

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

*Том AIX*

*№ 1*

*1967*

УДК 678.01:53+678.76

**ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ПОЛИ-2-ТРЕТ. БУТИЛБУТАДИЕНА**

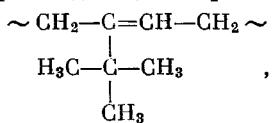
***В. С. Сказка, М. Кожокару, Г. А. Фокин, Л.Ф.Рогулева***

Полибутадиен (ПБД) и его производные служат основой для многих технически важных продуктов. Поэтому свойства ПБД неоднократно являлись объектом многосторонних исследований [1—4].

Представляет интерес сравнительное изучение физических свойств макромолекул бутадиеновых каучуков с различными боковыми группами, что исследовалось относительно мало. В связи с этим в настоящей работе изучены гидродинамические свойства растворов поли-2-трет.бутилбутадиена (Птр. ББ).

**Данные эксперимента**

Образцы Птр. ББ, мономерная единица которого имеет следующее строение:



получены полимеризацией растворенного в гептане 2-трет. бутилбутадиена-1,3 в присутствии катализатора бутиллития.

**Физические свойства макромолекул Птр. ББ**

| Образец,<br>№ | [η]<br>окт | [η]<br>бенз | D·10 <sup>7</sup> | S·10 <sup>13</sup> | M <sub>S,D</sub> ·10 <sup>-5</sup> | ( $\bar{h}^2$ ) <sub>D</sub> <sup>1/2</sup> | ( $\bar{h}^2$ ) <sub>0</sub> <sup>1/2</sup> | α    | ( $\bar{h}^2_0/\bar{h}^2_f$ ) <sup>1/2</sup> | $A_0 \cdot 10^{10}$<br>спр/град |
|---------------|------------|-------------|-------------------|--------------------|------------------------------------|---|---|------|--|---------------------------------|
| 62            | 0,20       | 0,21        | 5,26              | 3,20               | 0,59                               | 280   | 240   | 1,18 | 2,50   | 2,2                             |
| 67            | 0,37       | —           | 4,67              | 4,00               | 0,83                               | 310   | 230   | 1,36 | 2,06   | 2,7                             |
| 18            | 0,42       | 0,38        | 4,22              | 4,70               | 1,07                               | 340   | 250   | 1,37 | 1,98   | 2,8                             |
| 11            | 0,53       | 0,54        | 3,94              | 5,00               | 1,22                               | 370   | 260   | 1,45 | 1,90   | 2,9                             |
| 16            | 0,60       | 0,57        | 3,42              | 5,40               | 1,52                               | 420   | 290   | 1,45 | 1,94   | 2,9                             |
| 65            | 0,62       | 0,62        | 3,00              | 5,65               | 1,81                               | 480   | 340   | 1,43 | 2,05   | 2,7                             |
| 73            | 1,00       | —           | 2,43              | 8,03               | 3,18                               | 600   | 390   | 1,52 | 1,82   | 3,1                             |
| 32            | —          | 1,07        | 2,40              | 8,10               | 3,25                               | 600   | 390   | 1,55 | 1,77   | 3,1                             |
| 17            | —          | 1,63        | 1,40              | 10,0               | 6,90                               | 1040  | 660   | 1,57 | 2,06   | 2,7                             |
| 70            | —          | 2,85        | 1,20              | 11,0               | 8,80                               | 1210  | 670   | 1,82 | 1,84   | 3,0                             |
| Среднее       |            |             |                   |                    |                                    |   |   |      |  | 2,9                             |

Исследовали седиментацию, диффузию и вязкость десяти образцов Птр. ББ различного молекулярного веса в n-октане. Была измерена также характеристическая вязкость [η] растворов Птр. ББ в бензole.

Вязкость растворов образцов Птр. ББ измеряли при температуре 21° в вискосизиметре Оствальда. Значения характеристических вязкостей [η], полученные экстра-

поляризацией зависимости удельной вязкости  $\eta_{sp}/c$  от концентрации  $c$  к  $c = 0$ , приведены во 2-м и 3-м столбцах таблицы. Видно, что величины  $[\eta]$  в *n*-октане и бензоле практически совпадают для всех образцов.

Определение коэффициентов диффузии  $D$  растворов образцов Птр. ББ в *n*-октане производили на поляризационном диффузиометре [5] при  $21^\circ$  и концентрации раствора  $0,05 \text{ г}/100 \text{ см}^3$ . Вычисление коэффициентов диффузии производили по методу площадей и максимальных ординат. На рис. 1 изображена зависимость величины

$$1/K = 4Dt \quad (1)$$

от времени  $t$  для нескольких образцов Птр. ББ. Вычисленные по наклону полученных прямых коэффициенты диффузии  $D$  приведены в 4-м столбце таблицы.

Ввиду малости концентраций исследованных растворов кэофициенты диффузии считали совпадающими с коэффициентами диффузии при бесконечном разбавлении [6].

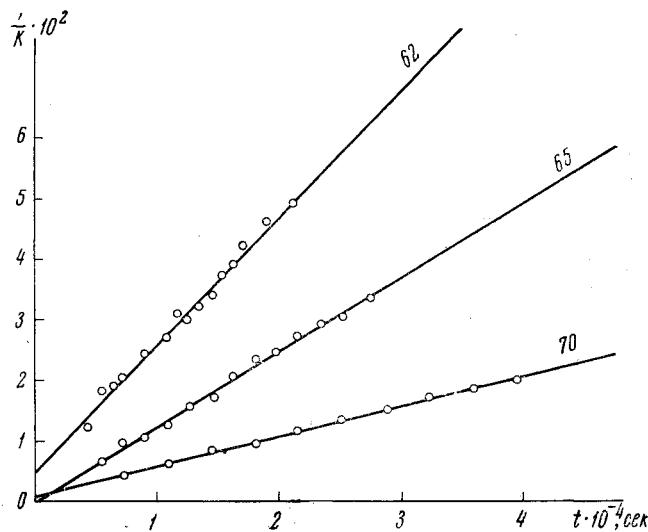


Рис. 1. Зависимость величины  $1/K = 4Dt$  от  $t$  для растворов трех образцов Птр. ББ в *n*-октане

Цифры на кривых соответствуют номерам образцов

Определение констант седиментации проводили на ультрацентрифуге УЦА-4. Скорость вращения ротора составляла  $4,2 \cdot 10^4 \text{ об}/\text{мин}$ , температура  $-21,0 \pm 0,3^\circ$ . Ультрацентрифуга была снабжена поляризационно-интерферометрической оптикой [7]. Константы седиментации  $S$  образцов Птр. ББ были определены по формуле [8]:

$$S = \frac{1}{\omega^2} \frac{d \ln x_m}{dt}, \quad (2)$$

где  $x_m$  — радиальная координата границы раствор — растворитель в седиментационной кювете,  $\omega$  — угловая скорость ротора.

Как следует из уравнения (2), зависимость  $\lg x_m$  от  $t$  выражается прямой линией, наклон которой определяет величину  $S$ . На рис. 2 представлена подобная зависимость для раствора 16-го образца. Для двух наиболее высокомолекулярных образцов (17 и 70) была обнаружена концентрационная зависимость константы седиментации и проведена экстраполяция на нулевую концентрацию раствора. Для всех остальных образцов измерения проводили при концентрации растворов, равной  $0,05 \text{ г}/100 \text{ мл}$ . Вычисленные значения  $S$  приведены в 5-м столбце таблицы.

### Обсуждение результатов

Молекулярные веса  $M$  образцов Птр. ББ, приведенные в 6-м столбце таблицы, рассчитаны по формуле Сведберга [8]:

$$M_{S, D} = \frac{S}{D} \frac{RT}{1 - \bar{\nu} \rho} \quad (3)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура,  $\rho$  — плотность растворителя,  $\bar{v} = 1,07 \text{ см}^3/\text{г}$  — парциальный удельный объем Птр. ББ в *n*-октане, определенный никнометрически [8].

На рис. 3 изображена в двойном логарифмическом масштабе зависимость характеристических вязкостей  $[\eta]$  растворов исследованных образцов от степени полимеризации  $P = M / M_0$ , где  $M_0 = 110$  — молекулярный

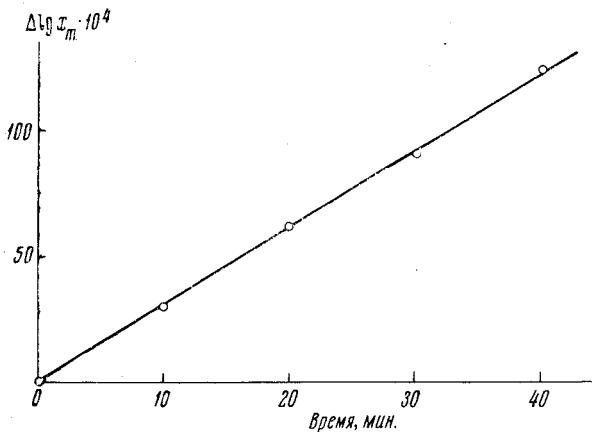


Рис. 2. Зависимость  $\Delta \lg x_m$  от  $t$  для раствора 16-го образца Птр. ББ в *n*-октане

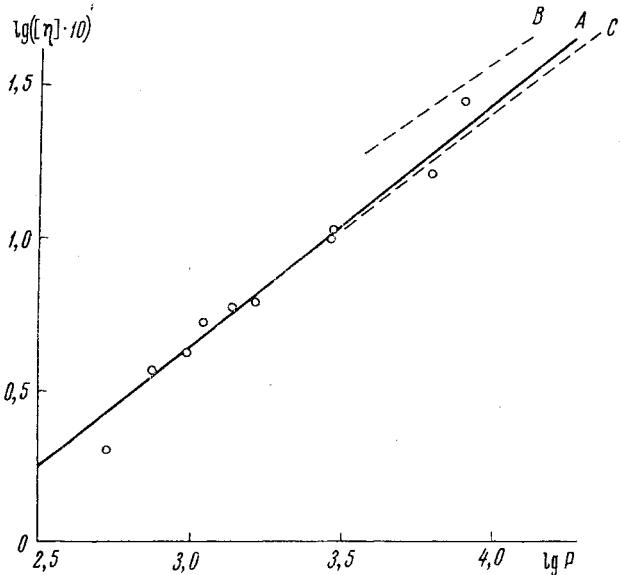


Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости  $[\eta]$  от степени полимеризации  $P$  для растворов образцов Птр. ББ в *n*-октане

вес мономера. Экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на прямую  $A$ , отвечающую уравнению

$$(\eta) = 1,8 \cdot 10^{-3} P^{0,8}. \quad (4)$$

Значение показателя степени 0,8 в этом уравнении характеризует *n*-октан как термодинамически хороший растворитель для Птр. ББ. На том же рисунке приведены данные Рибейроля и др. [1] по катализитическому

ПБД в циклогексане (пунктирная прямая  $B$ ) и Купера и др. [2] по катализитическому чис-ПБД в бензоле (пунктирная прямая  $C$ ).

Сопоставление наших и литературных данных показывает, что показатели степени в уравнениях Марка — Куна — Хаувинка для ПБД в различных растворителях и для Птр. ББ в *n*-октане мало отличаются друг от друга, и сами численные значения  $[\eta]$  при одинаковых  $P$  тоже близки по величине. Отсюда следует, что введение третичной бутильной боковой группы

сравнительно мало изменяет гидродинамическое поведение макромолекул Птр. ББ в растворе.

На рис. 4 в двойном логарифмическом масштабе приведены зависимости коэффициентов диффузии  $D$  и констант седиментации  $S$  от степени полимеризации  $P$ , описываемые уравнениями

$$D = 2,6 \cdot 10^{-5} P^{-0,60}, \quad (5)$$

$$S = 3,1 \cdot 10^{-14} P^{0,40}. \quad (6)$$

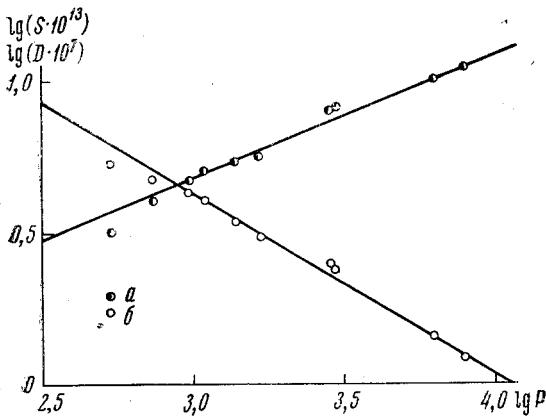


Рис. 4. Зависимость коэффициента диффузии  $D$  (a) и константы седиментации  $S$  (б) от  $P$  для растворов образцов Птр. ББ в *n*-октане

стояние  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  между концами макромолекулы может быть вычислено из значений коэффициента поступательного трения  $f$  макромолекулы в растворе по теории Кирквуда — Райзмана [9]:

$$f = 5,11 \eta_0 (\bar{h}^2)^{1/2}, \quad (7)$$

где  $\eta_0$  — вязкость растворителя.

Величина  $f$  связана с коэффициентом поступательной диффузии  $D$  соотношением:

$$f = \frac{kT}{D}, \quad (8)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана.

Результаты вычисления  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  по этим формулам представлены в 7-м столбце таблицы. Теория характеристической вязкости растворов полимеров позволяет определить невозмущенные размеры макромолекулы из данных для хорошего растворителя. В работе [10] получено выражение, связывающее характеристическую вязкость в хорошем растворителе с величиной исключенного объема макромолекулы:

$$\frac{[\eta]}{\sqrt{M}} = K_\theta + 0,51 \Phi_\theta B \sqrt{M}, \quad (9)$$

где  $\Phi_\theta = 2,87 \cdot 10^{24}$  — теоретическое значение константы Флори в  $\theta$ -растворителе,  $B$  — величина, пропорциональная исключенному объему,  $K_\theta$  — постоянная в уравнении

$$[\eta]_\theta = K_\theta M^{0,5}. \quad (10)$$

Значение  $K_\theta$  получается линейной экстраполяцией зависимости  $[\eta]/\sqrt{M}$  от  $\sqrt{M}$  к  $M = 0$ . Подобная экстраполяция для Птр. ББ изображена на рис. 5 и дает  $K_\theta = 5,0 \cdot 10^{-4}$ . Близкое значение величины  $K_\theta$  получается и при использовании уравнений работы [11].

По теории Флори:

$$K_\theta = \Phi_\theta \left( \frac{\bar{h}_\theta^2}{M} \right)^{1/2}, \quad (11)$$

откуда и определяются невозмущенные размеры макромолекулы  $(\bar{h}_\theta^2)^{1/2}$ . Результаты вычисления  $(\bar{h}_\theta^2)^{1/2}$  для образцов Птр. ББ приведены в 8-м

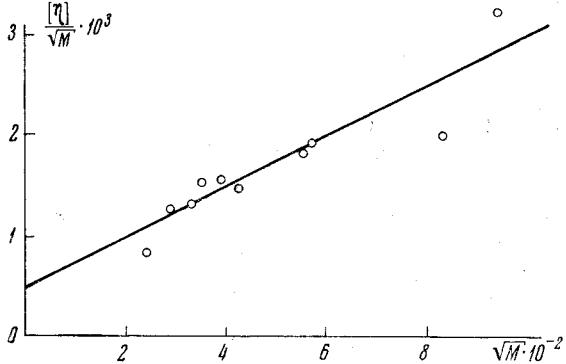


Рис. 5. Зависимость  $[\eta] / \sqrt{M}$  от  $\sqrt{M}$  для растворов образцов Птр. ББ в *n*-октане

столбце таблицы. В 9-м столбце таблицы помещены значения коэффициента  $a$ , характеризующего степень набухания макромолекулы в растворе:

$$a = \left( \frac{\bar{h}^2}{\bar{h}_\theta^2} \right)^{1/2}. \quad (12)$$

Термодинамическая жесткость макромолекулы описывается отношением  $(\bar{h}_\theta^2 / \bar{h}_f^2)^{1/2}$ , где  $(\bar{h}_f^2)^{1/2}$  — размеры макромолекулы в предположении полной свободы вращения вокруг одиночных связей. Полагая, что для Птр. ББ справедливо выражение

$$(\bar{h}_f^2)^{1/2} = 4,02 \cdot 10^{-8} \sqrt{P} \text{ см}, \quad (13)$$

полученное Флори [12] для натурального каучука, мы рассчитали значения параметра термодинамической жесткости  $(\bar{h}_\theta^2 / \bar{h}_f^2)^{1/2}$  для Птр. ББ, помещенные в 10-м столбце таблицы. Среднее значение

$$(\bar{h}_\theta^2 / \bar{h}_f^2)^{1/2} = 2,0, \quad (14)$$

превышает значение этой величины, полученное для ПБД [3—13] и равное 1,7. Возможно, это обстоятельство связано с увеличением термодинамической жесткости цепи Птр. ББ, обусловленной присутствием третичных бутильных боковых групп.

Для исследованных образцов были вычислены значения диффузионной постоянной

$$A_0 = \eta_0 D T^{-1} (M[\eta])^{1/2}, \quad (15)$$

которые приведены в 11-м столбце таблицы. Средняя величина  $A_0$  для системы Птр. ББ — *n*-октан, по нашим данным, равна  $2,9 \cdot 10^{-10}$  эрг/град, что довольно близко к известному среднему экспериментальному значению  $A_0 = 3,4 \cdot 10^{-10}$  эрг/град для растворов цепных макромолекул с заметным гидродинамическим взаимодействием [14].

В заключение считаем своим приятным долгом выразить благодарность В. Н. Цветкову за внимание и интерес к выполненной работе.

## Выводы

1. Методами диффузии, седиментации и вязкости исследованы образцы Птр. ББ в интервале молекулярных весов  $(0,59-8,80) \cdot 10^5$ , растворенные в *n*-октане.
2. Получены зависимости типа  $M - K - X$  для характеристической вязкости  $[\eta]$  диффузии  $D$  и седиментации  $S$ .
3. С помощью теории Штокмайера — Фиксмана вычислены размеры макромолекул Птр. ББ в  $\theta$ -растворителе и параметры термодинамической жесткости.
4. Показано, что термодинамическая жесткость цепи Птр. ББ, характеризуемая отношением  $(h_0^2/h^2)^{1/2}$ , несколько превышает жесткость цепей ПБД, что, по-видимому, связано с наличием в цепи Птр. ББ третичных бутильных боковых групп.

Ленинградский государственный университет  
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
1 XII 1965

## ЛИТЕРАТУРА

1. P. Ribeyrolles, A. Guyot, H. Benoit, J. Chem. Phys., **56**, 377, 1959.
2. W. Cooper, G. Vaughan, D. E. Eaves, R. W. Madden, J. Polymer Sci., **50**, 159, 1961.
3. R. Cleland, J. Polymer Sci., **27**, 349, 1958.
4. Т. В. Дорохина, А. С. Новиков, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., **1**, 36, 1959.
5. Б. Н. Цветков, Ж. эксперим. и теорет. физ., **21**, 701, 1951.
6. Б. Н. Цветков, С. Н. Кленин, Ж. техн. физ., **29**, 640, 1959.
7. Б. Н. Цветков, В. С. Сказка, Н. А. Никитин, Оптика и спектроскопия, **17**, 119, 1964.
8. T. Svedberg, K. O. Pedersen, The Ultracentrifuge, Oxford, Clarendon, Press, 1940.
9. J. Kirkwood, J. Riseman, J. Chem. Phys., **16**, 565, 1948.
10. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., **C1**, 137, 1963.
11. M. Kurata, W. H. Stockmayer, A. Roig, J. Chem. Phys., **33**, 151, 1960.
12. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1963.
13. H. Wagner, P. Flory, J. Amer. Chem. Soc., **74**, 195, 1952.
14. L. Mandelkern, P. Flory, J. Chem. Phys., **20**, 212, 1952.

---

## STUDY OF HYDRODYNAMIC BEHAVIOUR OF POLY-2-TERT-BUTYLBUTADIENE SOLUTIONS

V. S. Skazka, M. Kojhokaru, G. A. Fomin, L. F. Roguleva

### Summary

Solutions of P-t-BB in *n*-octane have been studied by means of diffusion, sedimentation and viscosity. It has been obtained dependences of intrinsic viscosity, diffusion coefficient and sedimentation constant on degree of polymerization. The thermodynamic rigidity of P-t-BB somewhat exceeds that of polybutadiene chains.