

УДК 541.64 : 539.199 : 547.4'128

## МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ДВИЖЕНИЯ В ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНАХ

*Литвинов В. М., Лаврухин Б. Д., Жданов А. А.*

Обсуждены результаты измерений времен ядерной магнитной релаксации  $T_1$  и  $T_2$  в полиметилсилоxане, полиметилфенилсилоxане и полиметилтрифторметилсилоxане. На основании анализа полученных данных и результатов диэлектрических релаксационных измерений других авторов определены температурные зависимости частот движений полимерной цепи и обрамляющих ее групп. Проведено сопоставление подвижности звеньев цепи в полиорганосилоxснах с различными боковыми заместителями.

Интерес к исследованию молекулярной динамики в полимерах обусловлен тем, что многие практические важные свойства полимеров являются следствием движения полимерной цепи и боковых групп. Кремний-органические полимеры, в том числе полиметилфенилсилоxсан (**ПМФС**) и полиметил-3,3,3-трифторметилсилоxсан (**ПМ(ТФП)С**), находят достаточно широкое применение. В то же время молекулярная динамика в указанных полимерах изучена не достаточно подробно. Ее исследовали методами диэлектрической релаксации [1–3] и ЯМР [4, 5]. Однако совокупность полученных результатов не была рассмотрена с единой точки зрения с целью получения количественных данных по частотам движений цепи и боковых групп. Кроме того, отсутствуют сведения о молекулярных движениях в полиметилсилоxсане (**ПМС**).

В настоящей работе на основании измерений времен ядерной магнитной релаксации **ПМС**, **ПМФС** и **ПМ(ТФП)С** и анализа литературных данных [1–5] определена молекулярная динамика в указанных полимерах в широком диапазоне температур. Проведено сопоставление подвижности звеньев цепи в полиорганосилоxснах с различными боковыми заместителями.

Исследованные полимеры получены по описанным методикам [6–8] и очищены переосаждением<sup>1</sup>. Молекулярная масса **ПМС** –  $M_{\text{гпл}} = 6,8 \cdot 10^4$  ( $M_w/M_n = 1,34$ ), **ПМФС** –  $M_n = 1 \cdot 10^6$ , **ПМ(ТФП)С** –  $M_n = 3,4 \cdot 10^5$ . Измерения времен релаксации выполнены на многоимпульсном ЯМР-спектрометре SXP «BRUKER» при резонансной частоте протонов 88 МГц. Подготовка образцов к измерениям, методики и анализ данных описаны в работе [9].

**Полиметилфенилсилоxсан** –  $\left[ -\frac{\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{Si} - \text{O} - \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}}{n} \right]$ . Результаты измерений врем-

мен продольной  $T_1$  и поперечной  $T_2$  релаксации **ПМФС** приведены на рис. 1 и 2. На температурной зависимости  $T_1$  наблюдаются два минимума: один – при 102, другой – при 338 К. Скорость поперечной релаксации  $1/T_2$  изменяется в зависимости от температуры следующим образом. В интервале температур 100–200 К происходит постепенное уменьшение  $1/T_2$ <sup>2</sup> ( $T_2$  увеличивается от 19,5 мкс при 97 К до ~24 мкс при ~200 К). В области 264 К скорость поперечной релаксации резко уменьшается до значений, близких к нулю. Рассмотрим, какими движениями вызваны перечисленные особенности температурных зависимостей времен релаксации.

<sup>1</sup> Авторы благодарят В. М. Копылова за синтез **ПМС** и В. А. Темниковского за синтез **ПМФС**.

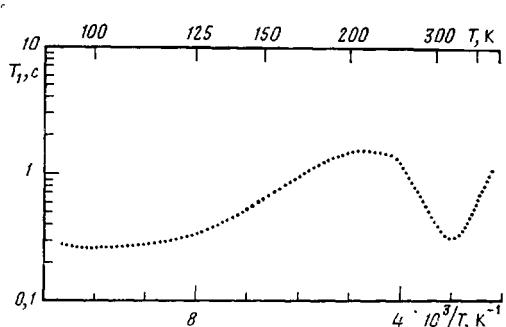


Рис. 1

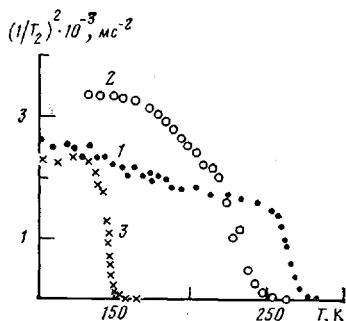
Рис. 1. Температурная зависимость  $T_1$  ПМФС.

Рис. 2

Рис. 2. Температурные зависимости квадрата скорости поперечной релаксации ПМФС (1), ПМ(ТФП)С (2) и ПМС (3).

В ПМФС можно выделить три основных вида движений: вращение  $\text{CH}_3$ -групп вокруг Si—C-связи, движения фенильных групп и полимерной цепи. Такое рассмотрение молекулярных движений в полимерах можно считать несколько упрощенным, так как движения объемных заместителей (например, фенильных и трифторметильных групп), по-видимому, нельзя рассматривать в отрыве от движений звеньев полимерной цепи небольшой амплитуды ( $\beta$ -релаксационный процесс). Однако имеющиеся экспериментальные данные не позволяют детализировать особенности молекулярной динамики в изученных полимерах. Поэтому при отнесении релаксационных переходов будем, не определяя механизм движений, говорить о том, движениями каких фрагментов главным образом вызваны эти переходы.

Вращение метильных групп вокруг Si—C-связи вызывает минимум на температурной зависимости  $T_1$  при  $\sim 100$  К. При температуре минимума наиболее вероятная частота корреляции  $v_c$   $C_3$ -вращения, определяемая соотношением

$$\omega_0 \tau_c \approx 0,62 [10] \quad (1)$$

( $\omega_0$  — круговая частота резонанса,  $v_c = 1/2\pi\tau_c$ ), равна  $1,4 \cdot 10^8$  Гц. Время продольной релаксации при температуре минимума  $T_{1\min} = 0,27$  с. В области этого минимума продольная релаксация обусловлена главным образом движениями протонов метильных групп. Протоны фенильных групп релаксируют по механизму спиновой диффузии [10]. Значение  $T_1$ , связанное с релаксацией метильных групп, в данном случае  $T_{1\min}^{\text{CH}_3} = (3/8) \cdot T_{1\min} = 0,101$  с. Это близко к  $T_{1\min}$  для ПДМС — 0,092 с [9], т. е., как и в ПДМС, вращение метильных групп в ПМФС характеризуется широким спектром времен корреляции.

Движения фенильных групп вызывают постепенное уменьшение скорости поперечной релаксации в области 100–200 К. При температуре половинного уменьшения  $1/T_2^2 = 155$  К наиболее вероятная частота корреляции движений составляет  $\sim 4,5 \cdot 10^8$  Гц и определяется соотношением

$$v_c = 1/2\pi T_{2LT} [10], \quad (2)$$

где  $1/T_{2LT}^2 = 1/T_{2LT}^2 - 1/T_{2hT}^2$ ;  $T_{2LT}$  и  $T_{2hT}$  — значения  $T_2$  на низко- и высокотемпературном плато зависимости.

На температурной зависимости  $T_1$  движениям фенильных групп должен отвечать минимум со значением  $T_1$  в минимуме  $\sim 0,4$  с. Оценка значения  $T_1$  в минимуме  $T_{1\min}$  проведена по уравнению

$$T_{1\min} = v_p / 1,9 \cdot \Delta M_2, \quad (3)$$

где  $v_p$  — частота резонанса протонов, Гц. Изменение второго момента формы линии ЯМР при размораживании движений фенильных групп

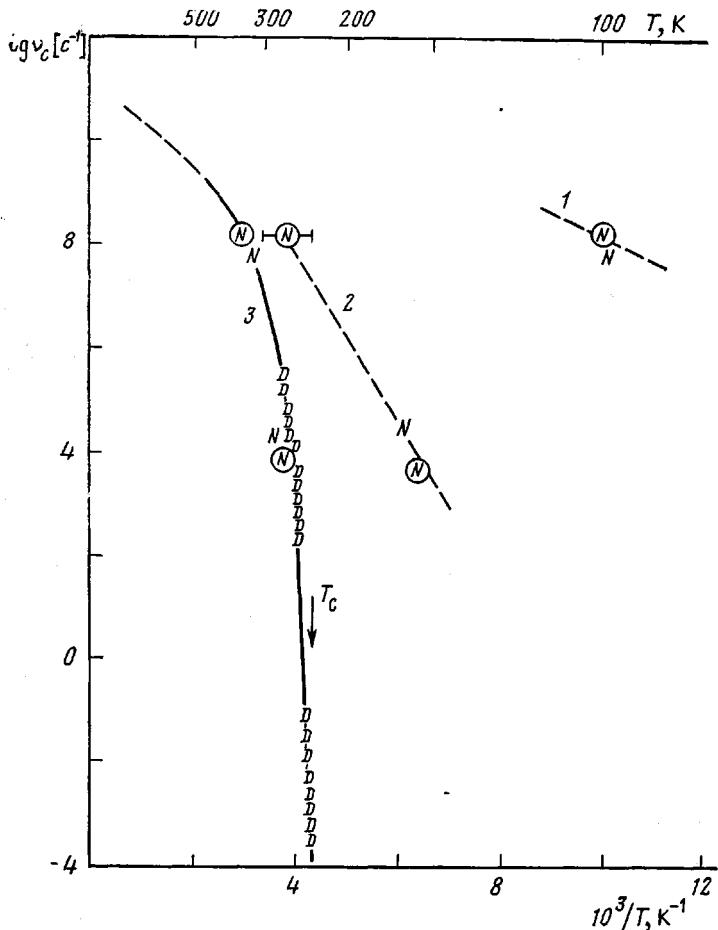


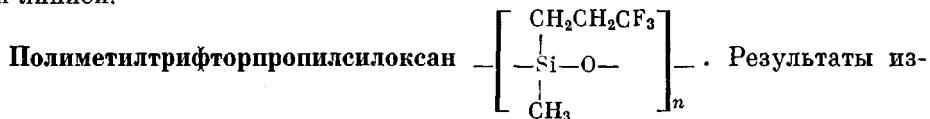
Рис. 3. Температурные зависимости частот молекулярных движений в ПМФС: 1 —  $C_3$ -вращение метильных групп, 2 — движения фенильных групп, 3 — сегментальные движения. Здесь и на рис. 5 данные настоящей работы обведены кружками

( $\Delta M_2$ ) в нашем случае составляет  $\sim 2$  Гс<sup>2</sup>. К сожалению, положение этого минимума с достаточной точностью определить нельзя ( $230 < T_{\min} < 300$  К), так как он маскируется в области перегиба на температурной зависимости  $T_1$ : при более низких температурах продольная релаксация определяется вращением метильных групп, при более высоких — сегментальными движениями.

Движениям полимерной цепи отвечает минимум  $T_1$  при 339 К и резкое уменьшение  $1/T_1^2$  в области 263 К (рис. 1 и 2). Наиболее вероятные частоты движений цепи при этих температурах равны соответственно  $1,4 \cdot 10^8$  и  $6,5 \cdot 10^8$  с<sup>-1</sup> (см. соотношения (1) и (2)).

Найденные нами частоты молекулярных движений в ПМФС наряду с данными, полученными другими авторами методом ЯМР [4, 5] и диэлектрическим методом [1, 2], представлены на рис. 3. Для приведения в соответствие результатов диэлектрических измерений с данными метода ЯМР использовано соотношение  $v_c^{\text{ЯМР}} = 3v_c^D$  [11]. Совокупность частот молекулярных движений, найденных разными методами, позволяет детально охарактеризовать молекулярную динамику в ПМФС. Самые низкотемпературные движения в ПМФС —  $C_3$ -вращение метильных групп. Частота этих движений близка к частоте аналогичных движений в ПДМС [9]. При более высоких температурах размораживаются движения фенильных групп. Оценки параметров уравнения Аррениуса, характеризующих эти движения, приведены в табл. 1. Движениям полимерной цепи отвечает линейная зависимость  $\lg v_c$  от обратной температуры ниже  $T_c$  [1] и нели-

нейная — выше  $T_c$ . Для анализа нелинейного участка зависимости было применено уравнение Вильямса — Лэнделла — Ферри. Метод анализа описан в работе [9]. Результаты обработки температурной зависимости частот молекулярных движений в ПМФС сведены в табл. 1. Они позволяют определить частоты движений боковых групп и динамику полимерной цепи ПМФС в области  $10^{-4}$ — $10^8$  Гц. Для нахождения вида температурной зависимости частот сегментальных движений выше  $\sim 10^8$  Гц можно использовать анализ формы температурной зависимости  $T_1$  [9]. Выше  $\sim 350$  К она линейна (рис. 1), и наклон ее дает значение энергии активации  $T_1$ , 16,4 кДж/моль. Принимая во внимание данные работы [9], можно заключить, что температурная зависимость частот сегментальных движений в ПМФС выше  $\sim 350$  К, по-видимому, подчиняется уравнению Аррениуса, а энергия активации сегментальных движений равна  $\sim 22 \pm 4$  кДж/моль. Предполагаемый характер зависимости показан на рис. 3 штриховой линией.



мерений времен релаксации  $T_1$  и  $T_2$  для ПМ(ТФП)С приведены на рис. 2 и 4. На температурной зависимости  $T_1$ ,  $^1\text{H}$  наблюдаются три минимума: в области 100, при  $\sim 174$  и 310 К. Скорость поперечной релаксации изменяется от температуры следующим образом: при  $140 \leq T \leq 210$  К происходит постепенное уменьшение  $1/T_2^2$ ; выше  $\sim 210$  К наблюдается более резкое уменьшение  $1/T_2^2$  до значений, близких к нулю. Проведем отнесение отмеченных особенностей температурных зависимостей  $T_1$  и  $1/T_2^2$  к конкретным видам движений в ПМ(ТФП)С.

В ПМ(ТФП)С можно выделить следующие виды движений:  $C_3$ -вращение  $\text{CH}_3$ - и  $\text{CF}_3$ -групп, реориентации трифтторпропильных (ТФП) групп вокруг осей, образованных связями  $\text{Si}-\text{C}_\alpha$  и  $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ , и движения полимерной цепи. Как в ПДМС и ПМФС, вращению  $\text{CH}_3$ -групп соответствует минимум  $T_1$  в области 100 К и, как и для ПМФС, можно показать, что эти движения характеризуются достаточно широким спектром времен корреляции.  $C_3$ -вращение  $\text{CF}_3$ -групп вызывает минимум на температурной зависимости  $T_1$ ,  $^{19}\text{F}$  при 166 К [5] и приводит к минимуму  $T_1$ ,  $^1\text{H}$  при  $\sim 174$  К (рис. 4). Эффективная продольная релаксация протонов в области 145—235 К обусловлена эффектом кросс-релаксации ядер  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$ . Реориентации ТФП-групп вокруг осей, образованных связями  $\text{Si}-\text{C}_\alpha$  и  $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ , вызывают, по нашему мнению, уменьшение  $1/T_2^2$  при  $140 \leq T \leq 210$  К (рис. 2) и пологий участок на температурной зависимости  $T_1$  при

Таблица 1  
Параметры, характеризующие молекулярные движения в ПМФС

Вид движений	$T$ , К	$\tau_0$ , с	$E$ , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$c_1$	$c_2$ , К
С <sub>3</sub> -вращение $\text{CH}_3$ -групп вокруг $\text{Si}-\text{C}$ -связи	>50	Значения практически совпадают с данными работы [9] для ПДМС	—	—	—
Движение фенильных групп	150—300	$\sim 1,6 \cdot 10^{-15}$	$\sim 31$	—	—
Сегментальные движения	$\leq 237$ $237-350$ $\geq 350$	— $\sim 4 \cdot 10^{-13}$	$\sim 310^*$ — $\sim 20 \pm 4$	— 12,74 —	20,9 —

\* Оценочное значение кажущейся энергии активации.

Примечание.  $\tau_0$  — предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса;  $E$  — энергия активации;  $c_1$  и  $c_2$  — коэффициенты в уравнении Вильямса — Лэнделла — Ферри;  $T_c = 237$  К;  $\lg v_c(T_c) = -2,5$ .

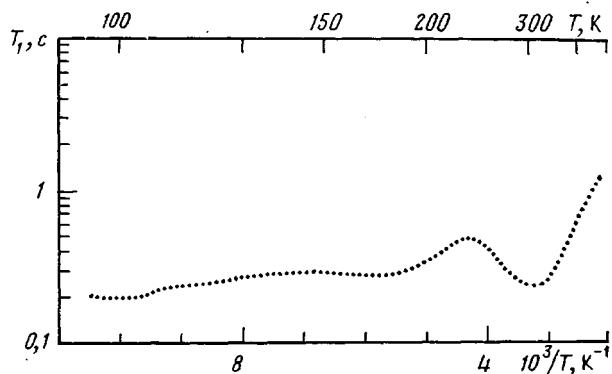
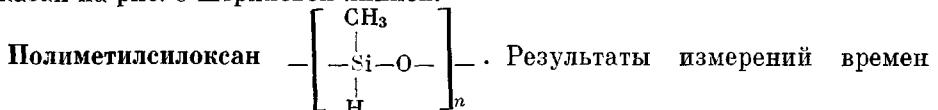


Рис. 4. Температурная зависимость  $T_1$  ПМ(ТФП)С

$240 < T < 280$  К (рис. 4)<sup>2</sup>. Реориентациями ТФП-групп вызван главным образом минимум  $T_1^{^{19}\text{F}}$  при 249 К [5]. (Указанные движения приводят к более эффективной продольной релаксации  $^{19}\text{F}$ , чем при движениях полимерной цепи.) Движениями полимерной цепи обусловлены уменьшение  $1/T_2^2$  выше  $\sim 210$  К (рис. 2) и минимум  $T_1^{\text{H}}$  при 310 К (рис. 4).

Анализ перечисленных данных, аналогичный проведенному выше для ПМФС (уравнения (1), (2)), позволил определить частоты молекулярных движений в ПМ(ТМП)С. Наряду с результатами, полученными методом ЯМР [5] и диэлектрическими релаксационными измерениями [3], они приведены на рис. 5. Как и в других полиорганосилоксанах, содержащих метильные группы, самые низкотемпературные движения — их вращение вокруг связи Si—C. Частоты этих движений во всех изученных полиорганосилоксанах с метильными группами у атома кремния близки. При более высоких температурах размежевывается  $C_3$ -вращение  $\text{CF}_3$ -групп. Параметры уравнения Аррениуса, характеризующие эти движения, получены на основании представленных на рис. 5 данных и приведены в табл. 2. Реориентация ТФП-групп вокруг осей, образованных связями Si—C<sub>α</sub> и C<sub>α</sub>—C<sub>β</sub>, происходит при температурах несколько меньших, чем движения полимерной цепи. Имеющийся экспериментальный материал не позволяет получить достаточно точные данные по частотам этих движений. Температурная зависимость частот сегментальных движений выше  $T_c$  нелинейна, и для ее анализа было применено уравнение Вильямса — Лэнделла — Ферри. Метод анализа описан в работе [9]. Параметры данного уравнения, полученные указанным методом, приведены в табл. 2. Они определяют динамику полимерной цепи в ПМ(ТФП)С в области  $T_c \div (T_c + 100^\circ)$ . Выше  $\sim 360$  К зависимость  $\lg v_c$  сегментальных движений от  $1/T$ , по-видимому, близка к линейной, и предполагаемый ее характер показан на рис. 5 штриховой линией.



релаксации  $T_1$  и  $T_2$  для ПМС приведены на рис. 2 и 6. На температурной зависимости  $T_1$  наблюдаются два глубоких минимума (рис. 6): один — ниже 98 К, другой — при 178 К, а около 136 К можно заметить слабо выраженный минимум  $T_1$ . Измерения поперечной релаксации обнаружили резкое уменьшение  $1/T_2^2$  в области 140—155 К. Отмеченные особенности

<sup>2</sup> Энергия активации  $T_1$  ( $E_{T_1}$ ) в области  $3,5 < 1000/T < 4,2$ , равная 8,0 кДж/моль, меньше, чем  $E_{T_1}$ , равная 16,4 кДж/моль при  $1000/T < 3$ . С учетом уменьшения энергии активации сегментальных движений, наблюдаемой для полимеров при повышении температуры [12], низкотемпературная ветвь зависимости должна быть более крутой, чем высокотемпературная [9]. Принимая во внимание распределения времен корреляции сегментальных движений на форму температурной зависимости  $T_1$  [9], можно заключить, что температурная зависимость частот сегментальных движений выше  $\sim 360$  К подчиняется уравнению Аррениуса, а энергия активации движений цепи равна  $\sim 20 \pm 4$  кДж/моль.

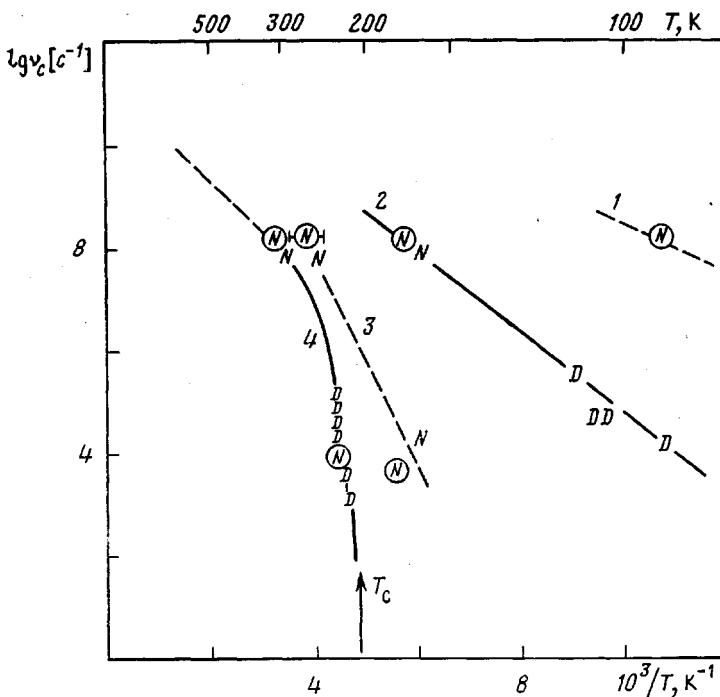


Рис. 5. Температурные зависимости частот молекулярных движений в ПМ(ТФП)С: 1 –  $C_3$ -вращение метильных групп; 2 –  $C_3$ -вращение  $CF_3$ -групп; 3 – реориентации ТФП-групп вокруг осей образованных связями  $Si-C_\alpha$ ,  $C_\alpha-C_\beta$ ; 4 – сегментальные движения

температурных зависимостей  $T_1$  и  $1/T_2^2$  связаны с  $C_3$ -вращением метильных групп (минимум  $T_1$  ниже 98 К) и сегментальными движениями (минимум  $T_1$  при 178 К и уменьшение  $1/T_2^2$  в области 140–155 К). Слабо выраженный минимум  $T_1$  при 136 К можно отнести, как и для ПДМС [9], к движениям цепи небольшой амплитуды ( $\beta$ -релаксационный процесс). Зависимость  $T_1$  ПМС в области низкотемпературного минимума имеет сходный характер с аналогичными зависимостями для ПДМС, ПМФС, что указывает на широкое распределение частот вращения метильных групп в ПМС. Наиболее вероятная частота корреляции движений цепи при температурах минимума  $T_1$  (178 К) и половинного уменьшения  $1/T_2^2$  (147 К) равны соответственно  $1,4 \cdot 10^8$  и  $7,7 \cdot 10^3$  Гц. Эти значения даны на рис. 7 точками. Следует отметить, что температуры, при которых час-

Таблица 2  
Параметры, характеризующие молекулярные движения в ПМ(ТФП)С

Вид движений	$T$ , К	$\tau_0$ , с	$E$ , кДж/моль	$c_1$	$c_2$ , К
$C_3$ -вращение $CH_3$ -групп вокруг $Si-C$ -связи	>50	Значения практически совпадают с данными работы [9] для ПДМС	—	—	—
$C_3$ -вращение $CF_3$ -групп	$\geq 80$	$1,6 \cdot 10^{-14}$	16,1	—	—
Реориентации ТФП-групп вокруг осей $Si-C_\alpha$ , $C_\alpha-C_\beta$	$\sim 160 - \sim 260$	$\sim 1,6 \cdot 10^{-17}$	40,2	—	—
Сегментальные движения	$\sim 200 - \sim 300$ $\geq 300$	$\sim 5 \cdot 10^{-13}$	$\sim 20 \pm 4$	9,22	15,69

Примечание.  $T_c = 205$  К,  $\lg \nu_c(T_c) = 0$ .

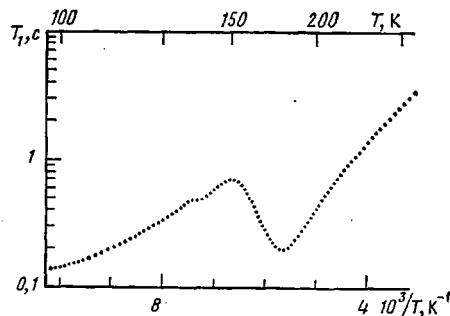


Рис. 6  
Рис. 6. Температурная зависимость  $T_1$  ПМС

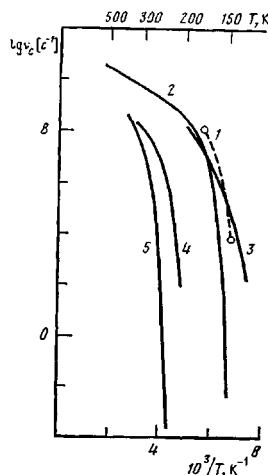


Рис. 7

Рис. 7. Температурные зависимости частот сегментальных движений в полиорганосилоксанах: 1 – ПМС, 2 – ПДМС, 3 – ПДЭС, 4 – ПМ(ТФП)С, 5 – ПМФС

тота движения цепи достигает  $\sim 10^3$  и  $\sim 10^8$  Гц, для ПМС на  $10-15^\circ$  ниже, чем для ПДМС, что указывает на большую подвижность звеньев цепи в ПМС.

Таким образом, анализ температурных зависимостей времен ядерной магнитной релаксации в исследованных полимерах в совокупности с литературными данными [1–5] позволил детально определить молекулярную динамику в этих полимерах. Полученные результаты обобщены на рис. 3, 5 и 7 и в табл. 1 и 2. Представляет интерес сопоставление частот сегментальных движений в полиорганосилоксанах с разными заместителями у атома кремния. На рис. 7 приведены температурные зависимости частот сегментальных движений в ПМС, ПДМС [9], полидизтилсилоксане [13], ПМ(ТФП)С и ПМФС. Можно отметить следующую особенность экспериментальных данных. В соответствии с уравнением Вильямса – Лэнделла – Ферри, по которому был проведен анализ частот сегментальных движений в области  $T_c \div (T_c + 100^\circ)$ , температурные зависимости частот движений цепи обладают следующим свойством. Чем ниже температура стеклования полимера, тем более нелинейна в области  $T_c \div (T_c + 100^\circ)$  зависимость  $\lg v_c$  от  $1/T$ . (Коэффициент  $c_2$  в использованном уравнении, характеризующий нелинейность указанной зависимости, пронормированной по  $\lg v_c$ , равен для ПДМС, ПМ(ТФП)С и ПМФС 9, 15,7 и 20,9 соответственно.) Можно предположить, что различие в энергиях активации сегментальных движений при  $T < T_c$  и  $T > T_c + 100^\circ$  для полимеров с более низкой  $T_c$  выше. Сопоставление представленных на рис. 7 данных позволяет сделать следующее заключение о влиянии заместителей у атома кремния на сегментальную подвижность. В общем случае для полимеров с одинаковым строением основной цепи  $-[-\text{Si}-\text{O}-]_n-$  подвижность звеньев цепи определяется двумя факторами – стерическим (объемом заместителей) и энергией взаимодействия между атомами одной и той же и соседних цепей. Увеличением объема заместителей можно объяснить уменьшение сегментальной подвижности в ряду ПМС, ПДМС, ПМ(ТФП)С, ПМФС. Исключение в данном случае составляет полидизтилсилоксан. Несмотря на больший, чем в ПМС и ПДМС объем заместителей, полидизтилсилоксан ниже  $\sim 170$  К обладает большей сегментальной подвижностью, чем ПДМС, а ниже  $\sim 155$  К – большей, чем ПМС. Среднее значение энергии активации сегментальных движений в диапазоне частот  $\sim 10^3 - \sim 10^8$  Гц для полидизтилсилоксана также меньше, чем для ПМС и ПДМС. Это позволяет предположить, что энергия межмолекулярных взаимодействий в нем меньше, чем в ПМС и ПДМС.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Baird M. E., Sengupta C. R. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 1972, v. 68, № 10, p. 1795.
2. Baird M. E., Sengupta C. R. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 1974, v. 70, № 10, p. 1741.
3. Baird M. E., Sengupta C. R. Polymer, 1974, v. 15, № 9, p. 608.
4. Haberland G. G., Carmichael J. B. J. Polymer Sci. C, 1966, v. 14, p. 291.
5. Barrie J. A., Fredrickson M. J., Sheppard R. Polymer, 1972, v. 13, № 9, p. 431.
6. Андрианов К. А., Темниковский В. А., Хананашвили Л. М., Ляпина Н. А. Докл. АН СССР, 1969, т. 189, № 2, с. 311.
7. Южелевский Ю. А., Кацан Е. Г., Коган Э. В., Клебанский А. П., Никифорова Н. Н. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 4, р. 954.
8. Хананашвили Л. М., Андрианов К. А. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. М.: Химия, 1983, с. 200.
9. Литвинов В. М., Лаврухин Б. Д., Жданов А. А. Высокомолек. соед. А, 1985 т. 27, № 12, с. 2482.
10. McBrierty V. J., Douglass D. C. Polymer Sci. Macromolec. Rev., 1981, v. 16, p. 295.
11. Connor T. M. Trans. Faraday Soc., 1964, v. 60, pt 9, № 501, p. 1574.
12. Лобанов А. М., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5 с. 1045.
13. Литвинов В. М., Лаврухин Б. Д., Папков В. С., Жданов А. А. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 7, с. 1529.

Институт элементоорганических  
соединений им. А. Н. Несмеянова  
АН СССР

Поступила в редакцию  
17.IV.1984

## MOLECULAR MOTIONS IN POLYORGANOSILOXANES

*Litvinov V. M., Lavrukhin B. D., Zhdanov A. A.*

### Summary

The results of measurements of nuclear magnetic relaxation times in polymethylsiloxane, polymethylphenylsiloxane and polymethyltrifluoropropylsiloxane are discussed. From analysis of obtained data and results of dielectrical relaxational measurements of other authors the temperature dependences of frequencies of motions of the polymer chain and bordering groups are determined. The mobility of chain units in polyorganosiloxanes having various side substituents is compared.