

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том IV

## СОЕДИНЕНИЯ

1962

№ 7

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗВЕТВЛЕННОСТИ РЕГУЛЯРНО ПОСТРОЕННЫХ ИЗОПРЕНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

*И. Я. Поддубный, Е. Г. Эренбург*

Высокие физико-механические показатели натурального каучука безусловно связаны с регулярностью микроструктуры и линейностью цепи.

В последние годы полимеризацией в присутствии комплексных катализаторов, а также полимеризацией под влиянием лития были получены полимеры изопрена с содержанием *чис-1,4*-звеньев, сравнительно близким к 100 %. В то же время вопрос о линейности цепи указанных полимеров, представляющий значительный интерес в связи с изучением их механических свойств, оставался открытым.

Настоящая работа предпринята с целью исследования разветвленности изопреновых полимеров регулярной микроструктуры.

Разветвленность макромолекул определяли методом изучения характеристической вязкости фракций в идеальном растворителе, подробно описанным в работе [1]. Ценной особенностью этого метода является возможность работы без использования соответствующей линейной модели, что позволяет определять разветвленность полимеров любой микроструктуры.

## Экспериментальная часть

Были исследованы следующие лабораторные образцы полизопренов: а) три образца (А-1, А-2, А-3), полученные полимеризацией изопрена в присутствии комплексного катализатора;

б) один образец того же каучука, полученный при неконтролируемой дозировке компонент катализатора и повышенной температуре (образец А-4);

в) два образца литийизопренового каучука (Б-1 и Б-2).

Характеристика микроструктуры и физико-механических свойств исследованных полимеров приведена в табл. 1.

Таблица 1  
Характеристика полимеров

Образец	Микроструктура			Физико-механические показатели			
	<i>чис-1,4</i> -звенья, %	<i>транс-1,4</i> -звенья, %	3,4-звенья, %	Прочность на разрыв, кГ/см <sup>2</sup>	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %	Эластичность по отскоку, %
А-1	84	14	2	250	800	12	66
А-2	86	12	2	297	863	10	65
А-3	82	16	2	268	816	11	67
А-4	76	21	3	—	—	—	—
Б-1	81	16	3	} 280	1000	12	67
Б-2	83	14	3				

Все образцы были разделены на 8—11 фракций методом двукратного дробного осаждения из разбавленных растворов [2]. Были определены характеристическая вязкость в бензole и осмотический молекулярный вес выделенных фракций, а также для отдельных фракций — содержание

цис-транс-звеньев в цепи. В качестве идеального растворителя был выбран диоксан [3].  $\theta$ -Температуру определяли на основании зависимости критической температуры смешения  $T_c$  от величины  $1/M^{1/2}$  в соответствии с уравнением [4, 5]:

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

где  $b = (V_1/v)/\psi_1$  ( $V_1$  — молярный объем растворителя,  $v$  — удельный объем полимера, а  $\psi_1$  — параметр, характеризующий энтропию смешения).

Результаты измерения  $T_c$  для исследованных фракций в диоксане представлены на рис. 1.

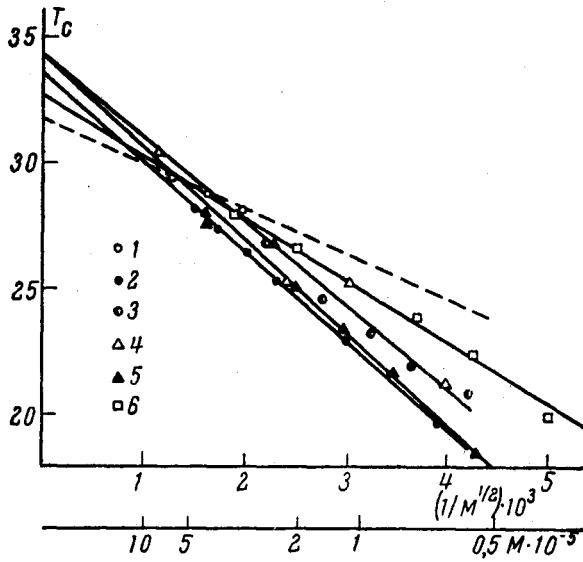


Рис. 1

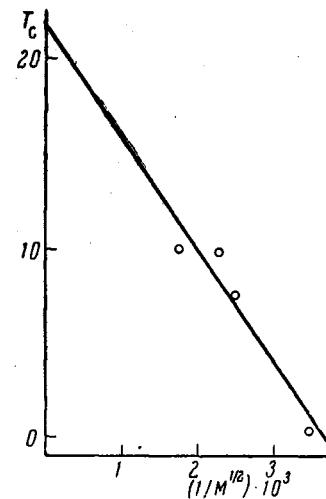


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость критической температуры смешения фракций от молекулярного веса:

1 — А-1; 2 — А-2; 3 — А-3; 4 — Б-1; 5 — Б-2; 6 — А-4

Рис. 2. Критическая температура смешения для фракций образца Б-2 в метилпропилене

Как следует из полученных данных,  $\theta$ -температура для всех исследованных полимеров с содержанием цис-звеньев  $\sim 85\%$  оказалась равной  $34^\circ$ . Сравнение этой величины с результатами, полученными для образца А-4 ( $\theta = 32,5^\circ$ ), а также ранее изученного образца, содержащего  $\sim 60\%$  цис-звеньев, приводит к выводу о том, что увеличение содержания цис-звеньев в цепи несколько повышает  $\theta$ -температуру для полимеров изопрена в диоксане.

Данные о характеристической вязкости исследованных образцов в «идеальном» растворителе  $[\eta]_0$  были получены путем измерения ее в диоксане при соответствующих температурах и представлены в табл. 2.

В связи с тем, что представляло интерес сравнить наши результаты с данными для натурального каучука, полученными Флори [6] в метилпропилене (МПК), для одного из исследованных образцов (Б-2) была установлена  $\theta$ -температура и определена характеристическая вязкость двух фракций в этом растворителе.

Полученные данные представлены в табл. 3 и на рис. 2 и 3.

$\theta$ -Температура для исследованного образца в МПК, как видно из рис. 2, оказалась равной  $21,5^\circ$ .

Значения характеристической вязкости в МПК при  $21,5^\circ$  достаточно хорошо совпадают с соответствующими значениями  $[\eta]_0$  при  $\theta$ -температуре в диоксане.

Таблица 2  
Молекулярный вес и характеристическая вязкость фракций исследованных полимеров

Образец	№ фракции	Вес фракции, г	Молекулярный вес	Характери- стическая вязкость	Характери- стическая вязкость в ө-раствори- теле	Содержание чис-звездочек, %
A-1	1	2,78	800 000	3,20	—	86
	2	4,48	570 000	3,90	1,14	—
	3	2,85	552 000	3,31	1,03	—
	4	2,95	403 000	2,58	0,92	82
	5	2,17	325 000	1,89	—	—
	6	3,84	169 000	1,12	—	—
	7	2,50	68 000	0,68	0,36	81
	8	2,05	19 000*	0,20	—	—
A-2	1	3,92	—	1,19	—	—
	2	1,76	—	1,00	—	—
	3	2,79	362 000	2,90	1,00	—
	4	3,85	289 000	2,23	0,76	—
	5	3,50	248 000*	1,82	0,70	—
	6	4,27	206 000	1,41	0,63	—
	7	3,13	166 000	1,25	0,58	—
	8	2,80	140 000	0,95	—	—
	9	2,93	82 000*	0,77	0,41	80
	10	2,38	66 000*	0,65	—	—
	11	3,33	28 000*	0,33	—	78
A-3	1	5,37	—	1,45	—	—
	2	2,50	291 000	2,10	0,82	—
	3	6,25	200 000	1,57	0,64	86
	4	4,12	130 000	1,17	0,56	—
	5	3,88	122 000	1,09	—	—
	6	4,10	92 000	0,86	0,45	85
	7	3,55	75 000*	0,72	—	—
	8	2,90	60 000	0,57	0,31	—
	9	3,12	32 000	0,42	—	81
	10	1,89	28 000*	0,33	—	76
A-4	1	3,95	920 000	1,02	—	—
	2	3,60	465 000	2,23	—	—
	3	4,60	285 000	1,73	0,45	—
	4	3,15	155 000	1,56	0,43	—
	5	3,49	125 000	1,14	0,41	—
	6	2,68	78 000	0,80	—	—
	7	2,35	55 000	0,66	0,34	—
	8	2,87	39 000	0,54	0,31	—
	9	3,09	—	0,33	—	—
Б-1	1	2,73	1 200 000*	7,77	—	—
	2	1,53	880 000	5,48	—	—
	3	1,92	634 000*	4,53	—	—
	4	1,73	210 000	1,87	—	75
	5	3,08	178 000	1,62	0,61	—
	6	3,68	93 000	1,10	—	—
	7	3,96	87 000*	0,95	0,48	79
	8	4,17	67 000	0,74	0,36	—
	9	3,34	25 000*	0,36	0,24	—
Б-2	1	2,39	800 000	5,73	1,40	87
	2	0,92	660 000*	4,67	0,89	—
	3	2,45	389 000*	3,09	0,82	—
	4	3,88	347 000	2,91	—	—
	5	3,68	331 000*	2,74	0,93	—
	6	3,56	182 000	1,78	—	—
	7	3,15	162 000*	1,55	—	—
	8	1,85	115 000*	1,19	0,50	—
	9	2,91	88 000	0,92	0,43	—
	10	2,21	50 000	0,65	0,32	83
	11	1,10	22 000*	0,33	0,21	—

\* Значения молекулярного веса, отмеченные звездочкой, вычислены по уравнению зависимости  $[n] = f(M)$ , приведенному ниже.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют об отсутствии специфического влияния природы идеального растворителя на размеры

Таблица 3

Температура осаждения и характеристическая вязкость фракций образца Б-2 в метилпропиленоне

№ фракции	Молекулярный вес	$T_c, ^\circ\text{C}$	$[\eta]_0$
5	331 000	10,2	0,78
6	193 000	9,8	—
7	162 000	7,5	—
9	84 000	0,3	0,46

макромолекул в  $\theta$ -точке. (Различие в  $\theta$ -температуре на  $13^\circ$ , очевидно, не должно существенно изменить размеры растворенных макромолекул.)

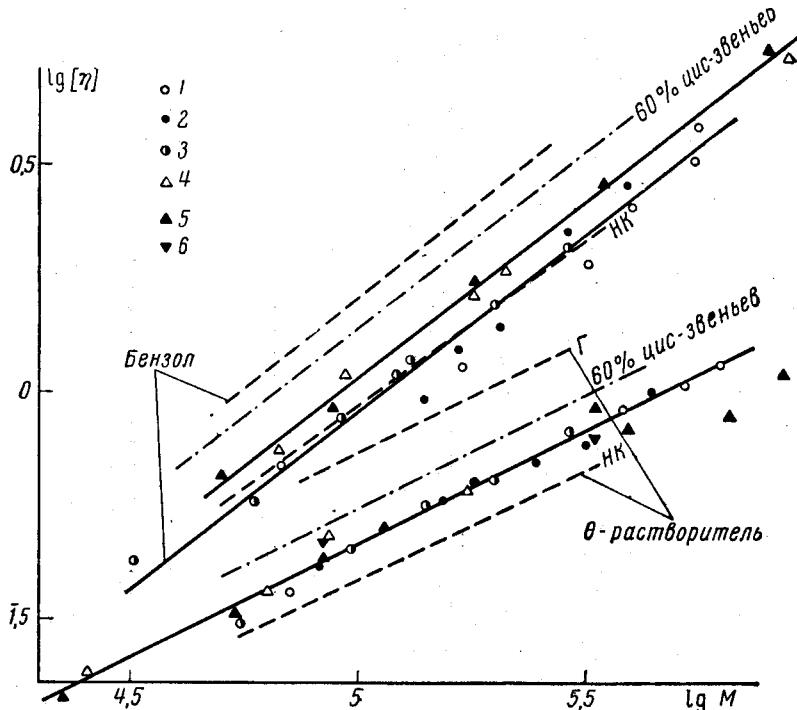


Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости фракций от молекулярного веса в бензоле и в идеальном растворителе:

1 — А-1; 2 — А-2; 3 — А-3; 4 — Б-1; 5 — Б-2; 6 — Б-2 в метилпропиленоне

#### Обсуждение результатов

На рис. 3 представлена зависимость характеристической вязкости исследованных фракций в бензоле и в идеальном растворителе от молекулярного веса (пунктирные линии соответствуют данным Флори [6] для натурального каучука и гуттаперчи и нашим данным [3]).

Как видно из рисунка, зависимость  $\lg [\eta] = f(\lg M)$  в идеальном растворителе для всех исследованных образцов с содержанием цис-звеньев  $\sim 85\%$  в сравнительно широкой области молекулярных весов выражается общей прямой, соответствующей уравнению  $[\eta] = 1,45 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0.5}$ . Как известно [5, 7, 8], то обстоятельство, что показатель степени в уравнении зависимости  $[\eta] = f(M)$  в идеальном растворителе равен 0,5, свидетельствует о линейном строении макромолекул. Соответственно, и зависимость

$[\eta]^{1/3}/M^{1/3} = f(M/\eta)$ , представленная на рис. 4, для этих образцов выражается прямой, параллельной оси абсцисс. На обоих рисунках несколько отклоняются к оси абсцисс лишь точки, соответствующие наиболее высокомолекулярным фракциям каучука Б-2, что указывает на наличие разветвленности в макромолекулах этих фракций.

Степень разветвленности их была определена из известной [9] зависимости отношения квадратов радиусов разветвленной ( $r_{v0}^2$ ) и линейной ( $r_0^2$ ) макромолекул одной и той же степени полимеризации от числа узлов разветвления ( $v$ ) в макромолекуле. Величину этого отношения ( $g$ ) вычисляли, как это описано в работах [1, 3, 10], по уравнению:

$$g_{[\eta]} = \frac{[\eta]^{1/3}}{M^{1/3} k^{1/2}} \quad (2)$$

и соотношению  $g = f(g_{[\eta]})$ , предложенному Штокмайером и Фиксманом [11]. Здесь  $g_{[\eta]}$  — соответствующее отношение квадратов гидродинамических радиусов, а  $k = \Phi(r_0^2/M)^{1/2}$  ( $\Phi$  — константа Флори). Величина  $k^{1/2}$  для изученных образцов оказалась равной  $1,28 \cdot 10^{-2}$  ( $k = 1,45 \cdot 10^{-3}$ ).

Расчет числа узлов разветвлений в макромолекулах указанных фракций, проведенный с использованием тетрафункциональной модели разветвления, приводит к среднему значению плотности разветвления  $\rho$ , равному  $\rho = 0,18 \cdot 10^{-3}$ , что соответствует одному узлу разветвления на  $\sim 5500$  мономерных звеньев. Данные для остальных фракций этого образца, а также образца Б-1, как уже указывалось, ложатся на прямую, соответствующую зависимости  $[\eta] = f(M)$  для линейных цепей.

Таким образом, исследованные образцы литийизопренового каучука значительно менее разветвлены, по сравнению с литийизопреновым каучуком, полученным в обычных условиях [3].

Следует обратить особое внимание на результаты изучения наиболее высокомолекулярных фракций образцов, полученных с комплексными катализаторами. Как видно из табл. 2, первые фракции всех образцов этого типа отличаются аномально низкими вязкостями.

Исходные растворы их были мутными, содержали нерастворимые агрегаты коллоидных размеров, осаждавшиеся в ультрацентрифуге при центробежном поле  $40\,000\ g$  и центрифугировании в течение получаса. Осадок составлял до 56 % от общего веса фракции. После центрифугирования раствор становился прозрачным и однородным. Для этих растворов производили измерения характеристической вязкости и осмотического давления в бензole, представленные в табл. 2. Добавление в растворитель до 40 % изоамилового спирта приводило снова к помутнению раствора, причем центрифугирование его при указанных выше условиях давало осадок, составлявший до 40 % веса оставшейся фракции.

Этот факт показывает, что наблюдавшиеся агрегаты образованы полимерными молекулами и представляют собой, по-видимому, сильно сплетые молекулярные структуры — так называемый микрогель. Количество указанных структур несколько колебалось от образца к образцу, но во всех исследованных полимерах составляло около 10 % и, следовательно, присутствие их может оказывать вредное влияние на свойства каучуков.

Образец А-4, содержащий несколько меньшее количество *цис*-звеньев,

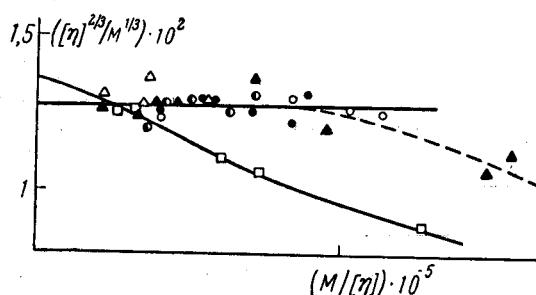


Рис. 4. Зависимость  $[\eta]^{1/3} M^{1/3}$  от  $M/\eta$  для исследованных образцов в идеальном растворителе (обозначения прежние)

оказался, как это видно из характера зависимости  $[\eta]^{1/2}/M^{1/2} = f(M/[\eta])$ , приведенной на рис. 4, заметно разветвленным (см. [1]). Величина  $k^{1/2}$  для этого образца была принята равной  $1,37 \cdot 10^{-2}$ .

Результаты определения разветвленности его макромолекул, полученные для случая трифункциональной модели разветвленности, приведены в табл. 4.

Таблица 4  
Разветвленность макромолекул образца А-4

№ фракции	$\frac{[\eta]^{1/2}}{M^{1/2}}$	$g_{[\eta]}$	$g$	Число узлов на молекулу	Плотность разветвления $\rho \cdot 10^3$
3	0,89	0,650	0,460	18,9	4,52
4	1,06	0,775	0,600	9,0	3,94
5	1,10	0,803	0,640	7,1	3,86
7	1,26	0,921	0,825	2,2	2,72
8	1,25	0,913	0,810	2,4	4,18

Таким образом, для образца А-4 одно разветвленное звено приходится в среднем на каждые 260 мономерных звеньев цепи ( $\rho = 3,84 \cdot 10^{-3}$ ).

Размеры линейных макромолекул исследованных полимеров в идеальном растворителе, вычисленные из данных о характеристических вязкостях, хорошо согласуются с результатами Флори [6] для натурального каучука и гуттаперчи. Так, параметр  $(\bar{h}_0^2/M)^{1/2}$  (где  $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$  — среднеквадратичное расстояние между концами цепи) и отношение  $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$  к соответствующей величине, вычисленной для модели свободного вращения звеньев, имеют следующие значения:

	$(\bar{h}_0^2/M)^{1/2} \cdot 10^{11}$	$(\bar{h}_0^2/h_{\text{св. вр}}^2)^{1/2}$
Натуральный каучук . . . . .	830	1,71
Полиизопрен (85% <i>цис</i> -1,4-звеньев) . . . . .	890	1,72
Полиизопрен (60% <i>цис</i> -1,4-звеньев) . . . . .	940	1,69
Гуттаперча . . . . .	1030	1,47

В бензоле, однако, исследованные полимеры ведут себя по-разному. Так, для литийизопреновых полимеров с содержанием *цис*-звеньев  $\sim 85\%$  зависимость  $[\eta] = f(M)$  в бензоле подчиняется следующему уравнению:  $[\eta] = 1,33 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.78}$  или  $\lg M = 4,967 + 1,28 \lg [\eta]$ .

Уравнения зависимости  $[\eta] = f(M)$  для различных образцов полиизопрена, полученного под действием комплексного катализатора (с одинаковым содержанием *цис*-звеньев), несколько различаются друг от друга. Однако приближенно эта зависимость может быть представлена для всех полимеров данного типа одним общим уравнением:  $[\eta] = 1,12 \cdot 10^{-4} M^{0.78}$  или  $\lg M = 5,063 + 1,28 \lg [\eta]$ . Как видно из рис. 3, отношение характеристических вязкостей в бензоле для фракций литийизопреновых полимеров к вязкости фракций того же молекулярного веса натурального каучука лишь незначительно меньше соответствующего отношения в идеальном растворителе. В то же время для полиизопрена, полученного под действием комплексного катализатора, это отношение становится в бензоле приблизительно равным единице. Приведенное выше уравнение практически не отличается от уравнения зависимости  $[\eta] = f(M)$  для натурального каучука в бензоле.

Это обстоятельство указывает на различие в структуре исследованных полимеров, приводящее к уменьшению объемных эффектов в бензоле в случае полиизопрена, полученного под действием комплексного катализатора. Такой особенностью может быть наличие в цепи полимеров этого типа сравнительно длинных блоков *транс*-звеньев, представляющих

собой менее компактные образования\*, вместо хаотического распределения *цис-транс*-звеньев в цепи литийизопреновых полимеров.

В заключение выражаем признательность Д. П. Ферингеру, В. А. Корнеру и К. Б. Пиотровскому за представление образцов каучуков, а также Л. С. Скриповой и З. Д. Степановой за определение микроструктуры полимеров и их фракций методом ИК-спектров.

### Выходы

1. На основании данных о характеристической вязкости фракций в идеальном растворителе изучена разветвленность полизопренов с содержанием *цис*-звеньев  $\sim 85\%$ , полученных полимеризацией в присутствии комплексных катализаторов и под влиянием лития.

2. Установлено, что макромолекулы каучука, полученного с комплексным катализатором в обычных условиях, в основном являются линейными. Вместе с тем в исследованных полимерах  $\sim 10\%$  составляет фракция, состоящая из частиц коллоидных размеров, образованных сильно спицами полимерными молекулами.

3. Показано, что нарушение режима полимеризации при получении полизопрена в присутствии комплексного катализатора приводит к образованию сильно разветвленных полимеров, содержащих один узел разветвления на  $\sim 250$  мономерных звеньев.

4. Обнаруженные особенности гидродинамического поведения макромолекул позволяют высказать предположение о том, что *транс*-звенья в макромолекулах полизопренов, полученных в присутствии комплексного катализатора, не расположены хаотически вдоль цепи, но образуют сравнительно длинные блоки.

5. Для исследованных полимеров получены следующие уравнения зависимости характеристической вязкости в бензоле от молекулярного веса.

Для полимеров, полученных под действием комплексного катализатора,  $[\eta] = 1,12 \cdot 10^{-4} M^{0.78}$  или  $\lg M = 5,063 + 1,28 \lg [\eta]$ , для литийизопреновых полимеров  $[\eta] = 1,33 \cdot 10^{-4} M^{0.78}$  или  $\lg M = 4,967 + 1,28 \lg [\eta]$ .

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

Поступила в редакцию  
7 II 61

### ЛИТЕРАТУРА

1. И. Я. П од д у б н ы й, Е. Г. Э р е н б у р г, Высокомолек. соед., 2, 1625, 1960.
2. И. И. Ж у к о в, И. Я. П од д у б н ы й, А. В. Л е б е д е в, Коллоидн. ж., 11, 151, 1949.
3. И. Я. П од д у б н ы й, Е. Г. Э р е н б у р г, J. Polymer Sci., 29, 605, 1958.
4. P. J. Flory, J. Chem. Phys., 10, 51, 1942.
5. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, New York, 1953.
6. H. L. W a g n e r, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 74, 195, 1952.
7. P. D e b y e, A. M. B u e c h e, J. Chem. Phys., 16, 573, 1948.
8. P. J. Flory, T. G. F o x, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1904, 1951.
9. B. H. Z i m m, W. H. S t o c k m a y e r, J. Chem. Phys., 17, 1301, 1949.
10. M. W a l e s et al., J. Polymer Sci., 10, 229, 1953.
11. W. H. S t o c k m a y e r, M. F i x m a n, Ann. N. Y. Acad. Sci., 57, 334, 1953.

### STATE OF BRANCHING OF REGULAR ISOPRENE POLYMERS

*I. Ya. Poddubnyi, E. G. Erenburg*

S u m m a r y

The state of branching in isoprene polymers with about 85% *cis* 1—4 units, prepared in the presence of a complex catalyst and of a lithium catalyst, has been investigated by determining the intrinsic viscosity of fractions in an ideal solvent. Equations have been derived for both types of polymers, correlating the intrinsic viscosity in benzene with the molecular weight.

\* Меньшая величина объемных эффектов в бензоле для гуттаперчи по сравнению с натуральным каучуком наблюдалась Флори [6], однако здесь этот эффект составлял всего 12% для молекулярного веса  $\sim 300\,000$ .