

**ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ**
1963

Том V

№ 7

678.762

**К МЕТОДИКЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВЫХ
РАСПРЕДЕЛЕНИЙ-*цис*-1,4-ПОЛИБУТАДИЕНОВ ПО ДАННЫМ
СЕДИМЕНТАЦИИ В «ИДЕАЛЬНОМ» РАСТВОРИТЕЛЕ**

И. Я. Поддубный, В. А. Гречановский, М. И. Мосевич

Известно, что анализ молекулярно-весовых распределений (МВР) полимеров, полученных в различных условиях синтеза, может оказать существенную помощь при изучении механизма полимеризации. В последнее время разработка и применению этого метода был посвящен ряд работ [1—3]. Можно считать общепризнанным, что седиментационный анализ является как наиболее прямым и точным, так и наиболее удобным среди других методов определения МВР полимеров. Метод ультрацентрифугирования особенно эффективен при исследовании термодинамически идеальных систем полимер — растворитель, так как именно в таких системах в максимальной степени используется разрешающая способность прибора. Данная работа посвящена изучению седиментационных характеристик в растворителе, близком к «идеальному», образцов *цис*-1,4-полибутадиенов, полученных полимеризацией на различных комплексных катализаторах.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

1. Исследованные полимеры. Фракционирование. Изучались два лабораторных образца полибутадиена. Первый образец Д-1 был получен полимеризацией на гетерогенном комплексном катализаторе $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3 + \text{TiCl}_4$, [4], второй образец Д-2 — на гомогенном каталитическом комплексе $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3 + \text{CoCl}_2$ [5, 6].

Характеристика фракций исследованных полибутадиенов

Фракция, №	Образец Д-1				Образец Д-2			
	S_e , свидб.	$D_e \cdot 10^7$, с.м 2 /сек	$M \cdot 10^{-2}$	M_w/M_n	S_e , свидб.	$D_e \cdot 10^7$, с.м 2 /сек	$M \cdot 10^{-2}$	M_w/M_n
I	23,0	1,90	1080	1,03	24,0	2,00	1040	1,04
II	20,4	2,05	875	1,03	15,2	3,30	445	1,05
III	13,7	3,10	395	1,05	10,2	5,01	186	1,07
IV	11,7	4,00	262	1,07	7,0	6,79	90	1,08
V	8,5	5,30	142	1,09	5,3	8,62	54	1,11
VI	5,35	8,63	55	—	4,3	10,81	34,7	—

Методом инфракрасной спектроскопии было установлено, что оба полимера содержат около 90% *цис*-1,4 звеньев. Фракционирование полимеров осуществлялось путем дробного осаждения из бензольных растворов с последующим переосаждением. Полидисперсность фракций характеризовали отношением их средневесового (M_w) и среднечисленного (M_n) молекулярных весов, полученных на основании анализа седиментационных диаграмм.

Как видно из приводимой таблицы, величины M_w/M_n для исследованных фракций близки к единице, что свидетельствует об их высокой гомогенности.

2. Выбор растворителя. В качестве растворителя использовали смесь гексана с гептаном в отношении 1 : 1 (по объему). Указанный растворитель, как следует из приводимых ниже данных, при обычных температурах проведения седиментационных опытов является для полибутиадиенов, содержащих ~ 90% цис-1,4 звеньев, растворителем, близким к термодинамически идеальному. На рис. 1 нанесена зависимость температуры осаждения фракций из гексан-гептановых растворов (T_p) при концентрациях, близких к критическим, от молекулярного веса.

Из рисунка видно, что θ -температуры, определенные экстраполяцией критических температур смешения (T_p) к $M = \infty$, для обоих полимеров весьма близки и лежат около 5°.

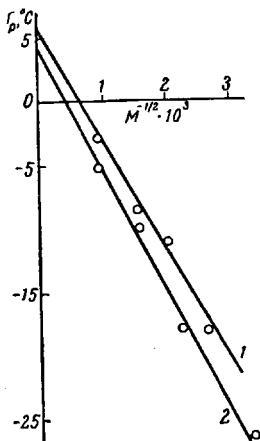


Рис. 1

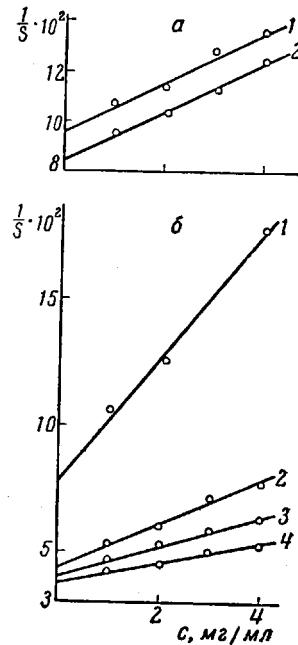


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость критической температуры осаждения фракций из смеси гексана с гептаном с соотношением компонент 1 : 1:
1 — образец Д-1; 2 — образец Д-2

Рис. 2. Концентрационная зависимость константы седиментации:

а—для IV фракции Д-1: 1—при температуре $\theta = 5^\circ$; 2 — при температуре 20° ;
б—то же для фракции Д-1 при температуре 20° : 1—в октане; 2—в смеси гексан-гептан 1 : 1; 3 — в смеси гексан-гептан 3 : 1; 4 — в смеси гексан-гептан 6 : 1

Кроме того, выбранный растворитель является технически очень удобным для исследования полибутиадиенов в ультрацентрифуге вследствие значительных различий в величинах показателей преломления ($\Delta n = 0,13$) и плотностей ($\Delta \rho = 0,26$) полимера и растворителя. Малая вязкость растворителя и высокое значение $\Delta \rho$ позволяют значительно снизить нижний предел молекулярных весов, доступный для анализа в ультрацентрифуге методом скоростной седиментации. В то же время, большое сходство физических свойств компонентов растворителя обеспечивает полную однородность системы в центробежных полях 200 000 g.

3. Изучение концентрационной зависимости констант седиментации. Седиментационные опыты проводили на воздушной ультрацентрифуге, оснащенной оптической схемой Фильпotta — Свенссона с фазоконтрастной пластинкой, при скорости вращения ротора от 42 тыс. до 52 тыс. об/мин., что соответствует центробежным полям 150 000 — 190 000 g. Температуру ротора поддерживали с точностью $\pm 0,3^\circ$. Особое внимание было уделено выяснению вопроса о концентрационной зависимости константы седиментации $S(c)$. Прежде всего отметим, что в исследованных в данной работе системах полимер — растворитель, как и в изученной нами ранее термодинамически идеальной системе дивинилстирольный сополимер — *n*-октан [8], зависимость $S(c)$ была обнаружена во всем интервале молекулярных весов, вплоть до 40 тыс.

Весьма интересным представляется тот факт, что характер зависимости $S(c)$ в выбранном растворителе сохраняется в довольно широкой области температур выше θ -точки. Это иллюстрируется на рис. 2, а, где приведена зависимость $1/S$ от c для IV фракции Д-1 ($M \sim 260$ тыс.) при температурах $+5^\circ$ и $+20^\circ$.

Были получены также данные о влиянии природы растворителя на характер зависимости $S(c)$. С этой целью изучали концентрационную зависимость для I фракции

образца Д-1 ($M \sim 1,1 \cdot 10^6$) (при температуре $+20^\circ$ в октане — термодинамически «хорошем» растворителе и в смесях гексан-гептан с отношением компонент $1 : 1$, $3 : 1$ и $6 : 1$ соответственно, т. е. в «плохих» растворителях).

Для двух последних растворителей точные значения θ -температур не определяли, однако качественно было установлено, что температура $+20^\circ$ очень близка к θ -точке для смеси гексан-гептан $3 : 1$, а для смеси этих компонент в отношении $6 : 1$ лежит ниже ее. Соответствующие данные приведены на рис. 2,б.

Как видно из этого рисунка, концентрационная зависимость при переходе от «хорошего» растворителя (*n*-октана) к «плохому» (смесь гексан-гептан $1 : 1$) резко уменьшается, а затем изменяется довольно незначительно и сохраняется даже для растворителя, θ -точка которого лежит выше температуры опыта (смесь гексан-гептан $6 : 1$).

Таким образом, в изученных системах полибутиадиен — смеси гексан-гептан различного состава характер зависимости константы седиментации от концентрации изменяется сравнительно слабо и не исчезает в достаточно широкой области как температур, так и составов смеси. Указанное обстоятельство являлось одной из главных причин выбора в качестве основного растворителя смеси гексан-гептан в отношении компонент $1 : 1$ при температуре $+20^\circ$.

При использовании этого растворителя, являющегося весьма близким к термодинамически идеальному, характер зависимости $S(c)$ практически такой же, как и в θ -точке, а проведение седиментационных измерений при температурах, несколько превышающих критическую температуру смешения для фракций любого молекулярного веса, исключает опасность выпадения полимера из раствора во время опыта.

4. Зависимость константы седиментации от молекулярного веса. Для всех исследованных фракций определяли константы седиментации при 4 различных концентрациях, а значения S_0 , соответствующие бесконечному разбавлению, находили графической экстраполяцией зависимости $1/S = f(c)$.

Молекулярные веса фракций определяли из независимых измерений констант седиментации и диффузии и рассчитывали по формуле Сведберга

$$M = \frac{S_0}{D_0} \cdot \frac{RT}{1 - v\rho_0}. \quad (1)$$

Здесь S_0 , D_0 — экстраполированные к бесконечному разбавлению константы седиментации и диффузии; R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура, v — удельный парциальный объем полимера, ρ_0 — плотность растворителя.

Для изученной системы полимер — растворитель $1 - v\rho_0 = 0,28$. Коэффициенты диффузии определяли на диффузионной установке, оптическая схема которой основана на предложенной Цветковым модификации поляризационного интерферометра Лебедева [9]. Применение указанной оптической схемы позволяет производить измерения коэффициентов диффузии при достаточно малых концентрациях ($\sim 0,5 \text{ мг/мл}$), избегая необходимости экстраполяции данных к бесконечному разбавлению.

Экстраполированные значения констант седиментации S_0 и диффузии D_0 и вычисленные по уравнению (1) молекулярные веса фракций исследованных полимеров приведены в таблице. Данные о зависимости S_0 от молекулярного веса для фракций образцов Д-1 и Д-2 приведены соответственно на рис. 3,а и б. В аналитической форме эти зависимости имеют вид *:

$$S_0 = 2,80 \cdot 10^{-2} M^{0,48}; \quad \text{для образца Д-1}$$

$$S_0 = 2,33 \cdot 10^{-2} M^{0,50}; \quad \text{для образца Д-2}$$

(здесь и далее константы седиментации выражены в сведбергах).

Для практических целей весьма полезными могут быть данные о зависимости констант седиментации, определенных при конечных концентрациях, от молекулярного веса $S_c(M)$. Эти данные также представлены на рис. 3,а и б.

Анализ приводит к следующим уравнениям зависимости $S_c(M)$ для исследованных полимеров (область изменения молекулярных весов

* Пока статья была в наборе, была опубликована работа Моральо (La Chimica e Industria, 44, 352, 1962), где для цис-1,4-полибутиадиена в качестве псевдоидеального растворителя использовалась смесь *n*-гептана с изооктаном. Уравнение $S_0 = f(M)$, полученное в этой работе, совпадает (после введения поправок на вязкость и плотность растворителя) с уравнением, полученным нами для образца Д-1, в пределах 3 %. Этот факт свидетельствует о том, что конформация полимерной цепи в псевдоидеальных растворителях, по крайней мере в данном случае, слабо зависит от их композиции.

$50 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^6$):

Для образца Д-1	Для образца Д-2
$S _{c=2 \text{ мг/мл}} = 6,24 \cdot 10^{-2} M^{0,40}$	$S _{c=2 \text{ мг/мл}} = 4,44 \cdot 10^{-2} M^{0,44}$
$S _{c=4 \text{ мг/мл}} = 12,5 \cdot 10^{-2} M^{0,33}$	$S _{c=4 \text{ мг/мл}} = 5,51 \cdot 10^{-2} M^{0,40}$

Сравнение приведенных уравнений $S_c(M)$ с соответствующими уравнениями, полученными ранее для бутадиенового каучука в октане [10], приводит к заключению, что при использовании растворителя, близкого к «идеальному», разрешающая способность ультрацентрифуги, пропорциональная показателю степени в уравнении $S(M)$, повышается почти вдвое.

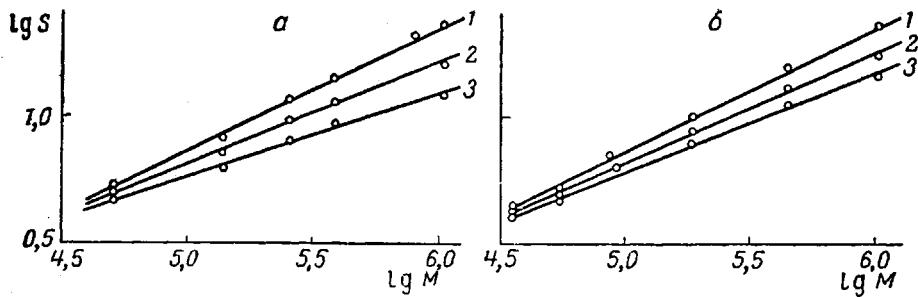


Рис. 3. Зависимость константы седиментации от молекулярного веса: а — для образца Д-1; б — для образца Д-2 при различных концентрациях.
1 — экстраполированная к бесконечному разбавлению; 2 — для $c = 2 \text{ мг/мл}$; 3 — для $c = 4 \text{ мг/мл}$

При сопоставлении найденных зависимостей $S_c(M)$ для образцов Д-1 и Д-2 обращает на себя внимание тот факт, что с увеличением концентрации усиливаются различия в функциях $S_c(M)$ для обоих полимеров. Это обстоятельство связано с тем, что характер зависимости $S(c)$ для указанных систем полимер — растворитель не одинаков, что, в свою очередь, по-видимому, обусловлено структурными различиями исследованных полимеров.

Так как по микроструктуре (содержанию *цис*-1,4- и 1,2-звеньев) образцы Д-1 и Д-2 практически не отличаются, следует предполагать, что исследованные полимеры имеют разные степени разветвленности. Действительно, было установлено, что при равных значениях молекулярного веса характеристическая вязкость фракций образца Д-2 оказывается ниже, чем для образца Д-1. Эти данные непосредственно указывают на большую разветвленность цепи у образца Д-2.

Таким образом, использование полученных уравнений зависимости $S_c(M)$ позволяет учитывать структурные особенности полимеров при построении молекулярно-весовых распределений.

Остановимся еще на одном важном обстоятельстве. Высокая разрешающая способность ультрацентрифуги в θ -растворителях, даже при концентрациях 2—4 мг/мл, позволяет предполагать, что в этом случае при расчете МВР нет необходимости проводить экстраполяцию данных к бесконечному разбавлению. Вместо этого для расчета МВР могут быть использованы уравнения $S_c(M)$ [8].

Такой метод нахождения функций МВР не является абсолютно строгим, однако позволяет получить МВР полимеров с достаточной для практических целей точностью без проведения громоздких, трудоемких расчетов по экстраполяции данных к бесконечному разбавлению. Последнее обстоятельство особенно важно при проведении исследований, связанных с необходимостью определения МВР большого количества образцов полимеров, в частности, при изучении механизма полимеризации, а также при

установлении зависимостей свойств полимеров от характера их молекулярно-весового распределения.

В заключение мы считаем своим приятным долгом выразить благодарность Р. К. Цветковой за помощь при диффузионных измерениях.

Выводы

1. Изучены седиментационные характеристики *cis*-1,4-полибутадиенов, полученных на различных комплексных катализаторах в растворителе, близком к «идеальному». Установлено, что характер концентрационной зависимости констант седиментации для исследованных полимеров слабо изменяется в довольно широкой области около θ -точки.

2. Для указанных полимеров получены уравнения зависимости константы седиментации от молекулярного веса как для бесконечного разбавления $S_0(M)$, так и для конечных концентраций $S_c(M)$.

3. Предложен приближенный метод, позволяющий характеризовать молекулярно-весовые распределения полимеров, на основании данных седиментации без экстраполяции их к бесконечному разбавлению.

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

Поступила в редакцию
30 XII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Я. Френкель, Сб. Успехи химии и технологии полимеров, т. 3. Госхимиздат, 1960.
2. С. Е. Бреслер, М. И. Мозевичкий, И. Я. Поддубный, Шин Гуань-и, Высокомолек. соед., 3, 820, 1961.
3. С. Я. Френкель, А. М. Крайдель и др., Ж. физ. химии, 34, 327, 1960.
4. Дж. Натта, Химия и технология полимеров, 7, 112, 1961.
5. С. Hongiave, R. Castelli, G. F. Scosse, Chimica e industria, 43, 625, 1961.
6. Б. А. Долгоплоск, Е. Н. Кропачева и др., Докл. АН СССР, 135, 847, 1960.
7. P. I. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, 1953.
8. И. Я. Поддубный, В. А. Гречановский, М. И. Мозевичкий, А. В. Подалинский, Высокомолек. соед., 5, 1042, 1963.
9. В. Н. Цветков, Ж. эксперим. и теор. физ., 21, 701, 1951.
10. С. Е. Бреслер, И. Я. Поддубный, С. Я. Френкель, Ж. техн. физ., 23, 1521, 1953.

ON A METHOD FOR DETERMINING THE MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTIONS OF CIS-1,4-POLYBUTADIENES FROM SEDIMENTATION DATA IN AN «IDEAL SOLVENT»

I. Ya. Poddubnyi, V. A. Grechanovskii, M. I. Mosevitskii

Summary

The sedimentation characteristics of two *cis*-1,4-polybutadiene specimens prepared with the aid of different complex catalyst systems have been investigated. It has been found that the concentration dependence of the sedimentation constant is retained over a rather wide region in the vicinity of the θ -point. Equations have been derived, permitting an approximate evaluation of the molecular weight distribution of *cis*-1,4-polybutadienes on the basis of sedimentation data at finite concentrations in a θ -solvent, without extrapolating to infinite dilution.