

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

**Том (A) X**

**СОЕДИНЕНИЯ**

1968

**№ 6**

УДК 678.01:53:678.76

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ *цис*-*транс*-ИЗОМЕРИИ НА ГИБКОСТЬ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЦЕПЕЙ ПОЛИБУТАДИЕНА И ПОЛИИЗОПРЕНА

**И. Я. Поддубный, Е. Г. Эренбург, М. А. Еремина**

Изучение гибкости макромолекул полибутадиенов и полизопренов различной микроструктуры позволяет выявить связь между строением изолированных цепей и физическими свойствами полимеров и поэтому уже давно привлекают внимание исследователей.

Как известно, термодинамическая гибкость или свернутость молекулярной цепи характеризуется обычно либо отношением

$$\left( \frac{\bar{h}_\theta^2}{\bar{h}_{\text{св}}^2} \right)^{1/2} = \frac{1+\eta}{1-\eta}$$

(здесь  $\bar{h}_\theta^2$  — средний квадрат расстояния между концами невозмущенной цепи;  $\bar{h}_{\text{св}}^2$  — средний квадрат расстояния между концами цепи или модели свободного вращения;  $\eta$  — средний косинус угла внутреннего вращения), либо числом мономерных звеньев в статистическом сегменте.

При этом реальную макромолекулу можно представить двумя моделями свободно-сочлененной цепи эквивалентными ей, соответственно, в геометрическом и оптическом отношении [1, 2]. Первая характеризуется параметрами  $\bar{h}^2$  и  $h_{\text{макс}}$ , равными  $\bar{h}^2 = \frac{N}{S_{\text{геом}}} A^2$ ,  $h_{\text{макс}} = \frac{N}{S_{\text{геом}}} A$ ; вторая —

величинами средней оптической анизотропии цепи  $\bar{a} = \frac{3}{5}(a_1 - a_2) = \frac{3}{5} S_{\text{опт}}(a - a_\perp)$  и анизотропией максимально вытянутой цепи  $a_{\text{макс}} = N/S_{\text{опт}}(a_1 - a_2)$ , где  $S_{\text{геом}}$  и  $S_{\text{опт}}$  — число мономерных звеньев в геометрическом и оптическом сегментах,  $N$  — степень полимеризации,  $A$  — длина геометрического сегмента,  $(a_1 - a_2)$  — анизотропия сегмента и  $(a_{\parallel} - a_\perp)$  — анизотропия мономерного звена в осях вытянутой цепи.

Таким образом, число мономерных звеньев в сегменте может быть найдено, с одной стороны, из размеров молекулярной цепи, с другой — из значений оптической анизотропии цепи при известной разности поляризуемостей мономерного звена.

Теоретические расчеты, проведенные для ряда моделей полимерных цепей, показали, что значения  $S_{\text{геом}}$  и  $S_{\text{опт}}$  близки друг к другу, и отношение  $S_{\text{опт}} / S_{\text{геом}} < 1$  [1—3].

Результаты, полученные для полимеров диенов, однако, для некоторых структур оказываются противоречивыми. Так, в работе Борисовой [4] на основании расчета потенциальных поверхностей внутреннего вращения было показано, что макромолекулы *цис*-1,4-полибутадиенов-полизопренов должны быть относительно (по отношению к свободному вращению) менее

гибкими, чем соответствующие *транс*-1,4-изомеры, благодаря корреляции внутреннего вращения между соседними мономерными звеньями.

Для натурального каучука и гуттаперчи эти выводы находятся в хорошем согласии с экспериментально найденными отношениями размеров макромолекул в  $\theta$ -растворителях к соответствующим размерам, рассчитанным в представлении свободного вращения [5], но не согласуются с результатами измерений динамического, двойного лучепреломления [6] и фотоэластического эффекта [7].

Для *цикло*-1,4-полибутадиенов экспериментальные данные по гибкости цепей, насколько нам известно, вообще отсутствуют. В связи с этим представлялось интересным провести систематическое исследование гибкости *цикло*-1,4- и *транс*-полибутадиенов и полизопренов и сравнить результаты, полученные различными методами.

В настоящей работе для исследования гибкости указанных полимеров были применены методы измерения характеристической вязкости фракций в идеальном растворителе и двойного лучепреломления в потоке.

### Экспериментальная часть

Образцы. Были изучены: 1) 8 фракций *цикло*-1,4-бутадиенового каучука, полученного под действием комплексного катализатора на основе алюминий-алкила и соли кобальта. (Состав исследуемого полимера: *цикло*-1,4 звеньев — 94%, *транс*-1,4 звеньев — 4% и 1,2 звеньев — 2%); 2) 9 фракций гуттаперчи; 3) образец вальцованного натурального каучука; 4) 4 образца *транс*-1,4-полибутадиенового каучука различного молекулярного веса, полученных эмульсионной полимеризацией бутадиена под влиянием  $RuCl_3$ . (Состав исследуемых образцов: *транс*-1,4 звеньев — 97%; *цикло*-1,4 звеньев — 2%; 1,2-звеньев — 1%).

Фракционирование производили методом двукратного дробного осаждения в системе бензол — метиловый спирт. Образцы натурального каучука и гуттаперчи перед фракционированием очищали двукратным пересаждением из бензольного раствора метилового спирта и последующим экстрагированием ацетоном в течение 20 час. Фракционирование гуттаперчи проводили в атмосфере аргона при  $30^\circ$  (ниже указанной температуры наблюдалась кристаллизация полимера из осаждающей смеси).

Растворители, используемые при работе с изопреновыми каучуками, предварительно насыщали инертным газом.

Все исследуемые растворы подвергали центрифугированию в течение 1 часа при  $2 \cdot 10^4 g$  ( $g$  — ускорение силы тяжести).

### Методика измерения

Молекулярные веса полимеров измеряли осмотическим методом. Измерение вязкости растворов проводили в вискозиметре Уббелоде. Для наиболее высокомолекулярных образцов была исследована зависимость вязкости от градиента скорости до значений градиентов  $50$ — $100 \text{ с}^{-1}$ .

Измерения двойного лучепреломления в потоке производили в двух приборах: динамооптиметре с внутренним ротором (рабочая длина — 30 мм, величина зазора — 0,31 мм) и в универсальном динамооптиметре с внешним ротором (рабочая длина — 100 мм, зазор — 0,65 мм).

$\theta$ -температура устанавливалась по зависимости критической температуры осаждения фракций от молекулярного веса [8].

### Результаты измерения

Результаты измерений молекулярного веса и характеристической вязкости в бензole при  $25^\circ$  и  $\theta$ -растворителях приведены в табл. 1.

В качестве  $\theta$ -растворителя как для *цикло*-полибутадиена, так и для гуттаперчи использовали диоксан. Значения  $\theta$ -температур оказались равными для гуттаперчи  $47,7^\circ$ , а для *цикло*-полибутадиена  $20,2^\circ$  (рис. 1).

На основании полученных результатов (рис. 2, а — б) были установлены уравнения зависимости  $[\eta] = f(M)$ . Соответствующие уравнения имеют вид:

для гуттаперчи	$[\eta] = 3,55 \cdot 10^{-4} M^{0,71}$	в бензole
	$[\eta]_0 = 1,91 \cdot 10^{-3} M^{0,5}$	в диоксане
для <i>цикло</i> -полибутадиена	$[\eta] = 4,14 \cdot 10^{-4} M^{0,7}$	в бензole
	$[\eta]_0 = 2,05 \cdot 10^{-3} M^{0,5}$	в диоксане

На тех же рисунках приведены известные литературные данные [5, 9], полученные в других  $\theta$ -растворителях и в бензоле.

Результаты измерения динамического двойного лучепреломления представлены в табл. 1. Измеряемое двойное лучепреломление во всех случаях было обусловлено собственной анизотропией макромолекул исследуемых полимеров, так как разность показателей преломления растворителя и полимера не превышает 0,02 (в качестве растворителя использовали бензол).

При расчете анизотропии макромолекул вводили поправку на двулучепреломление бензола, которая в случае растворов низкомолекулярных полимеров составляла до 30% наблюдаемого эффекта.

Зависимость углов ориентации имела место только для наиболее высокомолекулярных фракций *цис*-1,4-полибутадиена и образца натурального каучука. Для остальных полимеров углы ориентации были близки к 45°.

С целью проверки обнаруженного в последние годы влияния природы растворителя на наблюдаемое двулучепреломление [10] две фракции гуттаперчи были дополнительно исследованы в изотропном растворителе  $CCl_4$ . Результаты с учетом эффекта формы практически не отличаются от полученных в бензоле.

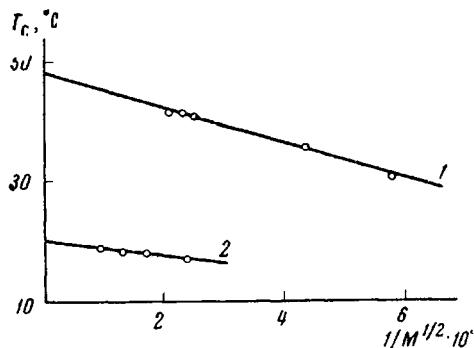


Рис. 1. Зависимость критической температуры осаждения фракций от молекулярного веса:

1 — гуттаперча; 2 — *цис*-1,4-полибутадиен в диоксане

Таблица 1

Результаты измерений динамического двойного лучепреломления

Образец	Фракция и образец, №	$M \cdot 10^{-3}$	$[\eta] \frac{100 \text{ см}^2}{\text{г}}$ , бензол	$[\eta]_0 \frac{100 \text{ см}^2}{\text{г}}$	$[\eta]/[\eta]_0 \cdot 10^{11}$	$\frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)} \cdot 10^{11}$
<i>цис</i> -1,4-Полибутадиен	2	1200	7,74	2,12	—	—
	3	—	7,10	—	52,1	50
	4	1050	6,50	2,06	—	—
	5	600	4,63	1,63	—	—
	5'	—	4,30	—	51,2	48,6
	6	—	4,10	—	51,2	47,8
	8	184	2,03	0,87	51,7	53,5
	10	88	1,18	0,63	—	—
<i>транс</i> -1,4-Полибутадиен	1	23,4	0,475	—	56,0	59,0
	2	—	0,33	—	54,3	59,3
	3	18,3	0,40	—	52,7	58,8
	4	—	0,22	—	—	59,5
Натуральный каучук	1	—	5,0	—	39	38,1
Гуттаперча	2'	2,41	2,46	0,95	—	—
	1	—	2,31	—	40,3	—
	3'	—	2,10	—	40,0	—
	3	1,89	1,83	0,84	—	—
	4'	1,62	1,75	0,77	—	—
	4	—	1,23	—	40,6	—
	5	52	0,81	0,42	—	—
	6	29	0,51	0,34	—	—
	7'	—	0,43	—	40,7	—

Обработку экспериментальных результатов производили двумя способами: методом двойной экстраполяции и методом Петерлина [11]. Как следует из табл. 1 и рис. 3, величина  $\Delta n/g(\eta - \eta_0)$  для цис- и транс-полибутиадиенов и натурального каучука в соответствии с выводами Петерлина не зависит от концентрации раствора и молекулярного веса образца и в пределах 10% совпадает с отношением характеристических величин  $[n]/[\eta]$ .

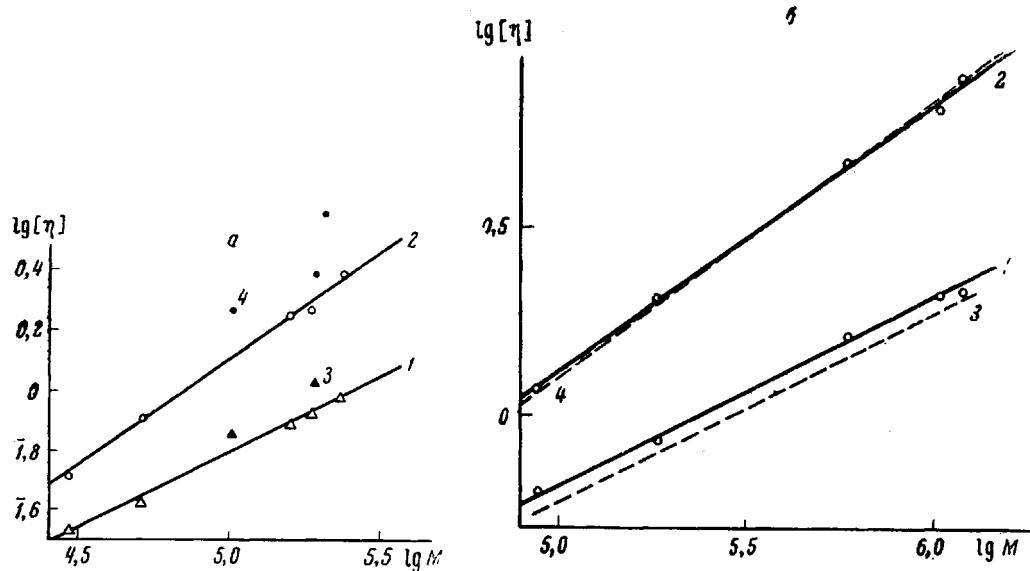


Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости от молекулярного веса:  
 а — для гуттаперчи: 1 — в диоксане; 2 — в бензole; 3 — в пропилацетате [5]; 4 — в бензole [5]; б — для цис-1,4-полибутиадиена: 1 — в диоксане; 2 — в бензole; 3 — в изобутилацетате [9]; 4 — в бензole [9]

Как известно, для гауссовского молекулярного клубка разность поляризаций статистического сегмента связана с величиной  $[n]/[\eta]$  следующим соотношением:

$$a_1 - a_2 = \frac{45kT}{4\pi} \frac{n_s}{(n_s^2 + 2)^2} \frac{[n]}{[\eta]},$$

где  $n_s$  — показатель преломления растворителя;  $T$  — абсолютная температура;  $k$  — постоянная Больцмана.

Таблица 2

Анизотропия и гибкость макромолекул полимеров

Образец	$(a_1 - a_2) \cdot 10^{25} \text{ см}^3$	$(a_{  } - a_{\perp}) \cdot 10^{25} \text{ см}^3$	$S_{\text{опт.}}$	$S_{\text{геоп}}$	$\left( \frac{\bar{h}^2 \theta}{\bar{h}^2_{\text{CB}}} \right)^{1/2}$
цис-1,4-Полибутиадиен	63	30,8	2,0	2,2 2,1	1,70 1,65 [9]
транс-1,4-Полибутиадиен	71	37,4	1,9	—	—
Натуральный каучук	48	30,5	1,6	2,0	1,60 [5]
Гуттаперча	49	31	1,6	2,2 2,5	1,3 1,4 [5]

Соответственно, величины  $(a_1 - a_2)$ , представленные в табл. 2, являются средними из значений  $(a_1 - a_2)$ , рассчитанных с помощью обоих методов.

Что касается гуттаперчи, то для ее растворов наблюдалась аномальная зависимость величины  $\Delta n / g(\eta - \eta_0)$  от концентрации. Как видно из рис. 4, эта зависимость тем более ясно выражена, чем выше молекулярный вес исследуемого образца, и только для самой низкомолекулярной фракции ( $M = 22\,000$ ) она представляет собой прямую, параллельную оси абсцисс.

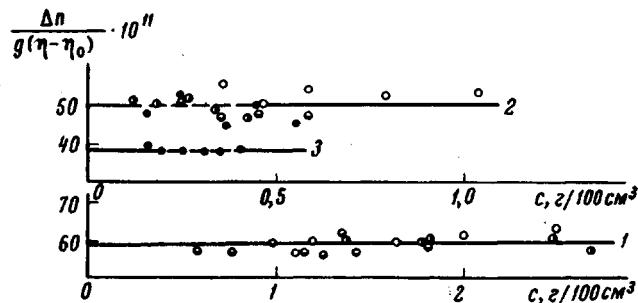


Рис. 3. Зависимость  $\Delta n / g(\eta - \eta_0)$  от  $c$ :  
1 — транс-1,4-полибутадиен (3 образца); 2 — цис-1,4-полибутадиен (4 фракции); 3 — натуральный каучук

В то же время экстраполяция значений к нулевой концентрации для всех фракций дает величины  $\frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)}$ , близкие друг к другу и практически совпадающие с отношением  $[n]/[\eta]$ , вычисленным методом двойной экстраполяции (рис. 5).

Насколько нам известно, в литературе до сих пор не были описаны случаи отклонения концентрационной зависимости двойного лучепреломле-

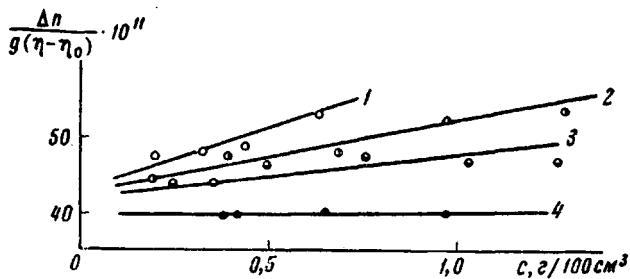


Рис. 4. Концентрационная зависимость  $\Delta n / g(\eta - \eta_0)$  для растворов фракций гуттаперчи в бензоле  
Фракции: 1 — 1; 2 — 3'; 3 — 4; 4 — 7'

ния при  $g \rightarrow 0$  от закономерности, установленной Петерлином. Поэтому представлялось интересным попытаться выяснить причины наблюдаемой аномальной зависимости или, по крайней мере, установить факторы, влияющие на нее. Первоначально было выдвинуто предположение о наличии в растворах гуттаперчи кристаллических образований, величина и количество которых увеличиваются с ростом молекулярного веса и концентрации. Это предположениеказалось тем более вероятным, что в растворах гутта-

перчи в ряде случаев наблюдается небольшой коллоидный эффект, который весьма трудно устранить и происхождение которого не ясно. С целью проверки этого предположения для 4' фракции были произведены измерения при температуре 65°, т. е. вблизи температуры плавления. Однако результаты не отличались от полученных при более низкой температуре. Методом двойной экстраполяции за вычетом эффекта формы, составляющего в бензоле при 65° всего 5%, было получено значение  $a_1 - a_2 = 49 \cdot 10^{-25}$ , в то время как метод Петерлина дает значения  $a_1 - a_2$  до  $67 \cdot 10^{-25}$  при концентрациях 1—2%.

Таким образом, аномальная зависимость двулучепреломления растворов гуттаперчи от концентрации имела место и вблизи температуры плавления, что, по-видимому, указывает на отсутствие связи между этими явлениями и образованием кристаллов в растворе.

С другой стороны, при исследовании влияния различных факторов на наблюдаемый эффект было установлено, что значения  $(a_1 - a_2)$ , рассчитанные с помощью формулы Петерлина для растворов различных концентраций, независимо от молекулярного веса фракций и вязкости растворителя (от  $0,65 \cdot 10^{-2}$  до  $6,5 \cdot 10^{-2}$  нуаз) ложатся на общую прямую в зависимости от величины  $\eta_{sp}/c$ . Соответствующие данные приведены на рис. 6.

### Обсуждение результатов

Для оценки гибкости макромолекул по данным динамического двойного лучепреломления была рассчитана с помощью валентно-оптической схемы разность поляризуемостей мономерного звена ( $a_{\parallel} - a_{\perp}$ ) в осах вытянутой плоской цепи. При этом были использованы данные по поляризуемости связей, полученные Денбаум [12]. Значения  $(a_{\parallel} - a_{\perp})$  и соответствующие величины  $S_{opt}$  приведены в табл. 2.

В этой же таблице приведены отношения  $(\bar{h}_0^2 / \bar{h}_{cb}^2)^{1/2}$  и значения  $S_{geom}$ , рассчитанные для той же модели цепи из соотношения  $S_{geom} = \frac{[\eta]_0^{1/3} M_g}{b^2 \Phi^{2/3} M^{1/3}}$

как по данным настоящей работы, так и по литературным данным. Здесь  $M_g$  — молекулярный вес мономерного звена,  $b$  — длина мономерного звена. Константу  $\Phi$  принимали равной  $2,5 \cdot 10^{21}$ ;  $b$  для плоской цепи равна, соответственно, 4,6 Å для цис- и 5,07 Å для транс-изомеров\*.

Как видно из таблицы, рассчитанные таким образом значения  $S_{opt}$  и  $S_{geom}$  удовлетворительно согласуются друг с другом для всех исследованных полимеров.

Заметим, что использование значений поляризуемостей связей, предложенных Банном и Даубени [13], приведет во всех случаях к значению  $S_{opt}$ ,

\* Использование значений  $b$ , соответствующих кристаллическим структурам цепей, естественно, несколько увеличивает значения  $S_{geom}$ , но в рассматриваемом случае не вносит принципиальных изменений в полученные результаты.

заметно большему, чем, в частности, обусловлено расхождение в значениях  $S_{\text{geom}}$  и  $S_{\text{опт}}$ , полученных другими авторами [6,7].

Представленные в табл. 2 результаты свидетельствуют о незначительно большей гибкости *цис*- и *транс*-изомеров полиизопрена по сравнению с соответствующими изомерами полибутидиена.

При сравнении гибкостей различных изомеров данного полимера друг с другом следует иметь в виду значительное влияние геометрии цепи на

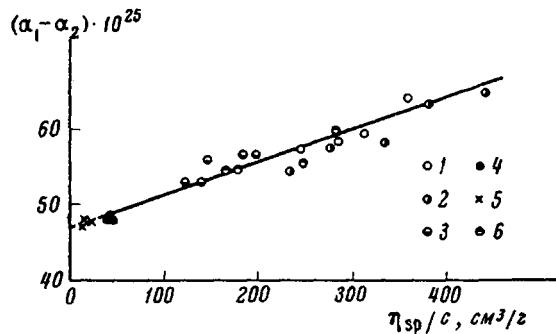


Рис. 6. Зависимость разности поляризуемостей оптического сегмента гуттаперчи от приведенной вязкости

Фракции: 1 — 1; 2 — 3'; 3 — 4; 4 — 7' в бензоле; 5 — 7' в линейном метилфенилсилоxане с trimetilsiloksi-группами по концам цепи; 6 — 7' в  $\text{CCl}_4$ .

величину статистического сегмента. В то время как величина отношения  $\bar{h}_{\theta}^2 / \bar{h}_{\text{св}}^2$  зависит только от условий внутреннего вращения в цепи, величина геометрического статистического сегмента определяется отношением

$\bar{h}_{\theta}^2 / h_{\max}^2 = \left( \frac{\bar{h}_{\theta}^2}{\bar{h}_{\text{св}}^2} \cdot \frac{\bar{h}_{\text{св}}^2}{h_{\max}^2} \right)$ , в котором существенную роль играет геометри-

ческий фактор. В частности, для *транс*-полидиеновой цепи отношение

$\frac{\bar{h}_{\text{св}}^2}{h_{\max}^2}$  в 1,7 [14] раза больше, чем для *цис*-изомера. Этим фактом объяс-

няется кажущееся нессоответствие между величинами  $\bar{h}_{\theta}^2 / \bar{h}_{\text{св}}^2$  и  $S_{\text{geom}}$ , приведенными в табл. 2.

В рассматриваемом случае *цис*- и *транс*-изомеров влияния каждого из обоих факторов на величину статистического сегмента направлено противоположно, причем геометрический фактор перекрывает влияние различной заторможенности внутреннего вращения. Поэтому прямое сравнение значений  $S$  для *цис*- и *транс*-изомеров, как и вообще для цепей различного строения, не характеризует непосредственно ни соотношения между невозмущенными размерами этих цепей при данной степени полимеризации, ни соотношения их относительных гибкостей  $\bar{h}_{\theta}^2 / \bar{h}_{\text{св}}^2$ .

Очевидно, что геометрический фактор, в 1,7 раза увеличивающий значения  $S_{\text{geom}}$  *транс*-изомеров по сравнению с *цис*-изомерами, оказывает аналогичное влияние на значения  $S_{\text{опт}}$ .

С учетом этого обстоятельства полученные нами величины  $S_{\text{опт}}$  также свидетельствуют о большей относительной гибкости *транс*-изомеров полибутидиена и полиизопрена по сравнению с соответствующими *цис*-изомерами. Как указывалось, этот вывод был сделан ранее Флори и Вагнером для полиизопренов на основании вискозиметрических данных [5] и согласуется с выводами теории [4].

## Выходы

1. Методом двойного лучепреломления в потоке определена оптическая анизотропия макромолекул *цис*- и *транс*-изомеров полиизопрена и полибутидена и рассчитано число мономерных звеньев ( $S_{\text{опт}}$ ) в оптических статистических сегментах соответствующих цепей.

2. На основании полученных данных по характеристическим вязкостям в  $\theta$ -растворителях фракций различного молекулярного веса *цис*-1,4-полибутидена и гуттаперчи рассчитаны значения для геометрических статистических сегментов ( $S_{\text{геом}}$ ) этих полимеров.

3. Величины  $S_{\text{опт}}$  удовлетворительно согласуются с величинами  $S_{\text{геом}}$ , рассчитанными из вискозиметрических данных, полученных в настоящей работе, и известных литературных данных.

4. Полученные результаты свидетельствуют о незначительно большей гибкости *цис*- и *транс*-изомеров полиизопрена по сравнению с соответствующими изомерами полибутидена и о большей относительной гибкости (по отношению к свободному вращению) *транс*-изомеров обоих полимеров.

5. Обнаружена аномальная концентрационная зависимость двойного лучепреломления растворов гуттаперчи.

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

Поступила в редакцию  
17 VII 1967

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.
2. Т. М. Бирштейн, М. В. Волькенштейн, Ю. Я. Готлиб, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 4, 670, 1962.
3. Ю. Я. Готлиб, Высокомолек. соед., 6, 389, 1964.
4. Н. П. Борисова, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 74.
5. H. L. Wagner, R. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 74, 195, 1952.
6. В. Н. Цветков, С. М. Саввой, Гар Юй-щу, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 81.
7. D. W. Saunders, Trans. Faraday Soc., 53, 860, 1957.
8. P. J. Flory, Principles of the Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
9. F. Danusso, G. Mogaglio, G. Glanotti, J. Polymer Sci., 51, 475, 1961.
10. Э. В. Фрисман, А. К. Дадивания, Высокомолек. соед., 8, 1359, 1966.
11. A. Peterlin, J. Polymer Sci., 12, 45, 1954; В. Н. Цвегков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
12. K. G. Denbigh, Trans. Faraday Soc., 36, 936, 1940.
13. C. Bunn, R. Daubeny, Trans. Faraday Soc., 50, 1173, 1954.
14. H. Benoit, J. Polymer Sci., 3, 376, 1948.

---

## EFFECT OF *cis-trans*-ISOMERISM OF FLEXIBILITY OF CHAINS OF POLYBUTADIENE AND POLYISOPRENE

I. Ya. Podduzhnyi, E. G. Erenburg, M. A. Eryomin

### Summary

Flexibility of chains of *cis*- and *trans*-isomers of polybutadiene and polyisoprene has been studied by means of flow birefringence and intrinsic viscosity in  $\theta$ -solvents. Found values of number of monomeric units in optical and geometrical statistical segments well coincide. The results indicate on somewhat higher flexibility of *cis*- and *trans*-isomers of polyisoprene comparing to polybutadiene and on higher relative, flexibility (relative to free rotation) of *trans*-isomers of both polymers.