

УДК 541.64+678.01

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ  
СИНТЕТИЧЕСКОГО *цис*-ПОЛИИЗОПРЕНА**

***B. A. Гречановский, Л. С. Иванова, И. Я. Поддубный***

Ранее в результате исследования гидродинамических свойств растворов *цис*-полиизопрена, синтезированного с помощью комплексного катализатора на основе триалюминия и солей титана, была высказана гипотеза, что важнейшей особенностью этих полимеров является наличие в них крупных агрегатов макромолекул [1]. Строение этих агрегатов мы представили таким образом, что в центре их находится плотное ядро (являющееся, по-видимому, остатком гетерогенного катализатора), к которому одним концом прикреплены молекулы полимера (рис. 1). Насколько нам известно, наличие такого рода структурных единиц в полимерах до сих пор не было описано.

Агрегаты, которые присутствуют в полимере наряду с отдельными макромолекулами, составляют в промышленных образцах каучука от 20 до 60 вес. %. В ряде работ [2—5] было показано, что отдельные макромолекулы синтетического *цис*-полиизопрена имеют линейное строение. В то же время в виду большого количества взаимных переплетений агрегаты проявляют формальные признаки поперечно-спиральных структур, т. е. они не растворяются в статических условиях и набухают в различных растворителях. Это обстоятельство привело к тому, что в ряде ранних работ часть стереорегулярного полиизопрена, состоящую из агрегатов макромолекул, ошибочно рассматривали как трехмерную сетку, образованную поперечными спицами между макромолекулами, называя их гелем [6, 7]. Мы также будем использовать этот термин, имея, однако, в виду все сказанное выше.

При изучении строения синтетического *цис*-полиизопрена центральным вопросом является вопрос о размерах и количестве макромолекул, входящих в каждый агрегат. В работе [1] для одного из исследованных образцов было найдено, что средние размеры агрегата составляют  $\sim 3500$ , размеры ядра —  $\sim 500 \text{ \AA}$ , а приближенная оценка молекулярного веса агрегатов дает величину  $\sim 10^8$ , что составляет  $\sim 1000$  макромолекул в одном агрегате.

Совершенно уникальное молекулярное строение синтетического *цис*-полиизопрена требует дальнейшего исследования свойств этого полимера. Настоящая работа посвящена развитию сформулированных ранее представлений [1]; в ней приводятся также новые данные, полученные при изучении термо- и гидродинамических свойств растворов *цис*-полиизопрена, и рассмотрен новый метод оценки числа макромолекул, входящих в агрегаты.

**Экспериментальная часть**

Исследовали промышленные образцы полиизопренового каучука марки СКИ-3; содержание *цис*-1,4-звеньев — 92—96 %. Содержание геля определяли в бензole, толуоле, гексане и  $\theta$ -растворителе в статических условиях методом свободной диффузии макромолекул через пористую перегородку; при этом в качестве пористой перегородки применяли в бензole — металлическую, а в гексане, толуоле и  $\theta$ -растворителе — батистовую сетку. Размер ячеек при экстракции —  $2 \times 4 \text{ см}$ , навеска полимера  $\sim 200 \text{ мг}$ .

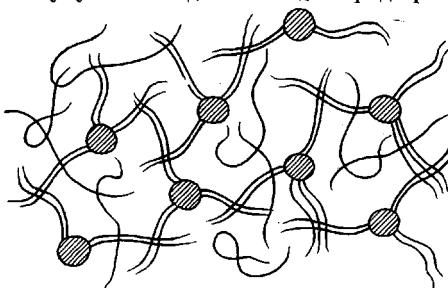


Рис. 1. Схематическое изображение строения *цис*-полиизопрена в блоке

Растворимость каучуков определяли путем фильтрования 1%-ных растворов полимеров в гексане и бензole через капроновую сетку после стандартного цикла набухания (24 часа) и перемешивания в течение 6 час. на лабораторной мешалке.

Набухание каучуков определяли в толуоле и гексане с использованием батистовых ячеек, длительность набухания — 72 часа, степень набухания характеризовали с помощью весового коэффициента набухания  $\sigma = P / P_0$ , где  $P$  — вес набухшего полимера,  $P_0$  — вес сухого остатка.

Характеристическую вязкость образцов измеряли с помощью вискозиметров Уббелоде в гексане при 21°, толуоле и бензole при 25°. В бензole измерения проводили при одной концентрации, в гексане и толуоле — при четырех концентрациях с последующей экстраполяцией данных к бесконечному разбавлению.

Ранее были получены следующие уравнения зависимости характеристической вязкости  $\eta_{sp}$ -полиизопрена от молекулярного веса [5]:

$$[\eta] = 1,96 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,725}; \text{ бензол, } 25^\circ \quad (1)$$

$$[\eta] = 6,84 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,58}; \text{ гексан, } 21^\circ \quad (2)$$

### Результаты и их обсуждение

Из приведенных в табл. 1 данных видно, что содержание геля, т. е. растворимость в статических условиях, почти не зависит от типа пористой перегородки и определяется в основном временем растворения, достигая равновесного значения за 70–80 час. в гексане и за 90–100 час. в бензole. Содержание геля несколько меняется в зависимости от термодинамических и вязкостных свойств растворителей. В то же время шестичасового цикла перемешивания оказалось вполне достаточно, чтобы большая часть геля перешла в раствор; при этом в гексане образуются более или менее мутные растворы, а в толуоле и бензole — заметно опалесцирующие. Как правило, эти растворы содержат некоторое количество нерастворимой фрак-

Таблица 1  
Содержание геля, набухание и растворимость исследованных образцов  
 $\eta_{sp}$ -полиизопрена \*

Образец, №	Содержание, %						Набухание		
	геля				нерасторимой части		толуол	гексан	$\theta$ -растворитель
	бензол (96)	толуол (46)	гексан	$\theta$ -растворитель	бензол	гексан			
1	35,5	40,6	26,8 (72)	—	4,0	—	31,2	24,5	—
2	41,0	49,7	31,3 (144)	66,7 (71)	10,5	1,7	27,3	21,4 22,0	10,6
			30,5 (288)						
3	25,0	28,8	20,1 (144)	—	2,5	4,1	39,5	26,5 (72)	—
			22,3 (22)						
4	14,6	—	15,7 (144)	—	0,0	4,3	—	41,2	—
5	34,1	—	27,5 (72)	59,5 (71)	0,0	—	—	27,5	11,3
6	20,0	—	20,2 (136)	—	0,0	—	—	21,8	—
7	36,5	38,6	33,4 (46)	—	1,9	3,1	19,1	10,5	—
8	43,5	45,7	41,9 (46)	42,4 (71)	6,3	3,7	18,5	12,0	7,3
9	34,2	28,0	29,6 (144)	—	4,9	7,2	—	19,5	—

\* В скобках указана продолжительность растворения, часы.

ции, количество которой практически не меняется при дальнейшем перемешивании и для различных образцов колеблется от 0 до ~10%.

Полученные результаты легко объясняются в рамках общей концепции о наличии агрегатов в исследуемом полимере. В соответствии с нашими представлениями каучук СКИ-3 в массе можно схематически изобразить как показано на рис. 1. В зависимости от расстояния между ядрами отдельные макромолекулы, входящие в различные агрегаты, будут переплетаться, образуя некоторую сетчатую структуру, в узлах которой находятся либо ядра, либо многократные захлесты. Картина, представленная на рис. 1, идеализирована в том отношении, что локализованы узлы переплетений, агрегаты равномерно распределены в массе каучука, их размеры унифицированы, уменьшено также общее число отдельных макромолекул.

Рассмотрим поведение такой сетки при растворении.

Хотя переход отдельных агрегатов в раствор в хорошем растворителе является термодинамически выгодным, тем не менее стерические препятствия в виде зацеплений между макромолекулами различных агрегатов затрудняют этот переход. Поэтому при растворении в статических условиях сетка будет лишь набухать, при этом отдельные макромолекулы, не входящие в агрегаты, переходят в раствор\*. Таким образом, растворимость, определенная в этих условиях, показывает количество полимера, не входящего в агрегаты геля. При перемешивании большинство узлов, образованных физическими зацеплениями (захлестами), может «развязываться», и агрегаты при этом переходят в раствор: однако часть агрегатов, видимо, формирует настолько многочисленные переплетения друг с другом, что они препятствуют их переходу в раствор даже при перемешивании. Возможно, что такие агрегаты имеют размеры ядра больше, чем средние и, соответственно, содержат большее количество макромолекул, связанных с ним.

Как видно из табл. 1, повышенное содержание геля в исследованных образцах не всегда совпадает с уменьшением их растворимости, что свидетельствует о различном распределении агрегатов по молекулярному весу или по числу входящих в них макромолекул. Таким образом, исследуемый полимер можно представить в виде трех составляющих (рис. 2), из которых две могут быть переведены в раствор и поэтому можно измерить их характеристическую вязкость. Данные по характеристической вязкости растворов СКИ-3 представляют большой интерес, так как они могут быть использованы для независимой оценки числа макромолекул, входящих в агрегаты геля I (рис. 2).

При рассмотрении этого вопроса введем обозначения:  $[\eta]_s$  — характеристическая вязкость золя,  $\alpha$  — его весовая доля по отношению к растворимой части каучука;  $[\eta]_r$  — характеристическая вязкость растворимой части геля (гель I);  $\beta$  — его весовая доля по отношению к растворимой части каучука;  $[\eta]$  — характеристическая вязкость растворимой части каучука;  $M$  — молекулярный вес отдельных макромолекул.

Величины  $[\eta]_s$ ,  $[\eta]_r$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  могут быть измерены; они связаны между собой очевидным соотношением

$$[\eta]_s = \alpha[\eta]_s + \beta[\eta]_r, \quad (3)$$

из которого легко может быть найдена величина  $[\eta]_r$ ; ее значение для ряда исследованных образцов приведено в табл. 1.

В дальнейшем мы будем считать, что молекулярные веса отдельных макромолекул и макромолекул, входящих в агрегаты, равны; для простоты расчета предположим также, что все агрегаты содержат равное количество

\* Мы будем пока пренебречь возможностью перехода в раствор агрегатов, содержащих незначительное количество макромолекул, и, соответственно, слабо связанных с общей сеткой.

макромолекул  $x$ . Так как величина ядра агрегатов значительно меньше размеров макромолекул, подвешенных на нем, то каждый отдельный агрегат мы можем в первом приближении рассматривать как некую звездообразную макромолекулу, имеющую функциональность разветвления  $X$  и молекулярный вес  $XM$ .

Как было показано Штокмайером и Фиксманом [8], отношение характеристических вязкостей звездообразно разветвленных и линейных макромолекул равного молекулярного веса выражается уравнением

$$\frac{[\eta]_r}{[\eta]_{\text{лии}}} = \frac{X^{3/2}}{\{2 - x + \sqrt{2}(x - 1)\}^3} \quad (4)$$

Используя уравнение зависимости характеристической вязкости от молекулярного веса для линейных макромолекул, получаем

$$\frac{[\eta]_r}{k(XM)^a} = \frac{X^{3/2}}{\{2 - x + \sqrt{2}(x - 1)\}^3}, \quad (5)$$

где  $k$  — константа для данной системы полимер — растворитель.

Мы предполагаем, что золь состоит из линейных макромолекул с молекулярным весом  $M$ , т. е.  $[\eta]_s = kM^a$ ; поэтому уравнение (5) можно переписать в виде

$$\frac{[\eta]_r}{[\eta]_s} = \frac{X^{3/2+a}}{\{2 - x + \sqrt{2}(x - 1)\}^3} \quad (6)$$

$$\text{или } \left\{ \frac{[\eta]_r}{[\eta]_s} \right\}^{1/3} = \frac{X^{1/2+a/3}}{2 - x + \sqrt{2}(x - 1)} \quad (7)$$

Уравнение (7) можно использовать для нахождения среднего числа макромолекул, входящих в агрегаты геля II, имея в виду, что для каучука СКИ-3  $a = 0,725$  в бензоле и 0,58 в гексане. Функция

$$y(x) = \frac{X^{1/2+a/3}}{2 - x + \sqrt{2}(x - 1)} \quad (8)$$

приведена на рис. 3; среднее число макромолекул, входящих в агрегаты, найденное из измерений характеристической вязкости в бензоле и гексане, приведено в табл. 2.

Таблица 2

Характеристика агрегатов и характеристические вязкости составных частей  $\text{чиc}$ -полизопрена

Образец, №	[η] <sub>K</sub>		[η] <sub>s</sub>		[η] <sub>r</sub> <sup>*</sup>		Число макромолекул в одном агрегате		$M \cdot 10^{-4}$
	гексан	бензол	гексан	бензол	гексан	бензол	гексан	бензол	
1	—	4,5	—	4,3	—	4,9	—	23	900
2	2,51	4,1	3,06	4,0	1,39	4,2	14	26	820
3	2,39	4,0	2,60	4,0	1,70	4,0	9	29	820
4	3,00	3,8	2,90	3,8	3,50	3,8	4	29	770
5	—	3,7	—	3,6	—	—	—	25	710
6	—	3,3	—	3,6	—	2,1	—	67	710
7	1,52	2,3	2,16	3,1	0,26	1,0	52	160	580
8	1,43	2,2	2,29	3,1	0,34	1,1	42	135	580
9	2,70	3,9**	3,34	5,1**	1,34	1,0**	16	300**	1200

\* Расчетные значения. \*\* Данные для толуола.

Несовпадение найденных величин вельзя, конечно, понимать так, что в бензоле в агрегаты входит большее количество макромолекул, чем в гексане. Это различие связано, очевидно, со значительной полидисперсностью агрегатов в отношении числа макромолекул, входящих в них. Поэтому в различных растворителях мы получаем различные средние значения  $X$ .

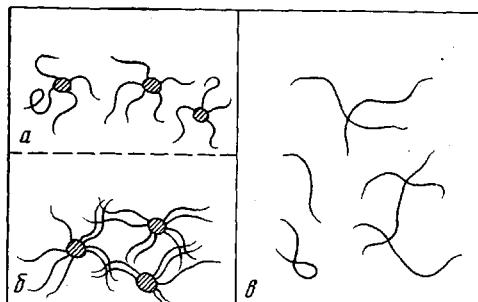


Рис. 2

Рис. 2. Гель I (а) и II (б) и золь (в) — составные части, на которые цис-полиизопрен разделяется при растворении

Рис. 3. Функция  $y(x) = X^{1/2} + \frac{a}{3} / [2 - x + \sqrt{2}(x - 1)]$  при  $a = 0,725$  (1) и  $0,58$  (2)

Рис. 4. Зависимость коэффициента набухания агрегатов от числа макромолекул, входящих в них

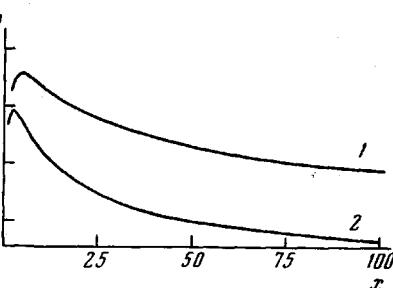


Рис. 3

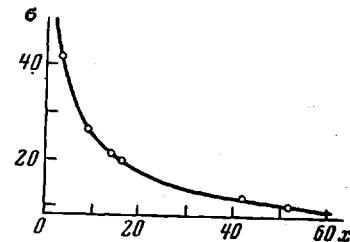


Рис. 4

Аналогичное положение имеет место при определении средневязкостных молекулярных весов в различных растворителях.

Из полученных данных видно, что исследованные образцы можно разделить на две группы: образцы, гель которых состоит из агрегатов, содержащих в среднем несколько десятков макромолекул, и образцы, гель которых состоит из агрегатов, содержащих несколько сотен макромолекул. Последние имеют заметно меньшие коэффициенты набухания.

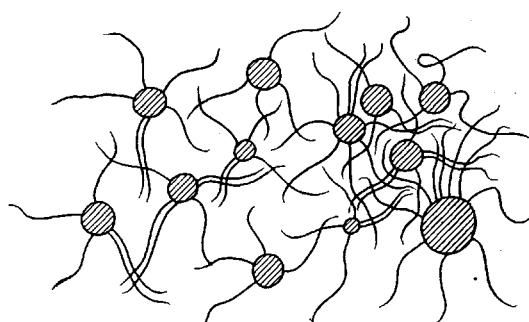


Рис. 5. Неоднородное расположение агрегатов в цис-полиизопрене в блочном состоянии

Соотношение между величиной набухания агрегатов и средним числом макромолекул, входящих в них (расчет по уравнению (7)), приведено на рис. 4.

Как известно, коэффициенты набухания  $\sim 8-10$  типичны для сильно структурированных частиц микрогеля, которые образуются при эмульсионной полимеризации [9]. При этом величина набухания практически не зависит от термодинамических свойств растворителя, как это было пока-

зано, например, для частиц микрогеля натурального каучука [10]. В отличие от частиц микрогеля, в данном случае имеет место увеличение индекса набухания при улучшении термодинамических свойств растворителя, что естественно для частиц рассматриваемого строения.

В заключение следует отметить, что мы рассмотрели идеализированный вариант, предполагая равномерное распределение агрегатов в блоке каучука, как на рис. 1. В действительности же в связи с условиями полимеризации и выделения полимера возможно возникновение различных неоднородностей, в частности агрегатов различных размеров, и нерегулярное распределение агрегатов в массе каучука, как изображено на рис. 5. В правой части рисунка имеет место более плотное расположение агрегатов; такого рода неоднородности приводят к увеличению содержания геля и нерастворимой части в различных образцах синтетического *cis*-полиизопрена.

### Выводы

1. Изучены некоторые термодинамические и гидродинамические свойства растворов ряда промышленных образцов *cis*-полиизопрена (каучук СКИ-3). Получены данные по растворимости, содержанию геля и его набуханию в различных растворителях. Показано, что характеристическая вязкость брутто-каучуков, как правило, уменьшается при переходе геля в раствор. Полученные экспериментальные данные подтверждают высказанное ранее предположение об агрегатном, а не сеточном строении геля синтетического *cis*-полиизопрена.

2. Получено приближенное уравнение для нахождения среднего числа макромолекул, входящих в агрегаты геля. Показано, что среднее содержание макромолекул в одном агрегате для исследованных образцов колеблется от нескольких десятков до нескольких сотен, причем агрегаты характеризуются чрезвычайно широким распределением по количеству входящих в них макромолекул.

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

Поступила в редакцию  
5 VII 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Гречановский, И. Я. Поддубный, Докл. АН СССР, **197**, 643, 1971.
2. И. Я. Поддубный, Е. Г. Эренбург, Высокомолек. соед., **4**, 961, 1962.
3. P. W. Allen, E. M. Bristow, J. Appl. Polymer Sci., **4**, 237, 1960.
4. M. Brizzzone, G. Corradini, A. D. De Chirico, G. Giuliani, G. Modini, IV Международный симпозиум по синтетическому каучуку, Лондон, 1969.
5. И. Я. Поддубный, В. А. Гречановский, А. В. Подалинский, Высокомолек. соед., **5**, 1588, 1963.
6. C. F. Gibbs, S. E. Horne, J. H. Macey, H. Tucker, Rubber World, **144**, 69, 1961.
7. W. H. Saltman, F. S. Farson, E. Schoenberg, Rubber and Plast. Age, **46**, 502, 1965.
8. H. Stockmayer, M. Fixman, Ann. N. Y. Acad. Sci., **57**, 334, 1953.
9. A. I. Medalia, J. Polymer Sci., **6**, 423, 1951.
10. P. W. Allen, G. M. Bristow, J. Appl. Polymer Sci., **5**, 510, 1961.

### INVESTIGATION OF THE MOLECULAR STRUCTURE OF SYNTHETIC *cis*-POLYISOPRENE

V. A. Grechanovskii, L. S. Ivanova, I. Ya. Poddubnyi

#### Summary

The thermodynamic and hydrodynamic properties of a number of commercial *cis*-polyisoprene samples have been studied. Experimental data on the solubility, gel content, gel swelling and intrinsic viscosity of the samples studied support the concept of the aggregative state of macromolecules in *cis*-polyisoprene. A simplified equation has been derived to determine the number of macromolecules in an average aggregate, which has been found to contain from several dozens to several hundreds of separate macromolecules.