

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗВЕТВЛЕННОСТИ БУТАДИЕНОВЫХ КАУЧУКОВ

И. Я. Поддубный, Е. Г. Эренбург

Несмотря на значительный интерес, проявляемый в последние годы к проблеме разработки количественного метода определения разветвленности макромолекул, в настоящее время имеется сравнительно небольшое число работ, в которых достигнуты определенные успехи в этом направлении [1—5].

В связи с тем, что в большинстве случаев количество возникающих при полимеризации разветвленных звеньев цепи, дающих начало образованию длинных боковых ветвей, очень мало по сравнению с общим числом звеньев, обнаружение их химическими или спектроскопическими методами, широко используемыми для определения содержания в цепи боковых групп, в настоящее время практически невозможно.

Вместе с тем наличие в макромолекуле всего лишь нескольких длинных ветвей (одно разветвленное звено на несколько тысяч) приводит к изменению конфигурации цепи в растворе и, как было показано Куном [6], Штокмайером и Зиммом [7] и Цветковым [8], заметному уменьшению размеров молекулярного клубка. Поэтому почти все применявшимся до сих пор методы исследования разветвленности основаны на изучении свойств разбавленных растворов полимеров и зависимости этих свойств от размеров и гидродинамического поведения растворенных макромолекул.

Количественная интерпретация результатов, однако, в большинстве случаев чрезвычайно сложна. Помимо теоретической трудности установления однозначной зависимости изучаемого свойства от размеров молекулярных клубков в растворе, общим для всех применявшихся методов недостатком являлась необходимость сравнения получаемых результатов с соответствующими результатами для линейных полимеров того же химического строения, далеко не всегда доступных.

Наиболее обнадеживающие результаты были получены в последние годы при помощи метода изучения характеристической вязкости растворов. Этот метод наиболее прост экспериментально и позволяет не только непосредственно связать получаемые величины с размерами растворенных макромолекул, но и, по-видимому, избежать необходимости использования линейной модели [2, 3, 4]. Последнее обстоятельство особенно важно при изучении синтетических каучуков.

В настоящей работе метод исследования характеристической вязкости растворов полимеров в «идеальном» растворителе был применен для количественного изучения разветвленности бутадиеновых каучуков в связи с условиями их получения.

1. Теория метода

В соответствии с современной теорией гидродинамических свойств макромолекул [9, 10] характеристическая вязкость раствора полимера может быть представлена уравнением

$$[\eta] = \Phi' \frac{(\bar{r}^2)^{1/2}}{M}, \quad (1)$$

где M — молекулярный вес полимера, \bar{r}^2 — средний квадрат радиуса молекулярного клубка, а Φ' — универсальная константа Флори, во первоначальным представлениям не зависящая от структуры полимера, его молекулярного веса и растворителя в области достаточно высоких молекулярных весов [11, 12].

Для линейных полимеров это уравнение может быть записано в виде

$$[\eta] = KM^{1/2}\alpha^3, \quad (1a)$$

или

$$K = \Phi' \left(\frac{\bar{r}_0^2}{M} \right)^{1/2},$$

α характеризует изменение линейных размеров клубка вследствие объемных эффектов (символ 0 соответствует невозмущенным размерам).

Теория Флори приводит также к следующей зависимости между величиной $[\eta]$ и термодинамическими характеристиками системы полимер — растворитель [12]:

$$\frac{[\eta]^{1/3}}{M^{1/3}} = K^{1/3} + K^{5/3} 2\psi_1 C_M \left(1 - \frac{\theta}{T} \right) \frac{M}{[\eta]}. \quad (2)$$

В этом уравнении C_M — константа для данной системы полимер — растворитель, не зависящая от молекулярного веса; ψ_1 — параметр, характеризующий энтропию смешения; θ — температура, при которой свободная энергия смешения полимера с растворителем равна свободной энергии образования идеального раствора. При $T = \theta$, следовательно, свободная энергия взаимодействия сегментов полимерной цепи друг с другом и молекулами растворителя равна нулю.

Естественно поэтому, что коэффициент α оказывается равным 1 при $T = \theta$.

Распространяя теорию Флори на случай разветвленных полимеров [2] и обозначив g отношение квадратов невозмущенных радиусов разветвленной (\bar{r}^2) и линейной (\bar{r}_0^2) макромолекул, получаем для разветвленных цепей соответственно:

$$[\eta]_v = KM^{1/2}\alpha^3 g^{5/2} \quad (1b)$$

и

$$\frac{[\eta]_v^{1/3}}{M^{1/3}} = K^{1/3} g + 2C'_M \psi_1 K^{5/3} \left(1 - \frac{\theta}{T} \right) \frac{M}{[\eta]} g^{5/2}. \quad (2a)$$

Из приведенных уравнений очевидно, что, в то время как для линейных цепей зависимость $[\eta]_v^{1/3}/M^{1/3} = f(M/[\eta])$ при температуре $T = \theta$ (в θ -растворителе) выражается прямой, параллельной оси абсцисс, для разветвленных макромолекул эта зависимость должна иметь вид кривой с отрицательным наклоном, так как g при беспорядочном распределении узлов разветвления уменьшается с ростом молекулярного веса.

Такая форма кривой является признаком разветвленности полимера.

Однако, так как при $M \rightarrow 0$ число узлов разветвления в макромолекуле также стремится к нулю и, следовательно, $g \rightarrow 1$, то предельное значение $[\eta]_v^{1/3}/M^{1/3}$ остается по-прежнему равным $K^{5/3}$.

Таким образом, построение указанной зависимости для разветвленных полимеров дает возможность определить величину K , а следовательно, невозмущенные размеры соответствующих линейных цепей, и величина g может быть непосредственно найдена из значений характеристических вязкостей растворов фракций с известным молекулярным весом в идеальном растворителе по уравнению

$$g = \frac{[\eta]_v^{1/3}}{M^{1/3} K^{5/3}}. \quad (3)$$

Вычисление числа узлов разветвления в молекуле или плотности разветвлений, определяемой как отношение числа разветвленных звеньев к общему числу звеньев в молекуле, может быть произведено по уравнениям, предложенным в [6, 7, 8]. Необходимо, однако, отметить то обстоятельство, что такой прямой переход от уравнений (1а) и (2) к уравнениям (1б) и (2а) не вполне оправдан. Величина характеристической вязкости определяется фактически не среднеквадратичными размерами клубка, а его гидродинамически эффективными размерами, и зависимость между этими параметрами (определяющими, в частности, величину коэффициента Φ') не одинакова для разветвленных и линейных полимеров. Птицыным было показано [13, 14], что значение Φ' изменяется в соответствии с отклонением статистики цепи от гауссовой, а именно, величина Φ' уменьшается в хорошем растворителе с увеличением объемных эффектов и увеличивается для разветвленных полимеров.

Точный теоретический учет этого эффекта для разветвленных полимеров представляет значительные трудности, и до последнего времени имелось лишь приближенное уравнение, предложенное Штокмайером и Фиксманом [15], позволяющее связать величину g с отношением квадратов гидродинамических радиусов $g_{[n]}$, определяемым из вискозиметрических данных по уравнению (3).

Указанный эффект увеличения Φ' наблюдался экспериментально для сильно разветвленных молекул декстрана [3] и разветвленного полистирола [16], причем полученные в работе [3] результаты находятся в хорошем согласии с уравнением Штокмайера и Фиксмана.

2. Экспериментальные результаты

Описанным методом были изучены бутадиеновые каучуки, полученные полимеризацией из газовой фазы под влиянием калия при температурах 0, 40, и 60°.

Характеристика физико-механических свойств исследованных полимеров, а также их микроструктуры, значительное изменение которой может влиять на размеры молекулярных клубков в растворе, представлена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика исследованных полимеров

Образец	Давление, atm	Температура полимеризации (температура ванты), °C	Температура в полимере, °C	Микроструктура			Физико-механические показатели			
				чис-1,4-звенья	транс-1,4-звенья	1,2-звенья	прочность на разрыв, кГ/см ²	относительное удлинение, %	остаточное удлинение, %	эластичность по отскоку, %
СКВ-0	0,1	0	17	8	29	63	210	600	18	41
СКВ-40	0,1	40	49	8	31	61	135	435	18	32
СКВ-60	0,1	60	55	6	30	64	68	347	22	26

Исследованные полимеры были разделены на фракции различного молекулярного веса методом двукратного дробного осаждения метанолом из разбавленных бензольных растворов. При фракционировании тщательно соблюдались условия, обеспечивающие получение гомогенных фракций [17].

Контрольное определение полидисперсности произвольно выбранной фракции (5-я фракция образца СКВ-0), произведенное с помощью ультрацентрифуги, показало, что коэффициент полидисперсности, характеризуемый отношением полуширины седиментационной диаграммы к моле-

кулярному весу в ее максимуме, составляет для этой фракции приблизительно 10 %. Молекулярные веса ряда фракций определялись осмотическим методом. При этом определение $(\pi/c)_0$ производилось линейной экстраполяцией величины $(\pi/c)^{1/2}$ на бесконечное разбавление в соответствии с уравнением $(\pi/c)^{1/2} = (\pi/c)_0^{1/2} (1 + \frac{1}{2} A_2 M \cdot c)$, вытекающим из современной статистической теории разбавленных растворов полимеров [18]. Указанный способ экстраполяции более точно соответствует истинному характеру концентрационной зависимости осмотического давления в области малых концентраций, чем использовавшийся ранее способ линейной экстраполяции величины $\pi/c = RTd_1c^2/3M_1d_2^2$. (Здесь d_1 и d_2 — плотности растворителя и полимера, а M_1 — молекулярный вес растворителя). При этом было показано, что при работе с очень плохими растворителями результаты практически совпадают. Для всех выделенных фракций была определена характеристическая вязкость в бензоле при 25° и построены зависимости $[\eta]$ от M для каждого образца.

Таблица 2

Молекулярный вес и характеристическая вязкость фракций

Образец	Номер фракции	Осмотический молекулярный вес	Молекулярный вес	Характеристическая вязкость в бензоле при 25°	Характеристическая вязкость в 6-растворителе
СКВ-0	1	775 000	720 000	4,78	1,30
	1a ¹	1 100 000	1 130 000	6,40	—
	2	—	601 000	4,29	—
	2a	—	980 000	5,80	1,45
	3	—	578 000	4,14	1,27
	4	450 000	480 000	3,74	1,21
	5	—	410 000	3,36	1,13
	6	—	398 000	3,32	—
	7	—	348 000	3,05	1,08
	8	270 000	270 000	2,60	0,97
	8a	382 000	398 000	3,31	—
СКВ-40	9	93 000	95 000	1,37	0,59
	11a	119 000	117 000	1,55	0,64
	1	—	—	3,14	—
	2	4 000 000	4 000 000	3,05	—
	3	—	2 600 000	3,00	0,70
	4	1 280 000	1 280 000	2,82	0,72
	5	—	543 000	2,50	0,72
	6	420 000	420 000	2,23	0,71
	7	—	292 000	1,86	0,67
	8	184 000	184 000	1,49	0,61
СКВ-60	9	44 000	44 000	0,68	0,32
	1,2	Большое количество геля			
	3	—	—	1,92	—
	4	214 000	210 000	1,38	—
	5	—	182 000	1,32	0,50
	6	117 000	108 000	1,00	0,41
	7	70 000	76 000	0,83	0,35
	8	31 000	31 000	0,50	—

¹ Буква а соответствует повторному фракционированию.

Молекулярные веса остальных фракций вычислялись из величин характеристической вязкости по соответствующим уравнениям зависимости $[\eta] = f(M)$.

Результаты указанных измерений представлены в табл. 2. В последнем столбце этой таблицы представлены результаты измерений характеристической вязкости фракций в идеальном растворителе ($T = 0$).

Идеальным растворителем для исследованных полимеров оказался метилэтилкетон при 42° . Значение θ -температуры определялось на основании зависимости критической температуры полного смешения полимера с растворителем (T_c) от молекулярного веса полимера [10]

$$T_c = \theta \left(1 - \frac{b}{M^{1/2}} \right), \quad (4)$$

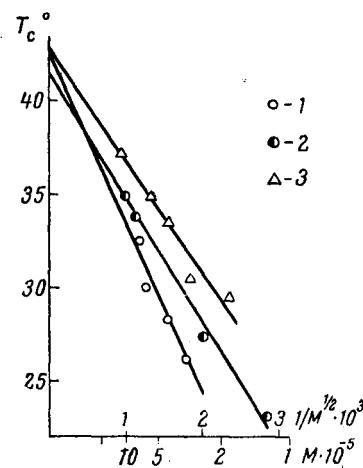
где $b = (V_1/\bar{v})^{1/2}/\psi_1$ (V_1 — молярный объем растворителя; \bar{v} — удельный объем полимера).

Из уравнения следует, что θ является предельной критической температурой смешения при $M \rightarrow \infty$. Критическая температура смешения определялась наблюдением температур осаждения фракций из растворов нескольких концентраций, близких к теоретическому значению критической концентрации.

При этом предварительные опыты показали, что наличие влаги в растворителе чрезвычайно сильно изменяет температуру осаждения полимера. Так, присутствие 0,02% воды в метилэтилкетоне повышает температуру осаждения бутадиеновых полимеров на 1° .

Рис. 1. Зависимость критической температуры осаждения фракций в метилэтилкетоне от молекулярного веса:

1 и 2 — образец СКВ-0 (два фракционирования); 3 — образец СКВ-40



В связи с этим растворитель тщательно высушивался отгонкой азеотропа (содержащего 11% воды) на ректификационной колонке, раздельная способность которой соответствовала 40 теоретическим тарелкам. Результаты измерений T_c и θ представлены на рис. 1.

3. Определение разветвленности и обсуждение результатов

В соответствии с изложенными выше выводами теории для определения степени разветвленности макромолекул на основании данных по величинам характеристической вязкости фракций в идеальном растворителе

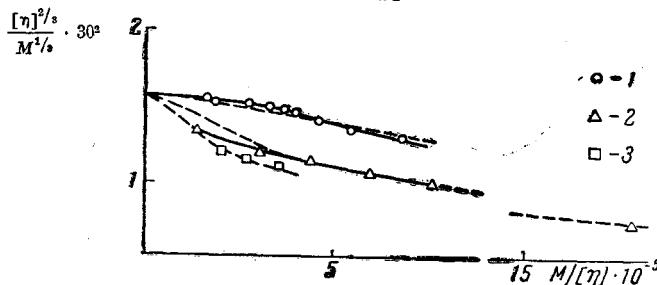


Рис. 2. Зависимость $[\eta]^{1/2}/M^{1/2}$ от $M/[\eta]$ для исследованных полимеров:

1 — образец СКВ-0; 2 — образец СКВ-40; 3 — образец СКВ-60

для исследованных полимеров была построена зависимость $[\eta]^{1/2}/M^{1/2} = f(M/[\eta])$.

Представленные на рис. 2 результаты указывают на наличие разветвленности во всех исследованных образцах. Заметно разветвленным является уже образец, полученный при температуре 0° .

Следует отметить, что в данном случае в связи с криволинейным характером указанной зависимости для всех образцов нахождение предельного значения величины $[\eta]^{1/2}/M^{1/2}$ было связано с известными трудностями. Общим для всех трех образцов было принято значение $K^{1/2} = 1,57 \cdot 10^{-2}$, найденное линейной экстраполяцией начального участка кривой образца СКВ-0. Указанный участок имеет очень слабый наклон, и поэтому ошибка, возможна допускаемая при такой экстраполяции, чрезвычайно мала и заметно оказывается лишь на разветвленности самых низкомолекулярных фракций. То обстоятельство, что кривые для двух других образцов не приближаются достаточно четко к указанному пределу, объясняется, по нашему мнению, сильно криволинейным характером их для сильно разветвленных полимеров (напомним, что теоретически величина K определяется размерами линейной цепи соответствующего химического строения, а микроструктура изученных образцов была одинаковой).

Таблица 3

Разветвленность исследованных полимеров

Образец	Номер фракции	Молекулярный вес	$g[\eta]$	g	Число узлов на молекулу	Плотность разветвления $\rho \cdot 10^3$
СКВ-0	2а	980 000	0,822	0,663	6,0	0,33
	1	720 000	0,847	0,700	4,7	0,36
	3	578 000	0,898	0,783	2,9	0,27
	4	480 000	0,924	0,830	2,1	0,24
	5.	410 000	0,937	0,855	1,7	0,22
	7	348 000	0,950	0,883	1,3	0,21
	8	269 000	0,962	0,907	1,05	0,21
	11а	117 000	0,968	0,925	0,75	0,34
	9	95 000	0,982	0,955	0,45	0,26
СКВ-40	4	1 280 000	0,472	0,300	58,0	2,44
	5	543 000	0,626	0,436	22,0	2,17
	6	420 000	0,675	0,485	16,4	2,09
	7	292 000	0,733	0,550	11,6	2,13
	8	184 000	0,765	0,588	9,3	2,70
	9	44 000	0,848	0,700	4,7	5,90
СКВ-60	6	182 000	0,708	0,520	13,5	4,0
	7	108 000	0,740	0,558	11,2	5,6
	8	70 000	0,778	0,605	8,5	6,7

В табл. 3 представлены рассчитанные по уравнению (3) величины $g_{[\eta]}$, вычисленные из $[\eta]$ значений g [15] и соответствующие значения плотности разветвления, определенные по уравнению Штакмайера и Зимма [7].

При проведении расчета нами была принята трифункциональная модель разветвления. Такая модель является наиболее вероятной в связи с известными данными о том, что склонность к реакции металлизации, приводящей к данному типу разветвления, возрастает в ряду $\text{Li} < \text{Na} < \text{K}$ [20].

Как видно из данных таблицы, в макромолекулах образца калий-бутадиенового каучука, полученного при 0° , одно разветвление приходится в среднем на ~ 4000 мономерных звеньев ($1/\rho = 3800$), в макромолекулах высокотемпературных образцов — на несколько сот звеньев.

Отсутствие трехмерной структуры (геля) во фракциях, содержащих десятки узлов разветвления на молекулу, подтверждает справедливость принятой нами трифункциональной модели.

Интересно, что разветвленность исследованных фракций остается приблизительно постоянной для фракций каждого образца в пределах молекулярных весов от 90 000 до 1 000 000, не проявляя тенденции к увеличению для наиболее высокомолекулярных фракций. Таким образом, при

фракционированием методом дробного осаждения даже в случае значительной разветвленности имело место фракционирование только по молекулярным весам. Влияние разветвленности на растворимость полимеров в критической области и, следовательно, на фракционирование в исследованной системе не проявляется. Для иллюстрации этого факта на рис. 2 пунктирными кривыми представлена зависимость $[\eta]^{1/2} \cdot M^{1/2} = f(M/[\eta])$, соответствующая значениям g , рассчитанным при принятом значении предела и величине ρ , равной среднему значению для каждой кривой.

Отмеченное выше значительное увеличение степени разветвленности калий-бутадиеновых каучуков с ростом температуры полимеризации оказывает заметное влияние на физико-механические свойства вулканизатов этих каучуков (см. табл. 1, а также [21]).

Образец, полученный при 0° в котором основная масса полимера содержит 1—2 узла разветвления на молекулу, характеризуется достаточно высокими прочностными и эластическими показателями. Обращает на себя внимание тот факт, что, хотя наблюдаемое при повышении температуры полимеризации до 40° весьма существенное увеличение разветвленности (количество узлов разветвления на макромолекулу увеличивается до 10—20) приводит к заметному ухудшению физико-механических показателей, вулканизаты этого каучука являются еще технически пригодными материалами. В то же время дальнейшее сравнительно менее значительное увеличение разветвленности, имеющее место при повышении температуры до 60° , настолько резко ухудшает свойства получаемого полимера, что он становится совершенно непригодным в качестве каучука общего назначения. Это наблюдение, вероятно, имеет более общий характер и, по-видимому, указывает на существование некоторой области, в которой физико-механические свойства полимеров в сравнительно слабой степени зависят от их разветвленности.

Полученные результаты по влиянию температуры полимеризации на разветвленность макромолекул калий-бутадиенового полимера позволяют оценить величину разности энергии активации соответствующих реакций роста и разветвления цепей.

Мы использовали при этом элементарный кинетический анализ процесса образования разветвлений за счет реакции металлизации, предложенный Флори [22] и приводящий в общем случае к следующему выражению для плотности разветвления:

$$\rho = -K \left(1 + \frac{1}{n} \ln (1-n) \right), \quad (4')$$

где n — доля мономерных звеньев, вошедших в полимерные цепи; K — константа переноса.

В случае стационарного процесса (который, как было показано Абкиным и Медведевым [23], имеет место при газофазной полимеризации бутадиена), когда содержание мономера в полимере сохраняется постоянным на всех стадиях полимеризации, уравнение (4) может быть упрощено. При $n = \text{const}$

$$\rho = K \frac{n}{1-n}. \quad (4a)$$

Отсюда

$$\frac{\rho_{T_1}}{\rho_{T_2}} = e^{-\frac{\Delta E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} \frac{\gamma_{T_1}}{\gamma_{T_2}}, \quad (5)$$

где $\gamma = n/(1-n)$.

Таким образом, изменение разветвленности с температурой полимеризации, помимо разности энергии активации реакций роста и разветвления,

зависит от величины $n/(1-n)$, которая определяется растворимостью мономера в полимере.

В связи с этим нами была проведена специальная работа по определению растворимости бутадиена в каучуке СКВ в условиях, близких к условиям получения исследованных полимеров, т. е. при давлении, приблизительно равном атмосферному в интервале температур от 17 до 50°.

Таблица 4
Растворимость бутадиена в каучуке СКВ

Температура, °C	Равновесная концентрация, г/г	$\frac{n}{1-n}$	ρ
17	0,11	9,00	$2.71 \cdot 10^{-4}$
49	0,030	34,70	$2.31 \cdot 10^{-3}$
55	0,024	40,70	$4.00 \cdot 10^{-3}$

нас области температур и давлений имеет место резкая зависимость растворимости от температуры.

Равновесные значения концентрации бутадиена в исследованном полимере вместе со средними значениями плотностей разветвления при соответствующих температурах полимеризации представлены в табл. 4.

Расчет разности энергий активации, проведенный на основании этих данных по уравнению (5) в предположении о том, что содержание мономера в полимере в процессе полимеризации равно его равновесной концентрации, дает значение $\Delta E \approx 5000 \text{ кал/моль}$.

В то же время, если пренебречь изменением растворимости с температурой и вместо уравнения (5) воспользоваться соотношением

$$\frac{\rho_{T_1}}{\rho_{T_2}} = e^{-\frac{\Delta E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)},$$

то на основании приведенных данных по плотностям разветвления мы получим величину $\Delta E \approx 13000 \text{ кал/моль}$.

Указанные значения ΔE являются приближенными, так как предположение о равенстве содержания мономера в полимере его равновесной концентрации при данной температуре справедливо лишь тогда, когда скорость диффузии мономера в полимер достаточно велика по сравнению со скоростью полимеризации. В рассматриваемом случае, в соответствии с упомянутой уже работой Абкина и Медведева, это положение не имеет места, и трудно оценить величину ошибки, которую вносит указанное приближение в определение ΔE . Однако точное определение указанной величины и не входит в данном случае в нашу задачу.

Важным является то обстоятельство, что увеличение разветвленности макромолекул с ростом температуры при газофазной полимеризации бутадиена в значительной степени связано с уменьшением растворимости мономера в полимере при высоких температурах. Следовательно, разветвленность макромолекул может быть уменьшена путем увеличения давления газа в системе, компенсирующего эффект уменьшения растворимости с температурой.

В заключение укажем еще на интересный вывод, к которому приводит сравнение отношений характеристических вязкостей для полимеров различной разветвленности в бензоле и идеальном растворителе (рис. 4).

Определение растворимости производилось при помощи прибора, сконструированного и любезно предоставленного нам Г. Ф. Лисочкиным и Ф. Д. Белостоцкой (ВНИИСК).

Как видно из приведенных на рис. 3 результатов, в интересующей

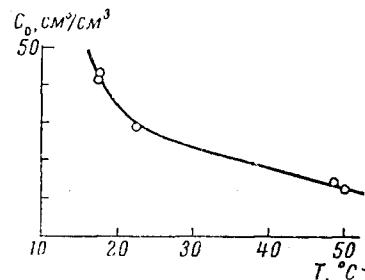


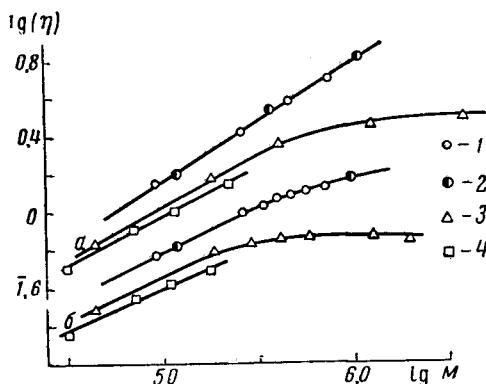
Рис. 3. Зависимость растворимости бутадиена в каучуке СКВ от температуры

Как известно [24], эффект увеличения размеров молекулярных клубков при переходе от плохого растворителя к хорошему должен быть больше для более плотных клубков разветвленных молекул.

Анализ представленных на рис. 4 данных, однако, показывает, что отношение $[\eta]$ для полимеров различной разветвленности в таком хо-

Рис. 4. Зависимость характеристической вязкости калий-бутадиеновых каучуков от молекулярного веса

Кривые a соответствуют бензольным растворам, кривые b соответствуют θ -растворителю. 1 и 2 — образец СКВ-0; 3 — образец СКВ-40; 4 — образец СКВ-60



рошем растворителе, как бензол, для изученных полимеров во всем исследованном интервале молекулярных весов остается равным соответствующему отношению в идеальном растворителе.

Таким образом, изменение гидродинамически эффективных размеров макромолекул при переходе к лучшему растворителю не зависит от степени разветвленности полимеров.

Аналогичные результаты были получены нами [4] и при изучении изопреновых полимеров. Это наблюдение, по-видимому, может быть объяснено тем, что большее увеличение размеров разветвленных макромолекул в хорошем растворителе приблизительно компенсируется различием в изменениях зависимости между средне-квадратичными и гидродинамическими размерами для разветвленных и линейных полимеров при переходе к хорошему растворителю

$$\left| \frac{\Phi_{\text{лин}}^6}{\Phi_{\text{лин}}^6} \neq \frac{\Phi_v^6}{\Phi_v^6} \right|$$

Указанный эффект имеет важное методическое значение, так как позволяет определять истинное отношение гидродинамически эффективных размеров макромолекул, невозмущенных взаимодействием с растворителем, а следовательно, при наличии линейной модели, и степень разветвленности соответствующих полимеров, не прибегая к работе с идеальными растворителями, что в ряде случаев может оказаться весьма удобным.

Выводы

1. Методом изучения характеристической вязкости фракций в «идеальном» растворителе определена степень разветвленности калий-бутадиеновых полимеров.

При этом установлено, что образец, полученный при 0° , уже заметно разветвлен; повышение температуры полимеризации (до $40-60^\circ$) приводит к получению сильно разветвленных полимеров, содержащих 1 узел разветвления на несколько сот мономерных звеньев.

2. На основании количественных данных о разветвленности исследованных полимеров вычислена разность энергий активации реакций роста и разветвления молекулярных цепей при полимеризации бутадиена под влиянием калия.

Одновременно установлено, что увеличение разветвленности макромолекул с повышением температуры при газофазной полимеризации определяется не только указанной разностью энергий активации, но и в значительной степени температурной зависимостью растворимости мономера в полимере.

3. Показано, что в исследованной системе фракционирование разветвленных полимеров методом дробного осаждения из разбавленных растворов приводит к получению фракций, различающихся только по молекулярным весам, но не по степени разветвленности макромолекул.

4. Показано, что отношение характеристических вязкостей полимеров данного молекулярного веса, но различной степени разветвленности, остается постоянным при переходе от хорошего растворителя к «идеальному».

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
21 IV 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. C. D. Thurmond, B. H. Zimm, J. Polymer Sci., 8, 477, 1952.
2. M. Wales, P. A. Marshall, S. G. Weissberg, J. Polymer Sci., 10, 229, 1953.
3. F. R. Senty, N. N. Hellmann, et al. J. Polymer Sci., 17, 527, 1955.
4. I. J. Poddubnyi, E. G. Ehrenburg, J. Polymer Sci., 29, 605, 1958.
5. G. Meyerhoff, M. Cantow, J. Polymer Sci., 34, 503, 1959.
6. W. Khun, H. Khun, Helv. Chem. Acta, 30, 1233, 1943.
7. B. H. Zimm, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 17, 1301, 1949.
8. В. Н. Цветков, Докл. АН СССР, 78, 1123, 1951.
9. Р. Дебуе, А. М. Бусе, J. Chem. Phys., 16, 573, 1948.
10. J. G. Kirkwood, J. Riseman, J. Chem. Phys., 16, 565, 1948.
11. T. C. Fox, P. J. Flory, J. Phys. Coll. Chem., 53, 197, 1949.
12. P. J. Flory, T. G. Fox, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1904, 1951.
13. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Ж. физ. химии, 32, 2464, 1958; Ж. техн. физики, 29, 1117, 1959.
14. О. Б. Птицын, Ж. техн. физики, 29, 75, 1959.
15. W. H. Stockmayer, M. Fixman, Ann. N. Y. Acad. Sci., 57, 334, 1953.
16. J. Manson, L. Cragg, J. Polymer Sci., 33, 193, 1958.
17. С. Е. Бреслер, И. Н. Поддубный, С. Я. Френкель, Ж. техн. физики, 23, 1522, 1953.
18. T. G. Fox, P. J. Flory, A. M. Busche, J. Amer. Chem. Soc., 73, 285, 1951.
19. P. J. Flory, J. Chem. Phys., 10, 51, 1942.
20. К. А. Кочешков, Т. В. Талалаева. Синтетические методы в области металлоорганических соединений, Москва, 1949.
21. И. Я. Поддубный, В. Н. Рейх, В. Г. Назаров, Е. И. Старовойтова. Каучук и резина, 1958, № 2, 6.
22. P. J. Flory, Principles of polymer chemistry. Cornell University Press, Ithaca, 1953.
23. А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 13, 705, 1939.
24. О. Б. Птицын, Ж. физ. химии, 29, 396, 1955.

BRANCHING OF BUTADIENE RUBBERS

I. Ya. Poddubnyi, E. G. Erenburg

Summary

The degree of branching of potassium-butadiene polymers obtained at various temperatures has been determined from data on the intrinsic viscosity of fractions in an ideal solvent (methylethyl ketone at 42° C). A rise in the polymerization temperature from 0° to 40—60° has been shown to increase the degree of branching of the polymers by an order of magnitude, leading to polymers with one branching site for a few hundred monomer units. The difference in activation energies of the chain growth and branching reactions has been calculated. It has been found that the increase in branching of the macromolecules with temperature in the polymerization of gaseous butadiene is determined in large part by the temperature dependence of solubility of the monomer in the polymer. Fractionation of the branched polymers yields fractions differing in molecular weight but in degree of branching.