

УДК 678.84:532.5

**ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И ДИНАМООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
НЕКОТОРЫХ ЦИКЛОЛИНЕЙНЫХ ПОЛИФЕНИЛСИЛОКСАНОВ**

*В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Г. И. Охрименко,
И. Н. Штеникова, Г. А. Фомин, М. Г. Витовская,
В. И. Пахомов, А. А. Ярош, Д. Н. Андреев*

Изучение структуры и конформации молекул циклолинейного полифенилсилоксана (ЦЛФС) показало [1—3], что значительная скелетная жесткость его молекул обусловлена двухцепочечным, лестничным строением основной цепи этого полимера. В данной работе проведены исследования оптических и гидродинамических свойств фракций двух новых образцов ЦЛФС с целью количественного сравнения степени жесткости различных образцов лестничных фенилсилоксанов.

Экспериментальные данные

Образцы ЦЛФС-1 и ЦЛФС-2 были получены по методам, описанным в работах [4, 5]. Исследованные образцы были расфракционированы методом дробного осаждения из растворов в бензоле метанолом на 13 фракций (ЦЛФС-2) и 12 фракций (ЦЛФС-1). Характеристические вязкости $[\eta]$ исследованных фракций определены в вискоизиметре Оствальда для ЦЛФС-2 в бензоле ($\tau_0 = 60$ сек., τ_0 — время течения растворителя) и бромоформе ($\tau_0 = 50$ сек.) и для ЦЛФС-1 в бромоформе и приведены на рис. 1, а и б.

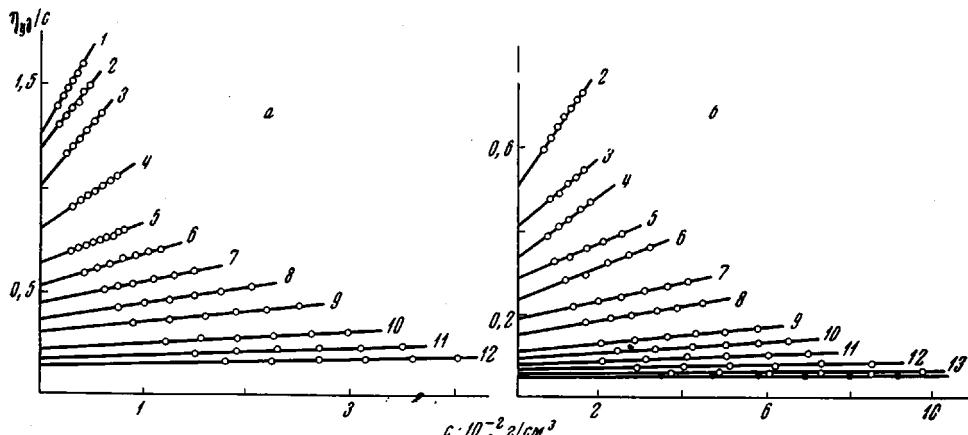


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости η_{sp}/c от концентрации раствора c для фракций ЦЛФС-1 в бромоформе (а) и ЦЛФС-2 в бензоле (б). Здесь и на рис. 1—4 цифры у прямых соответствуют номерам фракций

Двойное лучепреломление в потоке Δn всех фракций измерено в бромоформе (разность показателей преломления полимера n_k и растворителя n_s , $n_k - n_s \approx -0.01$) в трехсантиметровом приборе с внутренним ротором, при наличии зазора $\Delta R = 0.039$ см. Как и для ранее исследованных фракций ЦЛФС [1—3] двойное лучепреломление в потоке Δn отрицательно и линейно зависит от градиента скорости g по-

тока. Значения приведенного двойного лучепреломления $\frac{[n]}{[\eta]} = \lim_{\substack{s \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} \frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)}$ (η и η_0 — вязкость раствора концентрации c и растворителя соответственно) получены экстраполяцией на нулевую концентрацию раствора c (рис. 2, а и б) и приведены в табл. 1 и 2.

Коэффициенты поступательной диффузии D определены для всех фракций в бензоле ($n_k - n_s \approx 0,08$) с использованием поляризационного диффузометра [6]. Длина кюветы по ходу луча составляла 3 см. Концентрации растворов при определении D составляли $(0,10-0,15) \cdot 10^{-2}$ г/см³.

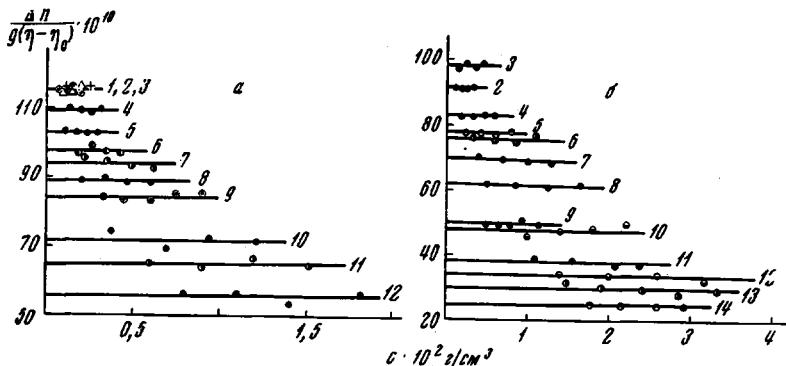


Рис. 2. Зависимость приведенного двойного лучепреломления $\Delta n / g$ ($\eta - \eta_0$) от концентрации раствора фракций ЦЛФС-1 (а) и фракций ЦЛФС-2 (б)

Исследование концентрационной зависимости коэффициента диффузии D для одной из высокомолекулярных фракций (фракция 4, ЦЛФС-1) показало, что в интервале концентраций c от $0,15 \cdot 10^{-2}$ до $0,07 \cdot 10^{-2}$ г/см³ коэффициент диффузии D от c практически не зависит. Поэтому в дальнейшем коэффициенты D определяли при одной концентрации ($c \approx (0,1 \pm 0,02) \cdot 10^{-2}$ г/см³).

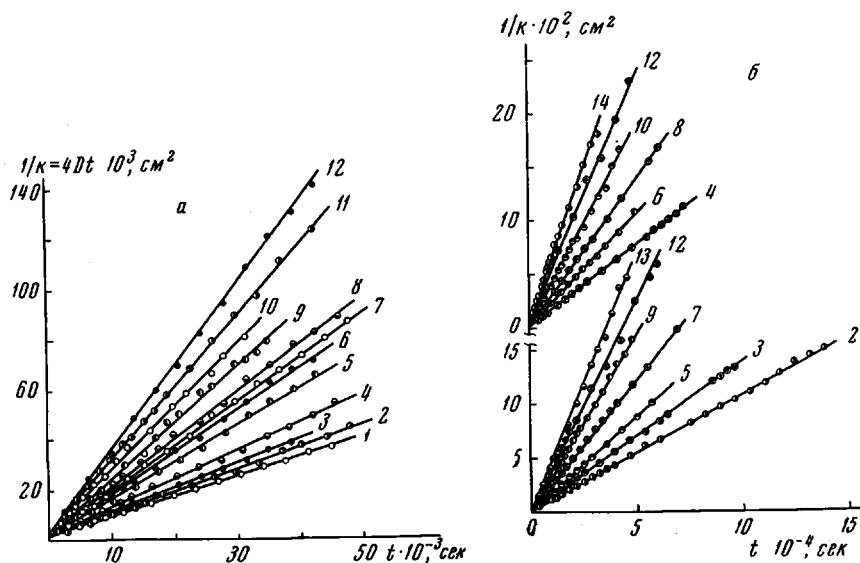


Рис. 3. Зависимость величины $1/k = 4Dt = f(t)$ для фракций ЦЛФС-1 (а) и ЦЛФС-2 (б)

На рис. 3, а и б представлены зависимости $1/k = 4Dt$ от времени эксперимента t . По наклонам прямых рис. 3, а и б определены величины D (табл. 1 и 2).

Измерения коэффициентов седиментации S_0 фракций ЦЛФС при концентрациях $c \approx (0,1 \pm 0,02) \cdot 10^{-2}$ г/см³ производили на ультрацентрифуге марки G-110 (МОМ — Будапешт) с использованием поляризационно-интерференционной оптики [7]. Опыты проводили при скорости вращения ротора $w = 50\,000$ об/мин. Коэффициенты седи-

ментации S_0 определены по x — координате максимума интерференционных кривых путем построения зависимости $\lg x = f(t)$ (t — время седиментации). На рис. 4 выполнены построения прямых $\Delta \lg x = f(t)$, по наклону которых определены коэффициенты S_0 фракций ЦЛФС (табл. 1 и 2).

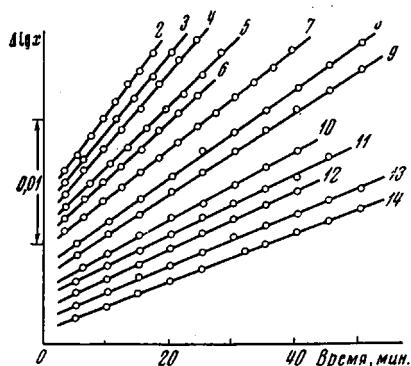


Рис. 4. Зависимость величины $\Delta \lg x$ от времени седиментации t для фракций ЦЛФС-2

Молекулярные веса M фракций рассчитаны по коэффициентам диффузии D и седиментации S_0 по формуле Сведберга. Значения удельного парциального объема V равны для ЦЛФС-2 — 0,788, а для ЦЛФС-1 — 0,807. Полученные значения молекулярных весов приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Некоторые оптические и гидродинамические характеристики фракций ЦЛФС-1

Фракция, №	$M \cdot 10^{-5}$	$S_0 \cdot 10^{13}$	$D \cdot 10^7$	$[\eta] \cdot 10^{-2}$	$[\eta]/[\eta] \cdot 10^{10}$
1	4,20	9,72	1,95	1,252	-110,2
2	3,47	9,10	2,20	1,191	-116,0
3	2,89	8,02	2,39	1,008	-101,4
4	2,58	7,93	2,58	0,806	-108,3
5	1,51	6,77	3,75	0,638	-105,9
6	1,33	6,72	4,25	0,532	-93,3
7	1,11	5,83	4,45	0,447	-95,6
8	0,97	5,52	4,78	0,363	-88,0
9	0,79	5,23	5,56	0,305	-82,5
10	0,59	4,48	6,41	0,224	-72,1
11	0,50	4,20	7,10	0,178	-66,0
12	0,37	3,95	8,84	0,141	-55,9

Таблица 2

Некоторые оптические и гидродинамические характеристики фракций ЦЛФС-2

Фракция, №	$M \cdot 10^{-5}$	$[\eta] \cdot 10^{-2}$		$S_0 \cdot 10^{13}$	$D \cdot 10^7$	$[\eta]/[\eta] \cdot 10^{10}$
		бромоформ	бензол			
2	3,11	0,485	0,526	9,90	2,51	-33,2
3	2,14	0,392	0,425	8,90	3,29	-95,2
4	1,82	0,334	0,343	8,25	3,58	-31,2
5	1,27	0,274	0,290	6,74	4,17	-77,8
6	1,04	0,237	0,241	6,54	4,94	-77,8
7	0,78	0,178	0,194	5,63	5,74	-71,8
8	0,61	0,162	0,155	5,05	6,57	-61,4
9	0,46	0,128	0,114	4,71	8,04	-49,5
10	0,35	0,102	0,096	3,89	8,88	-44,0
11	0,29	0,088	0,081	3,55	9,62	-39,5
12	0,26	0,069	0,062	3,38	10,2	-34,8
13	0,21	0,060	0,053	3,04	11,6	-31,2
14	0,17	0,056	0,050	2,83	13,3	-26,3

Обсуждение результатов

На рис. 5, а и б приведены зависимости $\lg S_0 = f(\lg M)$ и $\lg D = f(\lg M)$ для ЦЛФС-1 и для образца ЦЛФС-2. Экспериментальные точки хорошо группируются около прямых, которые описываются следующими уравнениями:

$$S_0 = 7,2 \cdot 10^{-15} M^{(0,38 \pm 0,01)} \quad (1)$$

$$D = 6,1 \cdot 10^{-4} M^{(-0,62 \pm 0,01)} \text{ для ЦЛФС-1} \quad (2)$$

$$S_0 = 3,7 \cdot 10^{-15} M^{(0,443 \pm 0,009)} \quad (3)$$

$$D = 3,0 \cdot 10^{-4} M^{(-0,557 \pm 0,008)} \text{ для ЦЛФС-2} \quad (4)$$

На рис. 6 представлена зависимость $\lg [\eta] = f(\lg M)$ для обоих образцов. Для ЦЛФС-1 в значительном интервале величин молекулярных весов точки ложатся на кривую, описываемую уравнением

$$[\eta] = 1,3 \cdot 10^{-4} M^{1,09} \quad (5)$$

Однако в области $M > 2 \cdot 10^5$ наблюдается искривление графика в сторону оси абсцисс. Для образца ЦЛФС-2 точки также ложатся на кривую, которую не представляется возможным описать одним уравнением. Поэтому мы приводим следующие уравнения:

$$\text{для } M < 0,6 \cdot 10^5 [\eta] = 7,7 \cdot 10^{-4} M^{(0,90 \pm 0,05)} \quad (5)$$

$$\text{для } M > 1,0 \cdot 10^5 [\eta] = 7,6 \cdot 10^{-3} M^{(0,70 \pm 0,03)} \quad (7)$$

Следует отметить, что по абсолютной величине характеристические вязкости как ЦЛФС-1, так и ЦЛФС-2 при одном и том же молекулярном весе меньше, чем для фракций более высокомолекулярного образца исследованного ранее [2]. Из уравнений (5) — (7) видно, что показатель степени превышает значение 0,5. Это может быть вызвано, как объемными

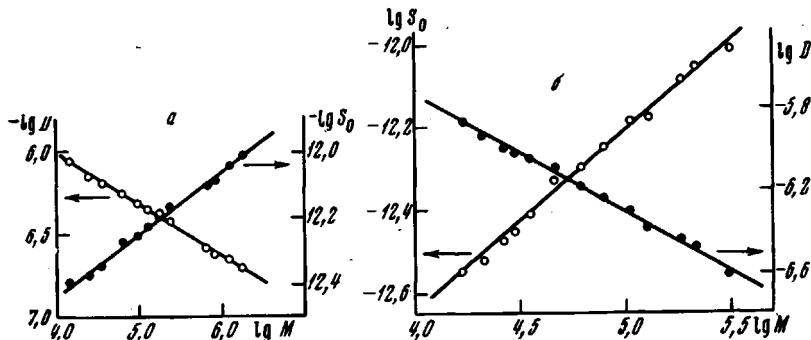


Рис. 5. Зависимость $\lg S_0$ и $\lg D$ от $\lg M$ для фракций ЦЛФС-1 (а) и ЦЛФС-2 (б) в бензole

эффектами в термодинамически хорошем растворителе, так и повышенной скелетной жесткостью молекулярной цепи. Однако как было показано в работе [2], объемные эффекты для полимеров подобного типа невелики и могут не приниматься во внимание. Следовательно, основной вклад в повышенное значение экспоненты вносит эффект протекаемости макромолекул, вызванный рыхлостью молекулярного клубка, т. е. значительной скелетной жесткостью ЦЛФС.

Некоторое уменьшение экспоненты для ЦЛФС-2 (см. уравнения (6) и (7)), а также искривление для ЦЛФС-1 с ростом молекулярного веса, можно, по-видимому, объяснить уменьшением степени протекания макро-

молекул, т. е. увеличением роли внутримолекулярного гидродинамического взаимодействия с удлинением молекулярной цепи.

Для количественной оценки степени жесткости макромолекул по гидродинамическим данным можно использовать теоретическую зависимость поступательного трения молекулы [8] от молекулярного веса, учитывающую протекаемость макромолекул. На рис. 7 выполнено построение зависимости $S_0 = f(\sqrt{M})$ для ЦЛФС-1 и ЦЛФС-2. Точки укладываются на прямые, наклон которых позволяет определить [8] размеры сегмента Куна A или значение персистентной длины $a = A/2$. Для ЦЛФС-1 мы

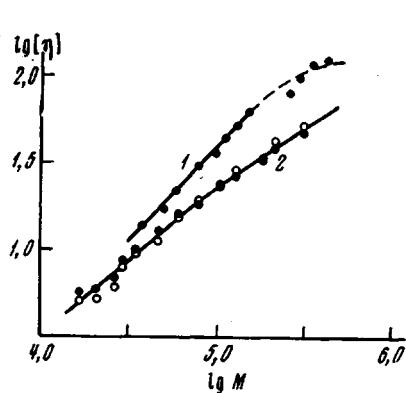


Рис. 6

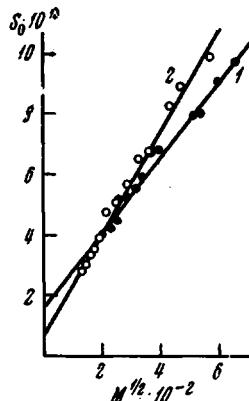


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость $\lg [\eta] = f(\lg M)$ для фракций ЦЛФС-1 в бромоформе (1) и ЦЛФС-2 в бензоле и бромоформе (2)

Рис. 7. Зависимость константы седиментации S_0 в бензоле от \sqrt{M} для фракций ЦЛФС-1 (1) и ЦЛФС-2 (2)

получили значение $a = (68 \pm 7) \text{ \AA}$, а для ЦЛФС-2 — $a = (41 \pm 3) \text{ \AA}$. На рис. 8 аналогичное построение выполнено с использованием экспериментальных данных по характеристическим вязкостям фракций ЦЛФС-2 в бромоформе, для ЦЛФС-2 $a = (37 \pm 2) \text{ \AA}$. Указанные выше построения дают возможность также по отсекаемому отрезку на оси ординат и найденному из наклона значению A определить поперечник макромолекулы d . Вычисленные таким образом значения d лежат в пределах 6—10 \AA , что представляется разумным.

Наиболее характерно свойства полужестких макромолекул проявляются в динамооптическом поведении растворов фракций ЦЛФС. (Отрицательное двойное лучепреломление практически определяется собственной анизотропией полимера.) Как следует из табл. 1 и 2, значения $[n]/[\eta]$, где $[n]$ — характеристическое значение двойного лучепреломления, увеличиваются по величине с ростом молекулярного веса, что характерно для полужестких цепных молекул, моделируемых персистентной цепью [9]. На рис. 9 представлена зависимость $[n]/[\eta] = f(M)$ для двух исследованных образцов, для сравнения нанесены экспериментальные точки для третьего, изучавшегося в работе [2]. Из рис. 9 видно, что характер изменения оптической анизотропии с молекулярным весом для всех трех образцов одинаков, различие же заключается в предельных значениях, которые уже не зависят от молекулярного веса (условие $M \rightarrow \infty$). Используя эти предельные значения $([n]/[\eta])_\infty$ и теорию гибких, клубкообразных молекул [10], можно рассчитать анизотропию сегмента Куна

$$\alpha_1 - \alpha_2 = \left(\frac{[n]}{[\eta]} \right)_\infty \frac{45kTn_s}{4\pi(n_s^2 + 2)^2}, \quad (8)$$

где n_s — показатель преломления растворителя. Соответствующие значения $\alpha_1 - \alpha_2$ представлены в табл. 3.

Сегментная анизотропия $a_{\parallel} - a_{\perp}$ связана с анизотропией мономерного звена $a_{\parallel} - a_{\perp}$ соотношением [8, 10]

$$a_{\parallel} - a_{\perp} = S(a_{\parallel} - a_{\perp}) = \beta A, \quad (9)$$

где S — число мономерных звеньев в сегменте Куна, β — анизотропия единицы длины персистентной цепи, моделирующей молекулу.

Число мономерных звеньев в сегменте S может быть вычислено, если принять эффективную длину мономерного звена молекулы ЦЛФС, равной $\lambda = 2,5 \text{ \AA}$, и использовать значение персистентной длины $a = A / 2$, найденное из гидродинамических данных $S = A / \lambda$.

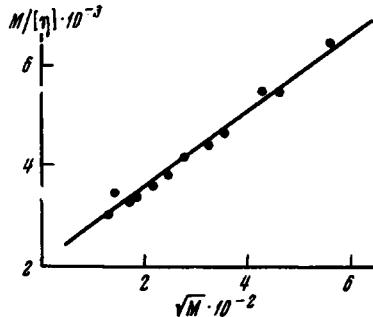


Рис. 8

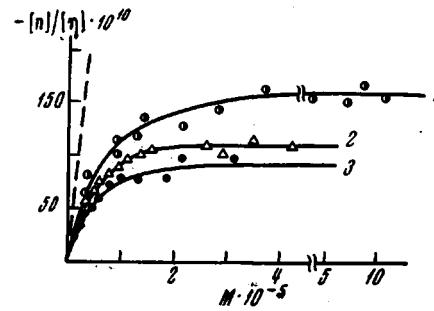


Рис. 9

Рис. 8. Зависимость величины $M/[\eta] = f(\sqrt{M})$ для фракций ЦЛФС-2 в бромоформе

Рис. 9. Зависимость приведенной анизотропии $[n]/[\eta]$ от молекулярного веса для фракций ЦЛФС [2] (1), ЦЛФС-1 (2), ЦЛФС-2 (3) в бромоформе. Пунктирная прямая — касательная к экспериментальным кривым при $M \rightarrow 0$

Соответствующие значения a и S для трех сравниваемых полимеров приведены в табл. 3. В последнем столбце табл. 3 представлены величины $a_{\parallel} - a_{\perp}$, вычисленные по формуле (9) с использованием экспериментальных значений $a_1 - a_2$ и S . В пределах точности эксперимента, получен-

Таблица 3

Оптическая анизотропия и жесткость различных образцов ЦЛФС

Полимер	$M \cdot 10^{-5}$	$([n]/[\eta])_{\infty} \cdot 10^{10}$	$(a_{\parallel} - a_{\perp}) \cdot 10^{25}, \text{ см}^3$	$a, \text{ \AA}$	S	$(a_{\parallel} - a_{\perp}) \cdot 10^{25}, \text{ см}^3$
ЦЛФС-1	1,0	-110	-1230	68	54	-23
ЦЛФС-2	0,65	-95	-1060	42	34	-31
ЦЛФС [2]	3,7	-160	-1800	89	71	-25

ные значения $a_{\parallel} - a_{\perp}$ для трех полимеров можно считать совпадающими и их среднее значение равным $-(23 \pm 3) \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. В соответствии с этим, анизотропия единицы длины персистентной цепи β для всех исследованных полимеров

$$\beta = (a_{\parallel} - a_{\perp}) / \lambda = -(11 \pm 1) \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$$

Теория [11] непосредственно связывает величину β с начальным наклоном кривой зависимости $[n]/[\eta]$ от M , представленной на рис. 9.

Действительно, используя выражение (10) для разности поляризостей $\gamma_1 - \gamma_2$ персистентной цепи длиной L [11, 12]

$$\gamma_1 - \gamma_2 = \frac{6}{5} a \beta (1 - e^{-5x/6}), \quad (10)$$

где $x = L/a$, и учитывая, что в области $x \rightarrow 0$, при моделировании червеобразной цепи прямолинейным ожерельем зависимость между $[n]/[\eta]$

и $\gamma_1 - \gamma_2$ определяется равенством [13]

$$([n]/[\eta])_0 = \frac{4\pi}{45kT} \cdot \frac{(n^2 + 2)^2}{n} (\gamma_1 - \gamma_2), \quad (11)$$

легко видеть, что начальный наклон кривой $[n]/[\eta] = f(M)$ равен

$$\partial([n]/[\eta])_0 / \partial M = \frac{4\pi}{45kT} \cdot \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \beta \frac{\lambda}{M_0}, \quad (12)$$

где M_0 — молекулярный вес мономерного звена молекулы.

Из (12) следует, что начальный наклон не зависит от жесткости цепи (т. е. $A = 2$), и определяется лишь анизотропией $a_{\parallel} - a_{\perp}$ и молекулярным весом M_0 мономерного звена (поскольку $\beta\lambda/M_0 = (a_{\parallel} - a_{\perp})/M_0$).

Хотя ни для одной из кривых рис. 9 начальный наклон не может быть определен с большой количественной точностью (для этого требуются исследования в области меньших молекулярных весов), возможность проведения к ним общей касательной в области $M \rightarrow 0$ очевидна. Соответствующая прямая указана на рис. 9 (пунктирная линия). Ее наклон, соответствующий значению $\beta = -11 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$, хорошо коррелирует с общим ходом кривых $[n]/[\eta] = f(M)$ в области малых M .

Таким образом, экспериментальные данные по двойному лучепреломлению в области малых M по крайней мере качественно согласуются с результатами, полученными из предельных значений $([n]/[\eta])_{\infty}$, подтверждая совпадение значений β для всех трех исследованных образцов ЦЛФС.

Это значит, что различия в сегментной анизогропии трех исследованных ЦЛФС, установленные по предельным значениям кривых рис. 9 и иллюстрируемые данными табл. 3, полностью объясняются различиями в скелетной жесткости их цепей, определенной по гидродинамическим свойствам макромолекул. Наоборот, микроструктура мономерного звена, ответственная за величину β и $a_{\parallel} - a_{\perp}$, для трех образцов практически одинакова.

Заметим, что при равенстве начальных наклонов кривые рис. 9 наглядно иллюстрируют различия в жесткости (т. е. в значениях A) трех исследованных образцов, поскольку из сравнения (8) и (12) следует, что отношение предела к начальному наклону для каждой кривой равно AM_0/λ . Поэтому если предельное значение и начальный наклон кривой $[n]/[\eta] = f(M)$ определены из экспериментальных данных, то жесткость молекулярной цепи может быть определена только из этих динамооптических данных независимо от гидродинамических свойств макромолекул и общего вида кривой $[n]/[\eta] = f(M)$.

Таким образом, как полученные значения персистентных длин a , так и общий характер зависимости динамооптических свойств от молекулярного веса показывают, что молекулы всех трех исследованных полимеров могут быть отнесены к разряду «полужестких» в соответствии с их лестничной структурой.

При обсуждении вопроса о возможных причинах различной жесткости молекулярных цепей трех исследованных полимеров следует иметь в виду, что в лестничных полимерах мы встречаемся с механизмом гибкости цепи, существенно отличным от гибкости линейных цепных молекул без вторичной структуры. Если для линейных цепей гибкость обусловлена вращением вокруг валентных связей (или поворотной изомерией), то в лестничных структурах такое вращение исключено вследствие полной циклизации цепи. Поэтому определенную на опыте гибкость лестничного полимера следует рассматривать прежде всего как результат микродеформаций макромолекулярной «решетки» (т. е. деформаций валентных углов и связей) в процессе ее тепловых колебаний.

В связи с этим, поскольку микроструктура трех исследованных образцов одинакова (значения β и $a_{\parallel} - a_{\perp}$ для них совпадают), можно было бы ожидать у них и одинаковой скелетной жесткости. То, что фактически их

жесткости различаются, указывает на известную роль в механизме их гибкости другого фактора — дефектности лестничной структуры. Действительно, введение в зациклизованную цепь единичных связей, приводящее к частично лестничной структуре [14, 15], должно резко снижать равновесную жесткость цепи. Количественным примером может служить поли-N-малеинимид, молекулярная цепь которого зациклизована лишь наполовину (полулестничная структура). В соответствии с этим жесткость молекул полималеинимидов значительно меньше жесткости ЦЛФС и лишь вдвое пре-восходит равновесную жесткость гибкоцепных линейных молекул [16, 17].

В случае полимеров ЦЛФС частичная дециклизация цепи может вызывать дефектность структуры: при полимеризации некоторые гидроксильные группы в полициклическом соединении остаются непрореагировавшими и потому лестничная структура в соответствующих участках цепи остается недостроенной.

В свете сказанного, наименее дефектная лестничная структура, очевидно, характерна для образца ЦЛФС [2] (табл. 3, рис. 9) по сравнению с двумя другими. Поскольку анизотропия и жесткость цепи весьма чувствительны к дециклизации [16, 17], а наблюдаемые различия в значениях $a_1 - a_2$ и A для исследованных образцов сравнительно невелики, можно считать, что степени дефектности структуры для них различаются незначительно.

Обращает на себя внимание тот факт, что для трех исследованных полимеров степень дефектности тем больше, чем меньше средняя степень полимеризации образца. В какой мере этот факт является общим правилом — должны показать дальнейшие исследования.

Во всяком случае приведенный экспериментальный материал и его анализ показывают, что изучение динамооптических и гидродинамических свойств молекул лестничных полимеров может служить чувствительным методом определения дефектности их структуры.

Выводы

Проведены исследования седиментации, диффузии, вязкости и двойного лучепреломления в потоке ряда фракций, полученных фракционированием двух различных образцов лестничного полифенилсилоксана (ЦЛФС).

Экспериментальные данные по седиментации, диффузии и вязкости использованы для определения жесткости исследуемых молекул, характеризуемой длиной A сегмента Куна. Сравнение величин A для двух изученных образцов и образца ЦЛФС [2] показывает, что хотя жесткость всех трех образцов велика (в соответствии с их лестничной структурой), она несколько различна для каждого из них. Двойное лучепреломление в потоке в растворах исследованных фракций велико по абсолютному значению и отрицательно по знаку, а его приведенная величина $[\eta]/[\eta]$ убывает с молекулярным весом фракций в соответствии с теорией анизотропии персистентных цепей. Эти свойства соответствуют большой жесткости и лестничной структуре молекул ЦЛФС.

Данные динамооптических исследований использованы для определения сегментной анизотропии $a_1 - a_2$, анизотропии мономерного звена $a_{\parallel} - a_{\perp}$ и анизотропии единицы длины цепи β .

Полученные значения $a_1 - a_2$ для трех полимеров несколько отличаются, убывая в порядке уменьшения среднего молекулярного веса образца. Напротив, как анизотропия мономерного звена $a_{\parallel} - a_{\perp}$, так и величина β для всех трех образцов одинаковы.

Найденные различия в сегментной анизотропии вызваны различием в скелетной жесткости образцов, а совпадение для них величин $a_{\parallel} - a_{\perp}$ и β означает, что микроструктура всех трех образцов практически одинакова.

Различие в жесткости двухтяжевой цепи трех исследованных полимеров объясняется дефектностью их лестничной структуры. Механизм гибкости

лестничного полимера не является поворотно-изомерным, чем существенно отличается от гибкости линейных цепных молекул без циклических структур. Гибкость двухтяжевой цепи вызвана микродеформациями ее валентных углов в процессе термических колебаний ее атомных групп.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
16 VI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Е. Л. Виноградов, В. И. Пахомов, С. Е. Якушкина, Высокомолек. соед., **A9**, 3, 1967.
2. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, И. Н. Штеникова, Г. И. Охрименко, Л. Н. Андреева, Г. А. Фомин, В. И. Пахомов, Высокомолек. соед., **A10**, 547, 1968.
3. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Е. Л. Виноградов, В. И. Пахомов, И. Н. Штеникова, С. Е. Якушкина, J. Polymer Sci., **C23**, 385, 1968.
4. J. F. Grown, J. Polymer Sci., **C1**, 83, 1963.
5. К. А. Андрианов, Г. А. Кураков, Ф. Ф. Сушенцова, В. А. Мягков, В. А. Авилов, Высокомолек. соед., **7**, 1477, 1965.
6. В. Н. Цветков, Ж. эксп. и теорет. физики, **21**, 701, 1951.
7. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **4**, 1575, 1962; **A9**, 1249, 1967.
8. J. E. Hearst, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., **37**, 1425, 1962.
9. J. E. Hearst, J. Chem. Phys., **40**, 1506, 1964.
10. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. chim. acta, **26**, 1394, 1943.
11. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **7**, 1468, 1965; **4**, 894, 1962.
12. В. Н. Цветков, Докл. АН СССР, **165**, 360, 1965.
13. W. Kuhn, H. Kuhn, R. Buchner, Ergebni. exakt. Naturwiss., **25**, 100, 1951.
14. V. L. Bell, G. F. Pezdirtz, J. Polymer Sci., **B3**, 977, 1965.
15. M. A. Golub, J. Heller, J. Polymer Sci., **B4**, 469, 1966.
16. В. Н. Цветков, М. Г. Витовская, Г. А. Фомин, П. Н. Лавренко, И. Н. Штеникова, Т. В. Шереметева, Л. И. Годунова, Высокомолек. соед., **A9**, 1682, 1967; **A10**, 903, 1968.
17. В. Н. Цветков, И. Н. Куприянова, Г. В. Тарасова, П. Н. Лавренко, И. И. Мигунова, Высокомолек. соед., **A12**, № 9, 1970.

HYDRODYNAMIC AND DYNAMOOPTICAL BEHAVIOR OF SOME CYCLOLINEAR POLYPHENYLSILOXANES

*V. N. Tsvetkov, K. A. Andrianov, G. I. Okhrimenko,
I. N. Shtennikova, G. A. Fomin, M. G. Vitovskaya,
V. I. Pakhomov, A. A. Yarosh, D. N. Andreev*

Summary

Sedimentation, diffusion, intrinsic viscosity and flow birefringence of fractions of two different ladder polyphenylsiloxanes (CLPhS) have been studied. Dimensions of Kuhn's segment (*A*) have been determined on data of sedimentation, diffusion and viscosity. The values of *A* are high but different for various CLPhS samples. The optical anisotropy is negative and increases on the absolute value with molecular weight. Segmental anisotropy ($\alpha_1 - \alpha_2$), anisotropy of the monomer unit ($a_{\parallel} - a_{\perp}$) and of the unit of the chain length (β) have been found of values ($\alpha_1 - \alpha_2$) for three CLPhS are somewhat different, decreasing with the molecular weight ($a_{\parallel} - a_{\perp}$) and β are the same for all the samples. Differences in ($\alpha_1 - \alpha_2$) are due to different skeleton rigidity, coincidence of the ($a_{\parallel} - a_{\perp}$) are β values indicates that the microstructure of the samples is nearly identical. Differences in rigidity of the double chains are due to the defects in the ladder structure. In contrast to the linear chain molecules the flexibility of CLPhS molecules is related not to rotatory isomerism but to the microdeformations of the valent angles in course of thermal vibrations.