

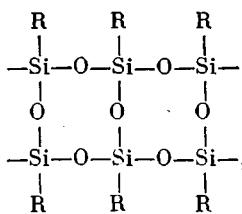
УДК 512:541.64:678.84

**ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ЦИКЛОЛИНЕЙНОГО ПОЛИ-3-МЕТИЛБУТЕН-1-СИЛСЕСКВИОКСАНА**

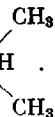
***B. Н. Цветков, К. А. Андрианов, М. Г. Витовская,  
Н. Н. Макарова, Э. Н. Захарова, С. В. Бушин,  
П. Н. Лавренко***

Вопрос о конформационных свойствах и жесткости макромолекул полимеров лестничного типа к настоящему времени достаточно подробно исследован лишь на примере одного полимера — циклолинейного полифенилсилесквиоксана (ЦЛФС) [1—5]. Было показано [4, 5], что макромолекулам этого полимера свойственна большая скелетная жесткость. Обусловленная двухцепным, лестничным строением основной цепи, большая жесткость молекул ЦЛФС специфически проявляется в гидродинамических и оптических свойствах растворов полимергомологов ЦЛФС.

С целью выяснения вопроса о том, в какой степени данные свойства характерны для других полимеров лестничного типа, в настоящей работе были изучены гидродинамические и оптические свойства другого циклолинейного полимера — лестничного поли-3-метилбутен-1-силесквиоксана (ЦЛМБС) со следующей структурной формулой:



где  $\text{R} = -\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$



ЦЛМБС был получен реакцией анионной полимеризации продукта гидролиза 3-метилбутен-1-трихлорсилана. Способ получения описан в работе [6].

Для исследований были взяты два образца ЦЛМБС МЦ-2 и МЦ-4, характеристические вязкости которых в бензole были соответственно равны 1,4 и 1,9 дж/г. Образцы были расфракционированы методом дробного осаждения. Фракции образца МЦ-4 осаждали из раствора в бензole метанолом; для образца МЦ-2 растворителем служил циклогексан, осадителем — смесь акцетона и метанола, соотношение 1 : 5. В результате фракционирования был получен набор из 13 фракций с интервалом молекулярных весов ( $M$ ) от  $9 \cdot 10^4$  до  $6 \cdot 10^5$ .

Для ЦЛМБС характерна способность к образованию межмолекулярной сетки за счет возможной изомерии в боковом радикале, что проявляется в ухудшении растворимости полимера при его хранении на воздухе. Поэтому полученные фракции после сушки в вакууме сразу же растворяли в бутилацетате и бензоле. В этих же растворителях изучали молекулярные свойства полимеров.

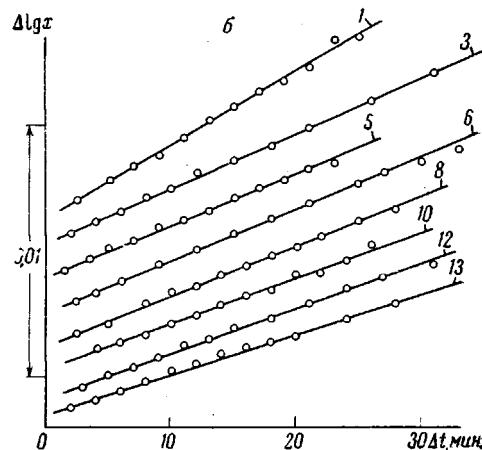
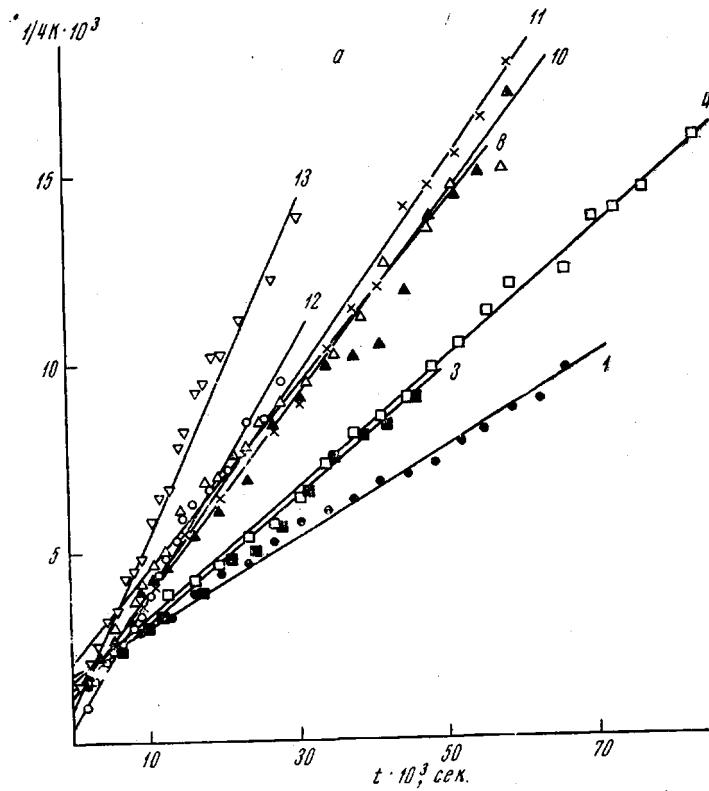


Рис. 1. Зависимость  $1/4K = Dt$  (а) и  $\Delta \lg x$  (б) от времени  $t$  для фракций ЦЛМБС. Цифры у прямых обозначают номер фракции

Характеристические вязкости  $[\eta]$  фракций ЦЛМБС определяли в капиллярном вискозиметре с использованием в качестве растворителей бутилацетата и бензола. Соответствующие значения  $[\eta]$  приведены в таблице.

Молекулярные веса фракций определяли методом диффузионно-седиментационного анализа, проводимого в бутилацетате при  $24^\circ$ . Инкремент показателя преломления системы ЦЛМБС — бутилацетат  $\frac{dn}{dc} = (0,070 \pm 0,005) \text{ см}^3/\text{г}$ .

Коэффициенты поступательной диффузии измеряли на поляризационном диффузометре [7]. Обработка интерференционных кривых по методу площадей и максимальных ординат приводит для каждой фракции к линейной зависимости величины

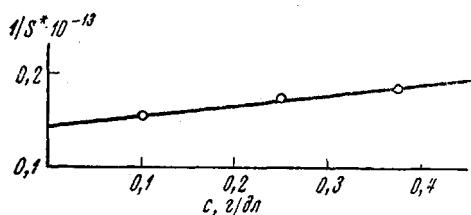


Рис. 2. Концентрационная зависимость  $1/S^*$  для фракции I

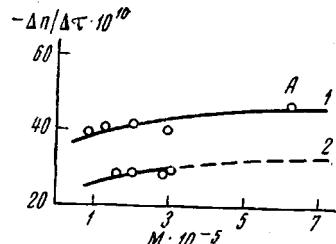


Рис. 3. Зависимости величины  $\Delta n / \Delta \tau$  от  $M$  фракций ЦЛМБС (см. текст)

$1/4K = Dt$  от времени диффузии  $t$  (рис. 1, a). Наклон каждой прямой определяет коэффициент диффузии  $D$  соответствующей фракции.

Поскольку, как будет показано ниже, объемные эффекты для ЦЛМБС в бутилацетате довольно незначительны, концентрационной зависимостью коэффициентов диффузии можно, в первом приближении, пренебречь, и считать, что значения  $D$ , полученные для растворов конечной концентрации  $c \approx (0,070 \pm 0,01) \text{ г/дл}$ , практически равны значениям  $D_0$  при  $c \rightarrow 0$ .

Седиментационный анализ растворов фракций ЦЛМБС при концентрациях  $c \approx 0,1 \text{ г/дл}$  проводили на ультрацентрифуге МОМ G-120 (Будапешт), оснащенной поляризационно-интерферометрической приставкой [8, 9]. Опыты проводили в двухсекторной кювете с наслаждением капиллярного типа при скорости вращения ротора  $n = 40\,000 \text{ об/мин}$ .

На рис. 1, б представлены зависимости  $\Delta \lg x$  (где  $x$  — положение максимума седиментационной диаграммы) от времени  $t$ , по наклону которых рассчитаны коэффициенты седиментации  $S^*(c)$ . Для одной высокомолекулярной фракции определяли концентрационную зависимость  $S^*(c)$ . Как видно из рис. 2, эта зависимость хорошо описывается линейным уравнением вида  $1/S^* = 1/S_0(1 + \gamma[\eta]c)$  с коэффициентом  $\gamma = 0,3$ , характерным для макромолекул с повышенной жесткостью. Для всех остальных фракций константы седиментации  $S_0$  рассчитывали с использованием этого соотношения и характеристических вязкостей фракций. Численные значения  $D_0$  и  $S_0$  фракций ЦЛМБС в бутилацетате приведены в таблице.

Используя значения  $D_0$  и  $S_0$ , по формуле Сведенберга

$$M_{SD} = (S_0 / D_0) [RT / (1 - \bar{v}\rho)],$$

были вычислены молекулярные веса  $M_{SD}$  фракций ЦЛМБС. Величина удельного парциального объема  $\bar{v}$ , определенная пикнометрическим способом, равна  $\bar{v} = (0,863 \pm 0,003) \text{ см}^3/\text{г}$ .

Двойное лучепреломление  $\Delta n$  в потоке растворов фракций ЦЛМБС измеряли в динамооптиметре с внутренним ротором длиной 3 см при ширине зазора 0,0258 см. Растворителями служили бутилацетат и бензоль. При измерении двойного лучепреломления полимера в этих растворителях никаких аномалий, связанных с присутствием

#### Гидродинамические и оптические характеристики фракций ЦЛМБС в бутилацетате и бензоле

Фракц. нр.	$M_{SD} \cdot 10^{-8}$	$[\eta] \cdot 10^{-2},$ в бутилацетате	$[\eta] \cdot 10^{-2},$ в бензоле	$D_0 \cdot 10^7,$ см <sup>2</sup> /сек в бутилацетате	$S_0 \cdot 10^{13},$ сек в бутилацетате	$-\frac{\Delta n}{\Delta \tau} \cdot 10^{10}$ в бензоле	$-\frac{\Delta n}{\Delta \tau} \cdot 10^{10}$ в бутилацетате	$A_0 \cdot 10^{10},$ эр/град
1	600	2,50	2,20	1,2	7,0	47,8		3,1
2	310	1,32		1,8	5,5		28,0	2,9
3	290	1,25	1,18	1,8	5,1	40,4		2,9
4	280	1,22		1,8	4,8		28,5	2,9
5	270	1,35		1,8	4,8			3,1
6	240	1,20		2,1	5,0			3,3
7	230	1,03		2,3	5,5		28,3	3,3
8	200	0,92	0,76	2,4	4,6	41,2		3,1
9	200	0,85		2,4	4,8		27,9	3,0
10	170	0,86		2,5	4,2			3,1
11	165	0,75		2,7	4,4		28,5	2,9
12	130	0,70	0,65	3,3	4,1	40,7		3,4
13	92	0,47	0,56	4,3	3,9	39,9		3,4

$$\bar{A} = 3,1 \pm 0,1$$

в растворах нерастворимых примесей, не наблюдалось. Двойное лучепреломление  $\Delta n$ , значительное по величине и отрицательное по знаку, пропорционально градиенту скорости потока  $g$ . Углы ориентации для всех измеренных фракций не отличались от  $45^\circ$ .

На рис. 3 представлены экспериментальные зависимости величины приведенного двойного лучепреломления  $\Delta n / \Delta t = [\Delta n / g(\eta - \eta_0)]_{g \rightarrow 0}$  (здесь  $\eta$  и  $\eta_0$  — вязкости раствора концентрации  $c$  и растворителя соответственно) от молекулярного веса  $M_{SD}$  фракций ЦЛМБС в бензоле (кривая 1) и в бутилацетате (кривая 2). Численные значения  $\Delta n / \Delta t$  в этих растворителях сведены в таблицу.

Построение экспериментальных зависимостей коэффициентов диффузии  $D_0$  и седиментации  $S_0$  от молекулярного веса для ЦЛМБС в бутилацетате представлено в двойном логарифмическом масштабе на рис. 4. В исследованной области молекулярных весов от  $9,2 \cdot 10^4$  до  $6,0 \cdot 10^5$  эти зависи-

сности соответствуют уравнениям

$$D_0 = 1,1 \cdot 10^{-3} M^{-0,69 \pm 0,02} \quad (1)$$

$$S_0 = 1,1 \cdot 10^{-14} M^{0,31 \pm 0,02} \quad (2)$$

На рис. 5 изображена зависимость  $\lg[\eta] = f(\lg M)$  для фракций ЦЛМБС в бутилацетате и в бензоле. Экспериментальные точки, соответствующие двум растворителям, укладываются практически на одну прямую, описываемую уравнением

$$[\eta] = 5,4 \cdot 10^{-3} M^{0,88 \pm 0,05} \quad (3)$$

Рис. 4. Зависимости  $\lg S_0$  (1) и  $\lg D_0$  (2) от  $\lg M$  для фракций ЦЛМБС в бутилацетате

Как следует из уравнений (1) — (3), показатели степеней в уравнениях (3) и (1) существенно отличаются от значения 0,5. Это может быть обусловлено двумя причинами [10]: влиянием объемных эффектов в термодинамически хорошем растворителе и значительной скелетной жесткостью молекулярной цепи.

В работе [4] было показано, что для циклонинейного полифенилсиликсана, сходного по строению с исследованным ЦЛМБС, объемные эффекты невелики и их можно не принимать во внимание.

Поскольку о термодинамическом качестве бутилацетата и бензола по отношению к молекулам ЦЛМБС сведений не имелось, «ухудшение» качества растворителя и переход к  $\theta$ -условиям осуществляли добавкой к бутилацетату осадителя — *n*-бутилового спирта. Соотношение смесей бутилацетат — *n*-бутиловый спирт характеризовали величиной  $W = V_0 / (V_p + V_0)$ , т. е. отношением объема осадителя  $V$  к общему объему растворителя  $V_p$  и осадителя  $V_0$  в смеси. Для двух фракций с  $M = 1,6 \cdot 10^5$  и  $3,0 \cdot 10^5$  были измерены характеристические вязкости для нескольких составов  $W$  при  $24^\circ$ . Зависимости полученных значений  $[\eta] = f(W)$  для обеих фракций приведены на рис. 6. Точки на оси ординат соответствуют значениям  $[\eta]$  в чистом бутилацетате ( $W = 0$ ). Состав  $W = 0,31$  является  $\theta$ -раство-

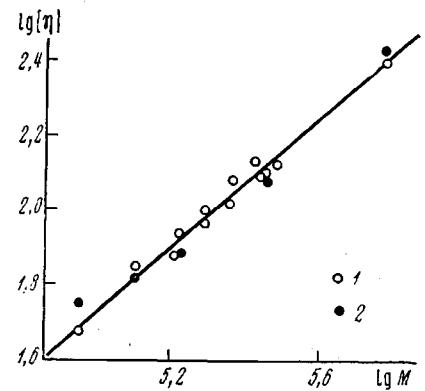
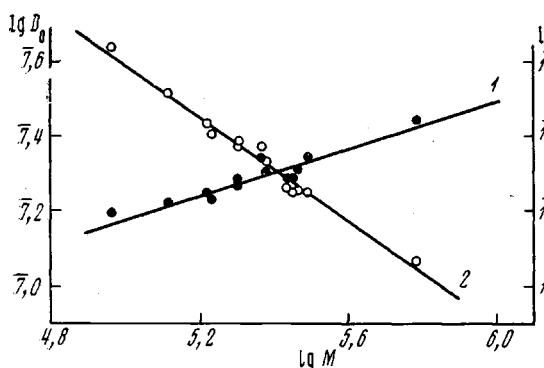


Рис. 5. Зависимость  $\lg[\eta]$  от  $\lg M$  для фракций ЦЛМБС в бутилацетате (1) и в бензоле (2)

рителем для данного полимера (определен по осаждению полимера) при 24°. Как видно из рисунка, влияние объемных эффектов в бутилацетате на размеры (вязкость) макромолекул ЦЛМБС довольно слабое.

Это обстоятельство позволяет допустить, что высокие значения экспонента  $a$  и  $b$  в уравнениях типа Марка — Куна — Хаувинка для ЦЛМБС могут быть обусловлены преимущественно эффектом гидродинамического протекания макромолекул, связанным с повышенной скелетной жесткостью основных цепей, а не объемными эффектами.

Установление этого факта требует при дальнейшей интерпретации гидродинамических экспериментальных данных пользоваться теориями [10—12], разработанными для червеобразных (персистентных) полимерных цепей [13] и учитывающими фактор протекаемости молекул. Применение этих теорий позволяет на основе опытных данных по диффузии и вязкости

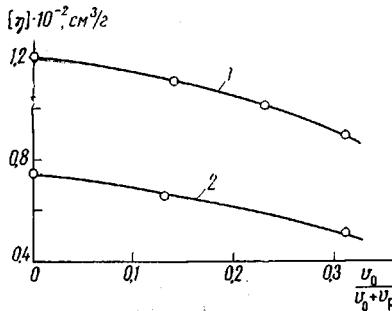


Рис. 6

Рис. 6. Зависимости  $[\eta]$  от состава  $W$  смешанного растворителя бутилацетат — *n*-бутиловый спирт:  $M = 3,0 \cdot 10^5$  (1) и  $1,6 \cdot 10^5$  (2)

Рис. 7. Зависимость  $DM / RT$  (1) и  $M / [\eta]$  (2) от  $M^{1/2}$  для фракций ЦЛМБС в бутилацетате

количественно определить равновесную (скелетную) жесткость полимерных молекул. Последняя может быть выражена через длину  $A$  статистического сегмента Куна или персистентную длину  $a = A / 2$  цепи.

Обработка экспериментальных данных по диффузии [10] приводит к построению зависимости величин  $DM / RT$  от  $M^{1/2}$  (рис. 7, прямая 1). Согласно теории [10, 11] поступательного трения полужестких макромолекул, зависимость  $DM / RT = f(M^{1/2})$  должна удовлетворять уравнению

$$\frac{DM}{RT} = \frac{1,843}{3\pi\eta_0 N_A} \left( \frac{M_0}{\lambda A} \right)^{1/2} \cdot M^{1/2} + (3\pi\eta_0 N_A)^{-1} \left( \frac{M_0}{\lambda} \right) \left[ \ln \frac{A}{d} - 1,43 \right], \quad (4)$$

где  $M_0$  — молекулярный вес мономерного звена,  $\lambda$  — проекция длины мономерного звена на направление полностью вытянутой цепи с сохранением ее валентных углов,  $d$  — эффективный диаметр полимерной молекулы,  $\eta_0$  — вязкость растворителя.

На основе вискозиметрических результатов выполнено построение зависимости  $M / [\eta] = f(M^{1/2})$ , изображенное на рис. 7 прямой 2. Прямолинейный ход этой зависимости соответствует [12] уравнению

$$\frac{M}{[\eta]} = \frac{1}{\Phi_0} \left\{ \left( \frac{M_0}{\lambda A} \right)^{1/2} M^{1/2} + 0,93 \left[ \ln \frac{A}{d} - 1,43 \right] \left( \frac{M_0}{\lambda} \right)^2 \cdot \frac{1}{A} \right\}, \quad (5)$$

где  $\Phi_0 = 2,2 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>.

Для мономерного звена ЦЛМБС  $M_0 = 242$  и  $\lambda = 2,5 \text{ \AA}$ . Значение  $\lambda$  взято в предположении, что молекулярные цепи ЦЛМБС имеют цис-синдиотактическую конфигурацию мономерных единиц, как и сходные с ними по строению макромолекулы лестничного полифенилсилоксана [14].

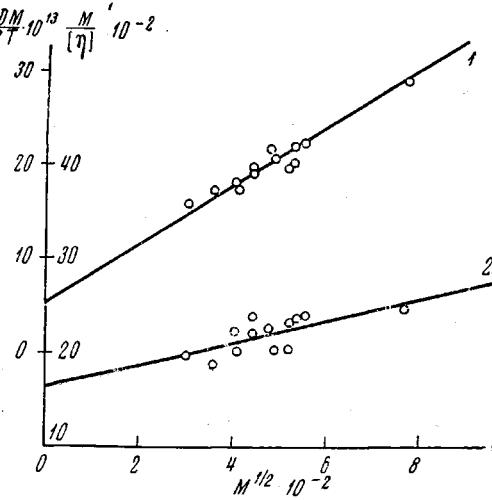


Рис. 7

Подставляя значения наклонов прямых 1 и 2 (рис. 7) и параметров  $M_0$  и  $\lambda$  в уравнения (4) и (5), получаем, что длина статистического сегмента Куна для макромолекул ЦЛМБС равна:  $A_D = (220 \pm 15)$  Å — из диффузионных данных и  $A_n = (220 \pm 30)$  Å — из вискозиметрических данных.

Этому соответствует число мономерных единиц в сегменте Куна  $S = A / \lambda \approx 87$  и персистентная длина цепи  $a = A / 2 = 110$  Å.

Полученная из гидродинамических данных количественная информация о жесткости молекулярных цепей ЦЛМБС подтверждается также другим независимым методом из динамооптических измерений.

В исследованном интервале молекулярных весов (сравнительно небольшом и не охватывающем область малых  $M$ ) зависимость приведенного двойного лучепреломления  $\Delta n / \Delta t$  от молекулярного веса (рис. 3), столь характерная для жесткоцепных полимеров [4, 5, 15], для ЦЛМБС выражена довольно слабо. Тем не менее, тенденция к убыванию величины  $\Delta n / \Delta t$  с уменьшением  $M$  все-таки имеет место, что особенно заметно на кривой 1, рис. 3, характеризующей изменение  $\Delta n / \Delta t = f(M)$  в бензole.

Для полужестких цепных молекул теория [16] связывает величину  $\Delta n / \Delta t$  с молекулярным весом через параметр  $x = L / a$  (где  $L$  — гидродинамическая длина цепи,  $a$  — ее персистентная длина) в области  $x < 2,5$  соотношением

$$\frac{\Delta n}{\Delta t} = \left( \frac{\Delta n}{\Delta t} \right)_\infty F(x) \left( 1 - e^{-\frac{5x}{6}} \right), \quad (6)$$

где  $F(x)$  — табулированный [16] гидродинамический параметр. В области насыщения кривой  $\Delta n / \Delta t = f(x)$  величина  $\Delta n / \Delta t = (\Delta n / \Delta t)_\infty$  от молекулярного веса не зависит, и к оптическим свойствам макромолекул с повышенной жесткостью применима гауссова статистика. В растворителях, показатель преломления  $n_s$  которых отличен от показателя преломления  $n_K$  полимера, наблюдаемая величина  $(\Delta n / \Delta t)_\infty$  является суммой трех эффектов [8], обусловленных собственной анизотропией  $(\Delta n / \Delta t)_e$  цепи, эффектами макроформы  $(\Delta n / \Delta t)_f$  и микроформы  $(\Delta n / \Delta t)_{fs}$ .

Для ЦЛМБС, как показал проведенный расчет, эффект формы составляет 2,5—3% от наблюдаемой величины эффективного двойного лучепреломления, что соответствует большой жесткости макромолекул. Различие в экспериментальных кривых 1 и 2 (рис. 7) обусловлено влиянием анизотропии формы сегмента — эффектом микроформы.

Согласно равенству (6) для полужестких макромолекул, изменение эффекта формы сегмента с молекулярным весом происходит аналогично изменению собственной анизотропии цепи. Считая, что точка А кривой 1 (рис. 3) лежит в области «насыщения» зависимости  $\Delta n / \Delta t = f(M)$  в бензole и экстраполируя кривую 2 в область столь же больших значений  $M$ , получаем, что в бутилацетате величина  $(\Delta n / \Delta t)_\infty = -33 \cdot 10^{-10}$ .

Эффект собственной анизотропии от качества растворителя не зависит. Поэтому разность значений  $\Delta n / \Delta t$  кривых 1 и 2 в области «насыщения» должна соответствовать разности эффектов микроформы [8] в бензole и бутилацетате, т. е. должно иметь место соотношение

$$\begin{aligned} \left( \frac{\Delta n}{\Delta t} \right)_\infty^{\text{БАЦ}} - \left( \frac{\Delta n}{\Delta t} \right)_\infty^{\text{Б}} &= \frac{M_0 S (L_2 - L_1)_S}{180 \pi R T \rho} \times \\ &\times \left[ \frac{(n_{\text{БАЦ}}^2 + 2)^2}{n_{\text{БАЦ}}^3} (n_K^2 - n_{\text{БАЦ}}^2) - \frac{(n_B^2 + 2)^2}{n_B^3} (n_K^2 - n_B^2) \right] \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь  $(L_2 - L_1)_S$  — функция асимметрии формы сегмента;  $\rho$  — плотность сухого полимера; индексы Б — бензол, БАЦ — бутилацетат.

Принимая для функции  $(L_2 - L_1)_S$  максимальное значение, равное  $2\pi$ , получаем из равенства (7) для числа мономерных звеньев в сегменте зна-

чение  $S = 92$ . Эта величина находится в хорошем соответствии со значениями  $S$ , полученными выше из гидродинамических данных.

Определенные из гидродинамических и оптических свойств значения  $A = 220$  и  $S = 90 \text{ \AA}$  для ЦЛМБС на порядок превышают аналогичные величины для гибкоцепных линейных полимеров, в частности полиметилфенилсилоксанов, для которых  $S \approx 5$  [14] и близки к значениям  $A$  и  $S$  для молекул циклонинейного полифенилсилоксана [4, 5].

Большая скелетная жесткость макромолекул ЦЛМБС соответствует их двухтяжевой структуре и, в свою очередь, доказывает ее. То обстоятельство, что персистентная длина  $a$  цепей ЦЛМБС несколько превышает соответствующую величину для ЦЛФС даже наименее дефектной структуры [4] ( $a \approx 90 \text{ \AA}$ ), возможно, является следствием хотя и слабого, но все же заметного влияния объемных эффектов на молекулярные размеры ЦЛМБС. Таким образом, замена ароматических циклов на алифатические не вносит существенных изменений в скелетную жесткость основной цепи, которая определяется ее лестничным строением.

В последнем столбце таблицы приведены вычисленные для каждой фракции значения гидродинамического параметра  $A_0 = D(M[\eta])^{1/2} \eta_0 T^{-1}$ . Средняя величина  $A_0 = (3.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-10} \text{ эрг/град}$ . Несмотря на большую скелетную жесткость макромолекул ЦЛФС, величина  $A_0$  мало отличается от значений, характерных для гибкоцепных полимеров, для которых  $A_0 = (3.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-10} \text{ эрг/град}$ . Этот факт иллюстрирует весьма малую чувствительность параметра  $A_0$  к жесткости основной цепи полимерной молекулы.

Используя предельные значения  $(\Delta n / \Delta \tau)$  и теорию гибких клубкообразных молекул с учетом эффекта микроформы в бензоле и бутилацетате, можно рассчитать собственную анизотропию сегмента Куна для молекул ЦЛМБС по формуле [17]

$$a_1 - a_2 = \left( \frac{\Delta n}{\Delta \tau} \right)_\infty \frac{45 K T n_k}{4 \pi (n_k^2 + 2)^2}$$

Проведенный расчет дает значение сегментной анизотропии макромолекул ЦЛМБС, равное  $a_1 - a_2 = -(670 \pm 100) \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ . Разность главных поляризуемостей мономерного звена  $a_{||} - a_{\perp} = \frac{a_1 - a_2}{S}$  макромолекул ЦЛМБС, для которых  $S = 90$ , соответственно равна  $a_{||} - a_{\perp} = -(7.5 \pm 1.3) \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ . Эта величина втрое меньше значения  $a_{||} - a_{\perp}$  для цепей ЦЛФС [4, 5] ( $a_{||} - a_{\perp}$ )<sub>ЦЛФС</sub> =  $-(25 \pm 5) \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ . Наблюдаемое различие в величинах  $a_{||} - a_{\perp}$  для ЦЛМБС и ЦЛФС, очевидно, обусловлено заменой анизотропных фенильных циклов в боковых радикалах ЦЛФС на менее оптически анизотропные линейные алифатические группы в молекулах ЦЛМБС.

### Выводы

1. Исследованы характеристическая вязкость, поступательная диффузия, седиментация и двойное лучепреломление в потоке фракций циклонинейного поли-3-метилбутен-1-силексиоксана (ЦЛМБС).

2. Получены соотношения, связывающие значения характеристической вязкости  $[\eta]$ , коэффициентов диффузии  $D_0$  и седиментации  $S_0$  с молекулярным весом фракций ЦЛМБС в бутилацетате  $[\eta] = 5.4 \cdot 10^{-3} M^{0.88 \pm 0.05}$ ,  $D_0 = 1.1 \cdot 10^{-3} M^{-0.69 \pm 0.02}$ ,  $S_0 = 1.1 \cdot 10^{-14} M^{0.31 \pm 0.02}$ . Показано, что высокие значения экспонент  $a = 0.88$  и  $-b = 0.69$  ( $a, b > 0.5$ ) обусловлены преимущественно гидродинамической протекаемостью молекул ЦЛМБС, а не объемными эффектами.

3. Из гидродинамических данных проведена количественная оценка скелетной жесткости макромолекул ЦЛМБС, характеризуемой длиной  $A$  сегмента Куна и числом  $S$  мономерных звеньев в сегменте. Полученные значения  $A = 220$  и  $S = 90 \text{ \AA}$  на порядок превышают величины  $A$  и  $S$

для гибкоцепных линейных полимеров и совпадают с аналогичными параметрами для полифенилсилоксана с лестничной структурой цепей. Таким образом, замена ароматических циклов на алифатические не вносит существенных изменений в скелетную жесткость основной цепи, которая определяется ее лестничным строением.

4. Двойное лучепреломление фракций ЦЛМБС в бутилацетате и бензоле имеет значительную отрицательную величину. На основе динамооптических данных по эффекту микроформы в бензоле и бутилацетате определено число  $S$  мономерных звеньев в сегменте Кунга. Полученное значение хорошо коррелирует с величиной  $S$  из гидродинамических данных.

5. Вычислена собственная анизотропия сегмента  $a_1 - a_2 = -670 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$  и анизотропия мономерного звена  $a_{\parallel} - a_{\perp} = -7,5 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ . Факт, что величина  $a_{\parallel} - a_{\perp}$  для ЦЛМБС втрое меньше аналогичной величины для полифенилсилесквиоксана (ЦЛФС), связан с заменой анизотропных фенильных циклов в боковых группах цепей ЦЛФС на менее оптически анизотропные алифатические радикалы в ЦЛМБС.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
13 VII 1970

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. F. Brown, J. Polymer Sci., C1, 83, 1963.
2. J. F. Brown, L. H. Vogt, O. Katchman, J. W. Eustance, K. M. Kiser, K. W. Krantz, J. Amer. Chem. Soc., 82, 6293, 1960.
3. K. A. Андрианов, Высокомолек. соед., A11, 1362, 1969.
4. 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.
5. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Г. И. Охрименко, И. Н. Штеникова, Г. А. Фомин, М. Г. Витовская, В. Н. Пахомов, А. А. Ярош, Д. Н. Андреев, Высокомолек. соед., A12, 1892, 1970.
6. К. А. Андрианов, Н. Н. Макарова, Высокомолек. соед., A12, 663, 1970.
7. В. Н. Цветков, Ж. экспер. и теорет. физики, 21, 701, 1951.
8. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
9. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 4, 1575, 1962; A9, 1249, 1967.
10. В. Н. Цветков, Успехи химии, 38, 1674, 1969.
11. J. H. Hearst, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 37, 1429, 1962.
12. J. E. Hearst, J. Chem. Phys., 40, 506, 1964.
13. O. Kratky, G. Rögert, Recueil. trav. chim., 68, 1106, 1949.
14. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Е. Л. Виноградов, В. И. Пахомов, С. Е. Якушкина, Высокомолек. соед., A9, 3, 1967.
15. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, В. С. Сказка, Г. Н. Охрименко, Высокомолек. соед., 7, 1098, 1104, 1965; 8, 662, 1466, 1966.
16. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 4, 894, 1962; 7, 1468, 1965.
17. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. chim. acta, 26, 1394, 1943.

#### HYDRODYNAMIC AND OPTICAL PROPERTIES OF CYCLO-LINEAR POLY 3-METHYLBUTENE-1-SILSESQUIOXANE

V. N. Tsvetkov, K. A. Andrianov, M. G. Vitovskaya, N. N. Makarova,  
E. N. Zakhарова, S. V. Bushin, P. N. Lavrenko

#### Summary

A study has been made of the hydrodynamic (viscosity, diffusion, sedimentation) and optical (flow birefringence) properties of 13 fractions of cyclo-linear poly-3-methylbutene-1-silsesquioxane (PMBS). Equations have been derived relating the intrinsic viscosity  $[\eta]$ , diffusion  $D_0$  and sedimentation  $S_0$  coefficients to the molecular weight of the fractions in butyl acetate. It is shown that large exponents in the equations  $[\eta] = K_1 M^\alpha$  ( $\alpha = 0,88$ ) and  $D_0 = K_D \cdot M^{-b}$  ( $b = 0,69$ ) are due to the high skeleton rigidity of the PMBS chains rather than to the volume effects. The hydrodynamic and dynamo-optical properties have been used for a quantitative estimation of the rigidity of the PMBS macromolecules. The Kuhn segment length  $A = 220 \text{ \AA}$  and the number of monomeric units contained in it correspond to the two-chain structure of PMBS macromolecules. The segmental anisotropy of PMBS  $a_1 - a_2$  is negative and three times as small as the corresponding value of  $a_1 - a_2$  for the cyclo-linear polyphenylsilsesquioxane (with equal rigidity of the main chain). The last-mentioned fact is a result of the substitution of phenyl rings by the aliphatic groups in the side radicals of the ladder chain.