

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXIV

№ 10

1982

УДК 541.64:547.1'128:539.139.535

КОНФОРМАЦИОННЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ ЛЕСТНИЧНОГО ПОЛИФЕНИЛСИЛОКСАНА И ЕГО ХЛОРИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Андреева Л. Н., Бушин С. В., Машошин А. И.,
Лысенко Е. Е., Смирнов К. П., Емельянов В. Н.,
Цветков В. Н.

Методами седиментации, поступательной диффузии, вискозиметрии и двойного лучепреломления в потоке проведено сравнительное исследование гидродинамических и оптических свойств лестничных полисилоксанов: полифенилсилоксана, полихлорфенилсилоксана и полидихлорфенилсилоксана. Показано, что хлорирование боковых фенильных групп не влияет на равновесную жесткость основной цепи лестничного полимера: для всех трех полимеров длина статистического сегмента Куна $A = (280 \pm 20) \cdot 10^{-10}$ м. Несмотря на значительную равновесную жесткость, макромолекулы лестничных полимеров в растворе проявляют свойства, характерные для двойного лучепреломления в потоке кинетически гибких цепных макромолекул. При переходе от полифенилсилоксана к полидихлорфенилсилоксану величины оптической анизотропии мономерного звена изменяются от $-27,6 \cdot 10^{-31}$ м³ до $-33,3 \cdot 10^{-31}$ м³, т. е. всего на 20%.

В работах [1–9] было показано, что равновесная жесткость молекул лестничных полисилоксанов на порядок превосходит жесткость однотяжевой полисилоксановой цепи. В то же время длина статистического сегмента Куна A для одного и того же полимера с лестничным строением может меняться в несколько раз в зависимости от условий получения. Так, для полифенилсилоксана (ПФС) величина A , полученная из седиментационно-диффузионных данных, меняется от $82 \cdot 10^{-10}$ до $300 \cdot 10^{-10}$ м [1–4, 7]. Одной из причин этого различия может быть различная степень дефектности в двухтяжевой структуре лестничного полимера [7] при проведении синтеза полисилоксанов.

Учитывая это обстоятельство, вопрос о влиянии заместителей различного химического строения у кремния на конформационные и оптические свойства лестничных полимеров трудно решать однозначно, исследуя и сравнивая полимеры, полученные независимым синтезом. В связи с этим было проведено сравнительное исследование гидродинамических и оптических свойств лестничных полисилоксанов в ряду ПФС – полихлорфенилсилоксан (ПХФС) – полидихлорфенилсилоксан (ПДХФС). Существенным моментом является то, что ПХФС и ПДХФС получены хлорированием, т. е. введением атомов хлора в фенильные циклы исходного ПФС [7]. Гидродинамические свойства ПФС, послужившего основой для получения ПХФС и ПДХФС, и ПДХФС были исследованы ранее [9, 10]. В настоящей работе представлены результаты гидродинамических исследований ПХФС и оптических исследований ПФС и ПХФС.

В работе исследованы фракции ПФС (методами вискозиметрии, двойного лучепреломления в потоке (ДЛП)) и фракции ПХФС (методами седиментации, диффузии, вискозиметрии, ДЛП). Для нескольких высокомолекулярных фракций ПДХФС проведены измерения ДЛП в бензole. Фракции этих полимеров получены методом дробного осаждения из бензольных растворов гексаном.

В табл. 1 представлены следующие характеристики нефракционированных образцов ПФС, ПХФС и ПДХФС: содержание хлора Cl, масса мономерного звена M_0 , удельные парциальные объемы \bar{v} , величины инкремента показателя преломления dn/dc в бензole, характеристические вязкости $[\eta]$, средние молекулярные массы образцов $M_{w,D}$, вычисленные по коэффициентам седиментации и диффузии, и степени полимеризации P . Из табл. 1 следует, что при $[Cl]=18\%$ (что соответствует в сред-

ием замена одного атома водорода на один атом хлора в фенильном цикле) характеристические вязкости $[\eta]$ и степени полимеризации для ПФС и ПХФС совпадают. При $[Cl]=36\%$ (что соответствует в среднем двум атомам хлора в фенильном цикле) характеристическая вязкость и степень полимеризации P значительно меньше, чем у исходного ПФС. Снижение степени полимеризации полимера, содержащего два атома хлора на фенильную группу, можно объяснить деструкцией основной двухтяжевой цепи при хлорировании ПФС.

Седиментационные, диффузионные, вискозиметрические и динамооптические измерения проводили по методикам, описанным ранее и аналогичным использован-

Таблица 1

Характеристики нефракционированных образцов ПФС, ПХФС и ПДХФС в бензоле

Полимер	$[\eta]$, м ³ /кг	Cl, %	M_0 , кг/кмоль	$\bar{v} \cdot 10^3$, м ³ /кг	$\frac{dn}{dc} \cdot 10^3$, м ³ /кг	$M_{SD} \cdot 10^{-3}$, кг/кмоль	P
ПФС	0,194	0,0	258	0,804	0,073	358	1390
ПХФС	0,197	18,0	327	0,629	0,070	454	1390
ПДХФС	0,100	36,3	396	0,590	0,067	313	790

Таблица 2

Характеристические вязкости, коэффициенты диффузии и седиментации, ММ и величины гидродинамических параметров A_0 для фракций ПХФС в бензоле

Фракция, №	$[\eta]$, м ³ /кг	$D_0 \cdot 10^{11}$, м ² /с	s_0 , ед. Сvedberga	γ	$M_{SD} \cdot 10^{-3}$, кг/кмоль	$A_0 \cdot 10^{17}$, Дж/К
1	0,540	0,48	37,2	0,87	4230	2,74
2	0,300	0,83	25,4	1,07	1670	2,85
3	0,265	0,90	21,3	—	1270	2,66
4	0,220	1,33	17,8	1,01	764	3,08
5	0,160	1,62	15,6	—	500	3,07
6	0,144	1,52	15,7	—	558	2,84
7	0,110	2,23	13,9	—	340	3,23
8	0,100	1,90	13,0	—	370	2,74
9	0,105	2,32	12,7	1,65	332	3,28
10	0,090	2,60	12,7	—	265	3,24
11	0,081	2,70	10,8	—	218	3,04
12	0,070	2,80	11,1	—	215	2,99
13	0,060	2,90	11,0	—	207	2,99
14	0,055	3,50	10,8	—	168	3,18
15	0,056	3,70	9,7	—	143	3,20
16	0,034	4,10	9,9	—	132	2,93
17	0,032	4,80	10,3	—	117	3,23
18	0,026	5,00	9,7	4,30	106	3,04
19	0,026	6,50	8,9	—	88	3,14
20	0,011	11,40	7,0	—	34	3,54

ным при исследовании ПФС и ПДХФС [6, 9, 10]. Измерения ДЛП и $[\eta]$ проводили в бензоле при 294 К, седиментационно-диффузионные исследования — при 297 К.

Зависимость коэффициента поступательной диффузии D от концентрации c в интервале 0,5–3,2 кг/м³ для фракции со средней молекулярной массой $M_{SD}=4,23 \cdot 10^6$ отсутствует: $D=(0,54 \pm 0,02) \cdot 10^{-11}$ м²/с⁻¹. Поэтому величины D , полученные при $c=0,7$ кг/м³, практически совпадают со значениями D_0 , полученными экстраполяцией к $c \rightarrow 0$.

Для пяти фракций ПХФС изучены зависимости коэффициентов седиментации s от концентрации. Значения параметра γ в уравнении $s^{-1}=s_0^{-1}(1+\gamma[\eta]c)$ для этих фракций приведены в табл. 2. Величины s_0 для всех остальных фракций получены из измерений s при одной концентрации с использованием полученной зависимости γ от $[\eta]$.

ММ рассчитаны по данным измерений D_0 и s_0 по формуле Сведберга

$$M_{SD} = \frac{s_0}{D_0} \frac{RT}{(1-\bar{v}\rho)},$$

где ρ — плотность растворителя.

Результаты исследований гидродинамических свойств фракций лестничного ПХФС приведены в табл. 2.

ДЛП Δn фракций ПФС, ПХФС и ПДХФС в бензоле, отрицательное по знаку,

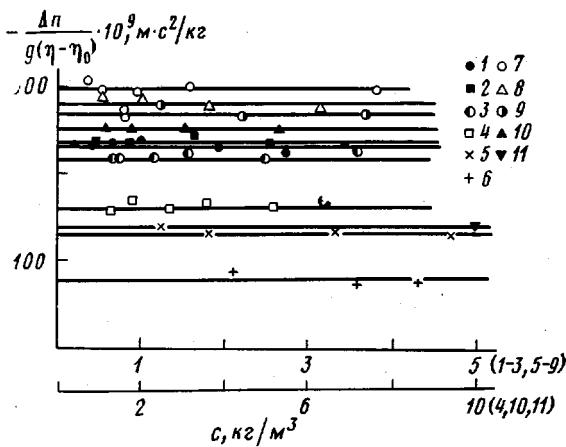


Рис. 1. Зависимость $\frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)} \cdot 10^9 \text{ м} \cdot \text{с}^2/\text{кг}$ от концентрации c для фракций ПФС и ПХФС в бензоле. Фракция ПФС: 1 (1), 2 (2), 4 (3), 7 (4), 10 (5), 14 (6); фракции ПХФС: 1 (7), 2 (8), 4 (9), 5 (10), 11 (11)

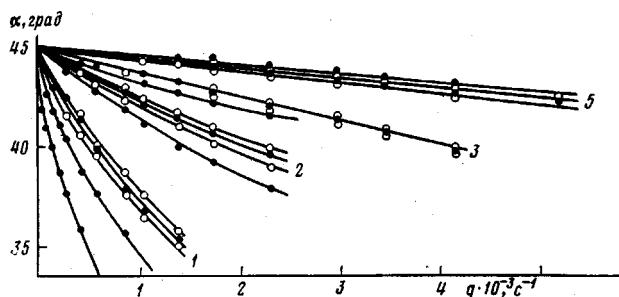


Рис. 2. Изменение угла ориентации α с градиентом скорости для фракций ПХФС в бензоле. Здесь и на рис. 3 цифры у кривых соответствуют номерам фракций в таблице 3

было пропорционально градиенту скорости g в интервале $50-1000 \text{ с}^{-1}$, который использовали при измерении Δn . При измерении угла ориентации α для фракций ПХФС использовали интервал $g=100-5000 \text{ с}^{-1}$.

На рис. 1 представлены величины $\Delta n / [g(\eta - \eta_0)]$ в зависимости от концентрации растворов c для некоторых фракций ПФС и ПХФС. Величины приведенного двойного лучепреломления $\frac{[\eta]}{[\eta]} = \lim_{g \rightarrow 0, c \rightarrow 0} \frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)}$ получены из отрезков ординат, отсекаемых прямыми $\frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)} = f(c)$ при экстраполяции на бесконечное раз-

бавление.

Углы ориентации α измерены для шести высокомолекулярных фракций ПХФС (рис. 2). По начальным участкам кривых $\alpha=\alpha(g)$ определены начальные наклоны $\left(\frac{\alpha}{g}\right)_{g \rightarrow 0} = \frac{45-\alpha}{g}$. Последующей экстраполяцией $\left(\frac{\alpha}{g}\right)_{g \rightarrow 0} = f(c)$ к $c \rightarrow 0$ (рис. 3) получены величины характеристических углов ориентации $[\chi/g]$. Величины $[\eta]/[\eta]$ ($\text{м} \cdot \text{с}^2/\text{кг}$) и $[\chi/g]$ для фракций ПФС, ПХФС и ПДХФС приведены в табл. 3. Молекулярные веса фракций ПФС и ПДХФС взяты из работ [9] и [10].

Гидродинамические свойства. Величины гидродинамической постоянной A_0 , рассчитанные для отдельных фракций ПХФС по данным измерений $[\eta]$, D и M , не обнаруживают тенденции к изменению с молекулярной массой: среднее по фракциям значение $A_0=3,05 \cdot 10^{-17} \text{ Дж}/\text{К}$. Полученное A_0 лежит в интервале значений, найденных ранее для лестничных полисилоксанов с различным строением боковых групп [7, 8, 10, 11].

Построение традиционных зависимостей $\lg[\eta]$, $\lg s_0$ и $\lg D$ от $\lg M$ привело к уравнениям вида

$$[\eta] = K_\eta M^a \quad (1)$$

$$D = K_D M^{-b} \quad (2)$$

$$s_0 = K_s M^{1-b} \quad (3)$$

Значения a , b , K_η и $K_D = \frac{RT}{1-\bar{v}\rho} K_s$ в соответствующих интервалах $M_{s,D}$

приведены в табл. 4. В этой же таблице для сравнения приведены данные для ПФС [10] и ПДХФС [6, 9]. Обращают на себя внимание повышенные значения показателей степени a и b . Ранее было показано практическое отсутствие эффектов исключенного объема в молекулах лестничных полисилоксанов с различными боковыми группами даже в термоди-

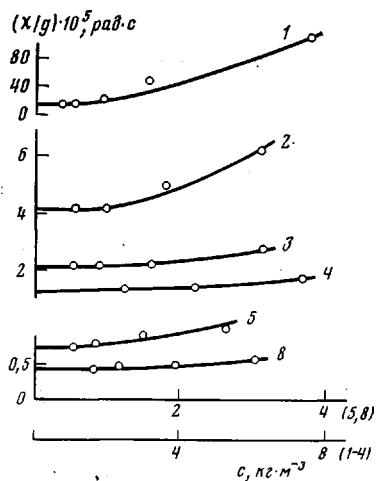


Рис. 3. Зависимость начальных наклонов $(\chi/g)_{g=0}$ углов ориентации от концентрации c для фракций ПХФС в бензоле

намически хороших растворителях [2, 11]. Поэтому как значения a и b , так и характер их изменения с увеличением ММ указывают на частичное протекание цепей. В связи с этим интерпретацию гидродинамических экспериментальных данных для изученных полимеров следует вести на основе теорий поступательного трения и характеристической вязкости червеобразной модели макромолекул без объемных эффектов [12]. На рис. 4 для ПФС, ПХФС и ПДХФС представлены зависимости

$$DL/RT \text{ от } L^{\eta_0} \left(L = \frac{M}{M_0} \lambda - \text{контурная длина} \right)$$

молекул, M_0 и λ — соответственно масса и длина мономерного звена). Зависимости прямолинейны в соответствии с уравнением

$$\frac{DL}{RT} = \frac{L^{\eta_0}}{P_0 \eta_0 N_A A^{\eta_0}} + \frac{1}{3\pi \eta_0 N_A} \ln \frac{A}{d} - 1,056 \quad (4)$$

Наклон графика зависимости $DL/RT = f(L^{\eta_0})$ характеризует величину равновесной жесткости молекулы, а отсекаемый от оси ординат отрезок —

Таблица 3

Динамооптические характеристики фракций ПФС, ПХФС и ПДХФС в бензоле

Фракция, №	$M_{s,D} \cdot 10^{-3}$, [8], кг/моль	$-\frac{[\eta]}{10^4}$	Фракция, №	$M_{s,D} \cdot 10^{-3}$, кг/моль	$-\frac{[\eta]}{10^4}$	$-\frac{\chi}{g} \cdot 10^4$, рад/с	G	Фракция, №	$M_{s,D} \cdot 10^{-3}$, [7], кг/моль	$-\frac{[\eta]}{10^4}$
ПФС			ПХФС				ПДХФС			
1	753	236	1	4230	300	1,30	0,21	1	2160	310
2	670	238	2	1670	284	0,42	0,31	2	590	300
3	610	225	3	1270	270	0,22	0,26	4	370	310
4	430	220	4	764	272	0,13	0,32	5	350	300
5	260	196	6	558	254	0,08	0,34		313 *	290
7	230	163	9	332	239	0,04	0,46			
8	168	162	15	143	200	—	—			
10	98	133	20	34	140	—	—			
14	46	80		454 *	265	—	—			
16	26	55								
	358 *	211								

* Нефракционированный образец.

тидродинамический поперечник молекулярной цепи d . Наклоны прямых на рис. 4 практически совпадают. Соответствующие наклонам величины статистических сегментов Куна (при $P_0=5,11$ [13]) представлены в табл. 5. Среднее значение $A=(280\pm20)\cdot10^{-10}$ м для всех трех полимеров. Это позволяет сделать вывод, что хлорирование боковых фенильных групп практически не приводит к изменению равновесной жесткости основной цепи лестничного полимера.

Гидродинамические поперечники молекул, приведенные в табл. 5, найдены из отрезков, отсекаемых экспериментальными прямыми рис. 4 в соответствии с уравнением (4).

Таблица 4

Параметры a , b , K_η , K_D в уравнениях (1)–(3) для ПФС, ПХФС, ПДХФС в бензole

Полимер	K_η	K_D	a	b	Интервал $M_a D \cdot 10^{-8}$, кг/кмоль
ПФС	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$1,95 \cdot 10^{-7}$	1,1	0,72	26–753
ПХФС	$3,16 \cdot 10^{-8}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	1,2	0,74	34–355
ПДХФС	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-8}$	0,71	0,58	355–4230
	$1,35 \cdot 10^{-7}$	$1,26 \cdot 10^{-7}$	1,05	0,68	42–540

Если моделировать мономерное звено цилиндрическим отрезком цепи длиной λ и принять плотность этого цилиндрического тела равной $\bar{\rho}^{-1}$, то нетрудно видеть, что

$$d = \sqrt{\frac{4\bar{\rho} M_0}{\pi \lambda N_A}}, \quad (5)$$

где M_0 – ММ мономерного звена. Величины d , вычисленные по этой формуле по экспериментальным значениям $\bar{\rho}$ и M_0 (с учетом содержания хлора) также приведены в табл. 5. Найденные по соотношениям (4) и (5) величины d (табл. 5) коррелируют между собой и находятся в разумном согласии со строением молекул изученных лестничных полисилоксанов и с данными рентгеноструктурного анализа [8].

В работе [10] для характеристики конформационных свойств макромолекул по данным измерений характеристической вязкости предложено построение зависимости $(M^2/[\eta])^{1/2}$ от M^2 . На рис. 5 представлены зависимости $M_L^{-1}(M^2/[\eta])^{1/2}$ от $L^{1/2}$ для изученных лестничных полисилоксанов. В соответствии с теорией экспериментальные точки достаточно хорошо группируются около прямых линий. По наклонам прямых могут быть определены величины A при известном предельном значении коэффициента Флори Φ_0 в соответствии с соотношением

$$\partial [M_L^{-1}(M^2/[\eta])^{1/2}] / \partial (L^{1/2}) = \Phi_0^{-1/2} A^{-1/2} \quad (6)$$

Согласие величин A , полученных из данных измерений поступательного трения (при $P_0=5,11$), и вискозиметрии возможно при значениях величин Φ_0 , приведенных в табл. 5. Обращает на себя внимание то, что величины Φ_0 оказались заметно меньше предельного теоретического значения $\Phi_0=2,87 \cdot 10^{23}$ [12]. Если учесть, что при расчете A , по данным измерений поступательной диффузии, используется теоретическое значение гидродинамической постоянной поступательного трения $P_0=5,11$ [13], то расхождение значений Φ_0 с предельным теоретическим значением $2,87 \cdot 10^{23}$ [12] иллюстрирует взаимную неадекватность теорий поступательного трения [13] и вязкости [12] растворов червеобразных цепей.

Углы ориентации. Теории работ [14–17] дают следующее соотношение между величинами характеристического угла ориентации $[\chi/g]$ моле-

кулярной массой M , $[\eta]$ и η_0 :

$$[\chi/g] = G \frac{M[\eta]\eta_0}{RT} \quad (7)$$

Теоретическое значение коэффициента G зависит от модели, с помощью которой авторы описывают поведение частицы в гидродинамическом поле. Для кинетически жестких червеобразных макромолекул изменение кон-

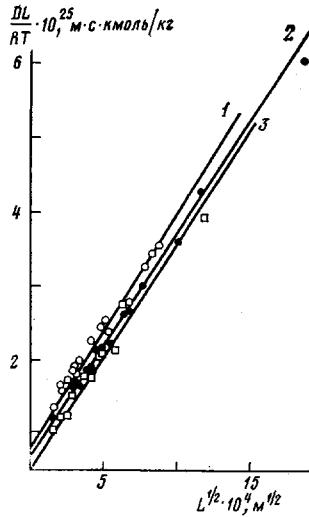


Рис. 4. Зависимость DL/RT от $L^{1/2}$ для ПФС (1), ПХФС (2) и ПДХФС (3) в бензоле

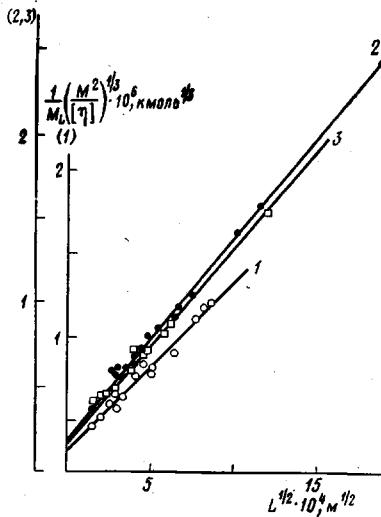


Рис. 5. Зависимость $M_L^{-1}(M^2/[\eta])^{1/2}$ от $L^{1/2}$ для ПФС (1), ПХФС (2) и ПДХФС (3) в бензоле

формации от прямого стержня до конформации гауссова клубка сопровождается изменением величины G не более чем на 20–30% [16–18]. Применение кинетически гибкой модели для описания динамооптических свойств цепных молекул в широком диапазоне их конформаций [16] приводит к более резкой зависимости G от длины цепи, представленной на рис. 6. При изменении $N=L/A$ (N – число сегментов, составляющих цепь) от 0 до ∞ коэффициент G уменьшается от 0,5 (прямой стержень) до 0,1 (непротекаемый гауссов клубок).

По имеющимся экспериментальным данным $M_{s,D}$, $[\eta]$ и $[\chi/g]$ (табл. 3) для фракций ПХФС были вычислены величины G . Видно, что значения G изменяются вдвое (от 0,21 до 0,46) при уменьшении ММ от $4,2 \cdot 10^6$ до $0,3 \cdot 10^6$. Такое значительное изменение G соответствует лишь теории [16], учитывающей кинетическую гибкость цепей. Сравнение теоретической кривой $G(N)$ и экспериментально полученных значений G показывает, что и теоретическая и экспериментальная зависимости качественно имеют общий характер. Таким образом, у макромолекул ПХФС, имеющих значительную равновесную жесткость, в явлении ДЛП в растворе проявляются

Таблица 5

Длина сегмента Куна A и диаметр цепи d по седиментационно-диффузионным данным для ПФС, ПХФС и ПДХФС в бензоле

Полимер	$A \cdot 10^{10}$, м	$d \cdot 10^{10}$, м		$\Phi_0 \cdot 10^{-23}$, моль $^{-1}$
		по уравнению (4)	по уравнению (5)	
ПФС	270 ± 20	7 ± 3	13	1,94
ПХФС	290 ± 20	11 ± 3	13	1,0
ПДХФС	280 ± 20	15 ± 4	14	1,0

свойства, характерные для кинетически гибких цепных макромолекул. То обстоятельство, что экспериментальные значения G при этом лежат несколько выше теоретической кривой 1 рис. 6 обусловлено, вероятнее всего, полидисперсностью фракций [9, 19, 20].

Оптические свойства. На рис. 7 показано изменение величины $[n]/[\eta]$ в широком интервале молекулярных масс для ПФС и ПХФС, а также для четырех высокомолекулярных фракций ПДХФС. Для ПФС и ПХФС экспериментальные кривые 1 и 2 имеют вид, характерный для полимеров с повышенной равновесной жесткостью: несмотря на достаточно большие

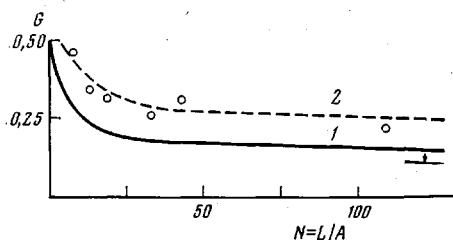


Рис. 6

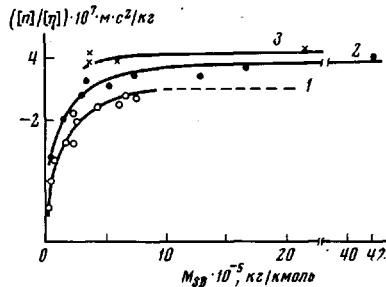


Рис. 7

Рис. 6. Теоретическая [16] (1) и экспериментальная (2) зависимости коэффициента G от числа сегментов в цепи $N=L/A$ для фракций ПХФС в бензоле. Прямая, параллельная оси абсцисс (указана стрелкой), соответствует предельному значению $G=0,11$ при $N \rightarrow \infty$ [16]

Рис. 7. Зависимость величины двойного лучепреломления $[n]/[\eta]$ от молекулярной массы $M_{s,D}$ для ПФС (1), ПХФС (2) и ПДХФС (3) в бензоле

значения ММ (сотни тысяч), двойное лучепреломление в области $M < 5 \cdot 10^5$ начинает уменьшаться по абсолютной величине с уменьшением молекулярной массы. В области больших ММ величина $[n]/[\eta]$ остается неизменной. Абсолютная величина предельного двойного лучепреломления $([n]/[\eta])_\infty$ для ПДХФС несколько больше, чем для ПХФС, а для ПХФС несколько больше, чем для ПФС (табл. 6).

Величина $([n]/[\eta])_\infty$ пропорциональна анизотропии сегмента Куна ($\alpha_1 - \alpha_2$) [21]

$$([n]/[\eta])_\infty = \frac{4\pi(n_k^2 + 2)^2}{45kTn_k} (\alpha_1 - \alpha_2),$$

где n_k — показатель преломления растворителя, k — константа Больцмана, T — температура, К. В табл. 6 приведены вычисленные по этой формуле значения $\alpha_1 - \alpha_2$, а также величины анизотропии мономерного звена $\Delta a = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{S}$. Здесь S — число мономерных звеньев в сегменте Куна, равное A/λ . Из этих данных следует, что при переходе от ПФС к ПДХФС анизотропия мономерного звена изменяется всего на 20 %.

На рис. 8 точками представлены экспериментальные данные $\frac{[n]/[\eta]}{([n]/[\eta])_\infty}$ по ДЛП для ПФС и ПХФС в бензоле в зависимости от при-

Таблица 6

Оптические характеристики ПФС, ПХФС и ПДХФС
в бензоле по данным ДЛП

Полимер	$-\left(\frac{[n]}{[\eta]}\right)_\infty \cdot 10^4$	$-(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{31}, \text{ м}^3$	$-(\alpha_{ } - \alpha_{\perp}) \cdot 10^{41}, \text{ м}^5$
ПФС	250	3100	27,6
ПХФС	290	3500	31,3
ПДХФС	310	3740	33,4

веденной длины цепи $x=2L/A$. Сплошная кривая соответствует теории ДЛП, которая учитывает кинетическую гибкость цепей [16]. Для ПХФС точки хорошо согласуются с теоретической кривой для всех имеющихся x . Для ПФС при $x>15$ точки также соответствуют теоретической кривой, но для $x<15$ точки резко отклоняются вниз относительно кривой. Подобные результаты получены и для ПДХФС [9]. В теоретическую зависимость [16] можно ввести поправку, учитывающую конечность диаметра d молекулярной цепи, как это сделано в работе [9]. На рис. 8 теоретическая кривая [16] представлена с поправкой на конечную толщину макромолекулы [22] при $A/d=2$ (штриховая линия). Однако необходимое для

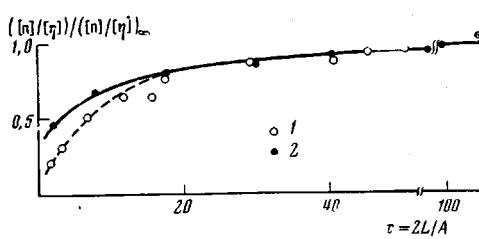


Рис. 8. Зависимость относительной величины $\left(\frac{n}{\eta}\right) / \left(\frac{n}{\eta}\right)_\infty$ от при-

веденной длины цепи $x=2L/A$. Сплошная и штриховая линии – теоретические кривые, рассчитанные без поправки [16] и с учетом конечной толщины [22] цепи соответственно. Точки – экспериментальные данные для ПФС (1) и ПХФС (2)

полного количественного совпадения экспериментальных точек с теоретической кривой допущение о том, что $A/d=2$ является неразумным для исследованных здесь полимеров. Одной из причин несоответствия экспериментальных точек и теоретической кривой [16] может быть полидисперсность фракций.

Литература

1. Tsvetkov V. N., Andrianov K. A., Vinogradov E. L., Shtennikova I. N., Yakushkina S. E., Pachomov V. I. J. Polymer Sci. C, 1968, v. 23, p. 385.
2. Цветков В. Н., Андрианов К. А., Штеникова И. Н., Охрименко Г. И., Андреева Л. Н., Фомин Г. А., Пахомов В. И. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 3, с. 547.
3. Цветков В. Н., Андрианов К. А., Охрименко Г. И., Штеникова И. Н., Фомин Г. А., Витовская М. Г., Пахомов В. И., Йрош А. А., Андреев Д. Н. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 8, с. 1892.
4. Tsvetkov V. N., Andrianov K. A., Okhrimenko G. I., Vitovskaya M. G. Europ. Polymer J., 1971, v. 7, p. 1215.
5. Tsvetkov V. N. Makromolek. Chem., 1972, B. 160, S. 1.
6. Витовская М. Г., Лавренко П. Н., Горбунов А. А., Бушин С. В., Макарова Н. Н., Андрианов К. А., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 8, с. 593.
7. Андрианов К. А., Бушин С. В., Витовская М. Г., Емельянов В. Н., Лавренко П. Н., Макарова Н. Н., Музрафов А. М., Николаев В. Я., Колбина Г. Ф., Штеникова И. Н., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 3, с. 469.
8. Андрианов К. А., Витовская М. Г., Бушин С. В., Емельянов В. Н., Музрафов А. М., Цванкин Д. Я., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 6, с. 1277.
9. Андреева Л. Н., Лавренко П. Н., Беляева Е. В., Бойков А. А., Музрафов А. М., Емельянов В. Н., Андрианов К. А., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 2, с. 362.
10. Бушин С. В., Цветков В. Н., Лысенко Е. Б., Емельянов В. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 11, с. 2494.
11. Цветков В. Н., Андрианов К. А., Витовская М. Г., Макарова Н. Н., Захарова Э. Н., Бушин С. В., Лавренко П. Н. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 2, с. 369.
12. Yamakawa H., Fujii M. Macromolecules, 1976, v. 7, № 1, p. 128.
13. Yamakawa H., Fujii M. Macromolecules, 1973, v. 6, № 3, p. 407.
14. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, гл. 2.
15. Zimm B. H. Chem. Phys., 1956, v. 24, № 2, p. 269.
16. Noda I., Hearst J. E. J. Chem. Phys., 1971, v. 54, № 6, p. 2342.
17. Chaffey Ch. E. J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1966, v. 63, № 10, p. 1379.
18. Цветков В. Н. Докл. АН СССР, 1978, т. 239, № 1, с. 80.
19. Peterlin A. J. Chem. Phys., 1963, v. 39, № 1, p. 224.
20. Daum U. J. Polymer Sci. A-2, 1968, v. 6, p. 141.
21. Kuhn W., Kuhn H. Helv. chim. acta, 1943, v. 26, p. 1394.
22. Цветков В. Н. Докл. АН СССР, 1970, т. 192, № 2, с. 380.

**CONFORMATIONAL AND OPTICAL PROPERTIES OF MOLECULES
OF LADDER-TYPE POLYPHENYLSILOXANE AND ITS CHLORINATED
DERIVATIVES**

*Andreeva L. N., Bushin S. V., Mashoshin A. I., Lysenko Ye. B.,
Smirnov K. P., Yemel'yanov V. N., Tsvetkov V. N.*

Summary

The hydrodynamic and optical properties of ladder-type polysiloxanes: polyphenylsiloxane (PPS), polychlorophenylsiloxane (PCPS), polydichlorophenylsiloxane (PDCPS) have been comparatively studied by sedimentation, translational diffusion, viscometry and flow birefringence methods. It was shown from the experimental data about the translational friction that the chlorination of side phenyl groups did not affect the equilibrium rigidity of the main chain of ladder polymer: for all three polymers — PPS, PCPS, PDCPS — the length of the statistical Kuhn segment was the same $A = (280 \pm 20) \cdot 10^{-10}$ m. The study of orientation angles showed that in spite of the significant equilibrium rigidity in flow birefringence phenomenon the macromolecules of ladder polymers in solution had properties typical for kinetically flexible chain molecules. It follows from dynamooptical studies that the transition from PPS to PDCPS is accompanied by the change of optical anisotropy of the monomer unit from $-27.6 \cdot 10^{-31}$ m³ to $-33.4 \cdot 10^{-31}$ m³, i. e. only 20% change.