kuhn, H. Kuhn, *Helv. chim. acta*, **26**, 1394, 1943.
25. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Е. А. Виноградов, С. Е. Якушкина, Ц. Н. Бардосанидзе, *Высокомолек. соед.*, **B9**, 893, 1967.

**EFFECT OF MOLECULAR WEIGHT ON HYDRODYNAMIC BEHAVIOR
AND OPTICAL ANISOTROPY OF LADDER POLYPHENYLSILOXANE**

*V. N. Tsvetkov, K. A. Andrianov, I. N. Shtennikova, G. I. Okhrimenko,
L. N. Andreeva, G. A. Pomin, V. I. Pakhomov*

Summary

Sedimentation, diffusion and flow birefringence of two fractions of cycloliner polyphenylsiloxane with ladder doublechain structure have been studied. Formulae relating viscosity $[\eta]$, diffusion and sedimentation coefficients to molecular weights have been obtained. High exponent in equation $[\eta] = kM^a$ ($a = 0,88$) is caused not by volume effects but high skeleton rigidity of the polymer. According to the modern theories of wormlike chains the persistent length of the molecule is 90 Å. Optical anisotropy of CLPhS is negative and increases with molecular weight. Comparison of experimental dependence of anisotropy on molecular weight with theory of persistent anisotropy of semirigid chains enables to determine the polymer persistent length a_0 . The found value of a_0 is in accord with the one obtained from hydrodynamic data.
