

УДК 541(64+24):678.43

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗВЕТВЛЕННОСТИ МОЛЕКУЛ  
СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОГО *цис*-ПОЛИБУТАДИЕНА

Л. А. Недойнова, В. А. Гречановский, И. Я. Поддубный,  
Л. Р. Авдеева

Методом комбинированных измерений характеристической вязкости и константы седиментации растворов фракций в  $\theta$ -растворителе исследована разветвленность молекул *цис*-полибутадиена, полученного под влиянием комплексного катализатора на основе  $\pi$ -аллильных комплексов никеля.

Показано, что исследуемый полимер содержит макромолекулы с трифункциональными узлами разветвления, а также нерастворимые в  $\theta$ -растворителе частицы. Содержание разветвленных фракций у исследованных образцов изменяется от 12 до 48%, а длина ветви разветвления от 250 000 до 50 000.

На основании исследования разветвленности молекул полимера, не подвергавшегося выделению и сушке, установлено, что разветвленность возникает в процессе полимеризации, а не является результатом вторичных реакций при выделении каучука.

Разветвленность, наряду с регулярностью строения полимерных цепей, молекулярным весом и МВР является одним из важнейших молекулярных параметров полимеров.

В работе проведено количественное исследование разветвленности макромолекул стереорегулярного *цис*-полибутадиена (каучук СКД-3), полученного в присутствии каталитической системы на основе  $\pi$ -аллильных комплексов никеля [1, 2].

Исследование разветвленности проводили на основе изучения гидродинамического поведения макромолекул в растворах. Был применен метод определения разветвленности, основанный на комбинированных измерениях седиментации и характеристической вязкости, использованный ранее для исследования разветвленности дивинилстирольного каучука [3] и полиуретанов [4]. Этот метод не требует знания молекулярного веса фракций.

Как известно

$$[\eta]_n = K_{\eta,n} M^a \quad (1)$$

$$S_n = K_{s,n} M^{2-a/3}, \quad (2)$$

где  $K_{\eta,n}$  и  $K_{s,n}$  — постоянные для данного ряда линейных полимеромологов. Из уравнений (1) и (2) получаем

$$S_n = A [\eta]_n^\gamma, \quad (3)$$

где  $A$  — константа и

$$\gamma = (2-a)/3a \quad (4)$$

Применяя теорию Флори к линейным и разветвленным полимерам и считая, что

$$\Phi_n^{1/2} P_n^{-1} = \Phi_p^{1/2} P_p^{-1}, \quad (5)$$

где  $P$  и  $\Phi$  — константы Флори, характеризующие взаимодействия макромолекулы с растворителем при поступательном и вращательном движении соответственно, Блэчфорд и Робертсон [3] получили

$$S_n [\eta]_n^{1/2} = S_p [\eta]_p^{1/2} \quad (6)$$

при равном молекулярном весе разветвленного и линейного полимеров. Подставляя уравнение (3) в выражение (6), имеем

$$A[\eta]_n^{\frac{3\gamma+1}{3}} = S_p[\eta]_p^{1/3} \quad (7)$$

Если известны  $\gamma$ ,  $A$ ,  $S_p$ ,  $[\eta]_p$ , то величина  $[\eta]_n$  может быть получена из уравнения (7).  $A$  и  $\gamma$  определяли из графика  $\lg S - \lg [\eta]$  для линейных фракций исследуемого полимера. Далее, используя соотношение Зимма – Килба [5]

$$\frac{[\eta]_p}{[\eta]_n} = \left( \frac{R_p^2}{R_n^2} \right)^{1/2} = g^{1/2} \quad (8)$$

( $g$  – фактор разветвленности), по уравнению Зимма – Штокмайера, связывающему усредненные среднеквадратичные размеры молекул разветвленного полимера  $R_p^2$  со средним числом узлов разветвления [6], рассчитывали число узлов разветвления  $b$ . Строго говоря, уравнение (8) применимо лишь к полимерам звездообразного строения. Однако, если число узлов не превышает 15–20, то уравнение (8) применимо с достаточной степенью точности и для характеристики полимеров, содержащих статистически разветвленные макромолекулы [13].

### Экспериментальная часть

Все образцы получали на опытной установке непрерывным способом в алифатическом растворителе при 30°. Образец 1 – конверсия мономеров 75%, содержание *цис*-1,4-звеньев – 93,7%, *транс*-звеньев – 3,2%, 1–2-структур – 3,1%.  $[\eta]$  полимера в бензоле при 25° равна 2,55 д.л./г.

Образец 2 – конверсия 76%,  $[\eta]=2,23$ . Полимер не выделяли из полимеризационного раствора и не подвергали сушке. Полимеризат отбирали во влажный бензол, содержащий антиоксидант, с последующим быстрым осаждением фракций метанолом.

Образец 3 – тот же полимер, выделенный водной дегазацией из полимеризационного раствора и высушенный в червячно-отжимном прессе при 140°,  $[\eta]=2,33$ .

Образец 4 – конверсия 80%,  $[\eta]=2,42$ . Содержание *цис*-1,4-звеньев 94,8%, *транс*-звеньев 3,3%, 1,2-структур 1,9%.

Образец 5 – конверсия 74%,  $[\eta]=2,44$ . Полимер не выделяли из полимеризационного раствора. Его фракционирование производили непосредственно из полимеризата, который растворяли в бензоле.

Фракционирование полимеров проводили методом двукратного дробного осаждения метиловым спиртом из их бензольных растворов при 25°. Все растворители насыщали азотом; осаждение фракций проводили также в токе азота. В растворы полимеров перед фракционированием и во фракции добавляли антиоксидант.

Для фракционирования брали 20 г полимера и осаждали по 2–5% от этого количества. Первые фракции, наименее разветвленные и полидисперсные, старались выделять не более 2 вес.%.

Фракции образцов 2–4 после осаждения сушили в токе азота при комнатной температуре, затем полимер растворяли в бензоле и в смеси гексан – гептан в соотношении 1 : 1. Фракции образцов 1 и 5 не подвергали сушке: после осаждения их растворяли в гептане и из раствора под вакуумом при температуре не выше 30° отгоняли бензол и метанол. О полноте очистки судили по коэффициенту преломления отгона. Первая фракция образца 1 была выделена обоими методами.  $[\eta]$  и  $S_0$  полимеров, выделенных двумя методами, совпали: выделение сушкой под азотом –  $[\eta]_0=2,17$ ;  $S_0=40,0$ ; отгонка от примесей –  $[\eta]_0=2,17$ ;  $S_0=40,0$ .

Во всех выделенных фракциях определяли  $[\eta]_0$  растворов в смеси гексан – гептан при 20°. Такие растворы для *цис*-полибутигидиена являются близкими к «идеальным» [7]. Кроме того, для образцов 2–4 определяли  $[\eta]$  фракций в бензоле при 25°.

$[\eta]$  измеряли на видоизмененном вискозиметре Бишофса с висячим уровнем [8].

Измерение скорости седиментации производили на ультрацентрифуге G-120, оснащенной оптикой Филлпота – Свенсона, при 30 000–40 000 об/мин и 20° в смеси гексан – гептан. Каждая фракция была изучена при нескольких концентрациях (не менее четырех) в пределах 0,05–0,4 г/дл раствора. Экстраполяцией обратных величин полученных значений скоростей седиментации к нулевой концентрации определяли константы седиментации при пульевом разбавлении.

Удельный парциальный объем полимера в растворе гексан – гептан при 20° был рассчитан по плотностям чистого растворителя и раствора [9]. Плотности растворителя и растворов различной концентрации (0,75–4,29%) определяли в пикнометрах объемом 50 мл. Удельный парциальный объем, рассчитанный как среднее из 11 определений, равен 1,054.

Количество нерастворимого полимера измеряли после длительного (несколько суток) выдерживания полимеров, помещенных в проволочные ячейки, в растворителях [10] или после отделения нерастворимой части на ультрацентрифуге.

## Результаты и их обсуждение

Растворы нефракционированных образцов 4, 5 и нескольких первых фракций этих образцов в θ-растворителе были мутными. Мутные растворы отделяли от геля (осветляли) на ультрацентрифуге. Время осветления 10 мин. при скорости вращения ротора 10 000–15 000 об/мин. Полученные после центрифугирования прозрачные растворы использовали для измерения  $[\eta]$  и  $S_0$ . Растворы остальных фракций были прозрачными.

МВР фракций контролировали по седиментационным диаграммам. Фракции образцов 1–3 были сравнительно узкими. На кривых МВР высокомолекулярных фракций образцов 4 и 5 наблюдали высокомолекулярный «хвост». У первых двух из растворившихся фракций МВР было даже бимодальным (рис. 1). Еще одно переосаждение такой фракции из очень разбавленного раствора привело к получению двух фракций большего и меньшего молекулярного веса, но обе остались бимодальными. По мере уменьшения молекулярного веса фракций «хвост» на кривых МВР уменьшался и МВР становилось узким и симметричным.

Для фракций, обладающих несимметричным МВР, рассчитывали средневесовые коэффициенты седиментации и эти величины экстраполировали к нулевому разбавлению. Полученные таким образом  $S_0$ ,  $[\eta]_0$ , а также результаты фракционирования представлены в табл. 1.

Молекулярные веса фракций рассчитывали по уравнению [11]

$$M^{2/3} = \frac{S_0 [\eta]_0^{1/3} N \eta_0}{\Phi^{1/3} P^{-1} (1 - \bar{v} \rho_0)}, \quad (9)$$

где  $N$  – число Авогадро,  $\eta_0$  – вязкость растворителя,  $\Phi^{1/3} P^{-1}$  принимали равным  $2,5 \cdot 10^6$  [11],  $\bar{v}$  – удельный парциальный объем полимера,  $\rho_0$  – плотность растворителя. Величина  $1 - \bar{v} \rho_0$ , рассчитанная с использованием  $\bar{v} = 1,054$ , равна 0,291.

$[\eta]$  полимеров, рассчитанная на основании  $[\eta]$  фракций, для полностью растворимых образцов совпадает с вязкостью, измеренной у нефракционированных полимеров.

Линейный участок зависимости, представленной на рис. 2, может быть выражен уравнением

$$S_0 = 14,32 [\eta]_0^{0,918} \quad (10)$$

Точки для наиболее высокомолекулярных фракций (рис. 2) отклоняются от прямой. Так как другие физические свойства остаются постоянными, то наблюдаемые отклонения мы связываем с появлением разветвлений в полимерных цепях.

Наблюдаемые отклонения от линейности на графиках  $\lg S_0 - \lg [\eta]$  для фракций различного молекулярного веса могут возникать из-за изменения микроструктуры полимерных цепей, например, изменения содержания цис-1,4-звеньев или появления циклических (лестничных) структур. Последнее связано обычно с изменением показателя преломления полимера. Однако микроструктура и показатель преломле-

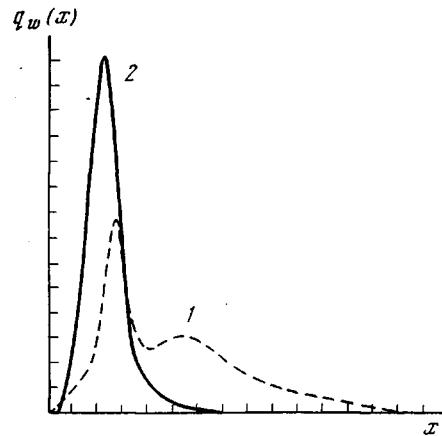


Рис. 1. Седиментационные диаграммы фракций 3 (1) и 8 (2) образца 5 при концентрации раствора 0,25 мг/мл (диаграммы ненормированы)

Таблица 1

## Структура макромолекул полимера СКД-3

Образец, №	Фракция, №	$[\eta]_{\text{d},/2}$ (оензон)	$[\eta]_0,$ $\partial_{A/E}$	$S_0$	$M \cdot 10^{-3}$	Содержа- ние рези, %	$[\eta]_L,$ $\partial_{A/E}$	$\varepsilon$	$b$ при $f = 3$	$M_0 \cdot 10^{-3}$
1	1	—	2,17	40,0	1682	Нет	2,92	0,548	12,10	67
2	2	—	1,95	33,3	1214	»	2,44	0,636	7,30	78
3	3	—	1,74	27,9	880	»	2,05	0,721	4,50	88
4	4	—	1,79	24,7	742	»	1,87	0,922	1,00	247
5	5	—	1,78	24,4	729	»	1,85	0,929	1,00	243
6	6	—	1,61	22,0	591	»	1,65	0,957	—	—
	7	—	1,45	19,4	467	»	1,45	1,000	—	—
	8	—	1,36	18,7	427	»				
	9	—	1,20	16,5	333	»				
	10	—	1,17	15,1	287	»				
2	1	—	—	—	—	92				
2	2	5,73	—	—	—	7				
3	3	5,69	1,76	28,6	915	1				
4	4	3,93	1,41	23,4	606	Нет	2,09	0,706	4,95	84
5	5	3,49	1,30	20,7	491	»	1,67	0,714	4,70	58
	6	3,21	1,27	17,6	375	»	1,49	0,788	3,00	70
							1,28	1,00	—	—
	7	—	1,03	15,1	270	»				
	8	2,07	0,93	14,5	241	»				
	9	1,74	0,75	11,4	150	»				
	11	1,06	0,60	8,4	86	»				
	13	0,54	0,34	5,6	35	»				
	14	0,29	0,20	3,3	13	»				
3	1	—	—	—	—	71				
2	2	5,92	—	—	—	62				
3	3	4,94	1,38	23,2	595	Нет	1,65	0,696	5,25	52
4	4	4,75	1,37	22,5	563	»	1,60	0,729	4,30	59
	5	3,14	1,25	17,8	379	»	1,29	1,00	—	—
	7	2,76	1,16	16,7	331	»				
	9	1,85	0,82	12,2	374	»				
	11	1,10	0,64	9,2	100	»				
	12	0,84	0,43	7,1	56	»				
	14	0,42	0,29	4,8	25	»				
	15	—	0,25	—	19	»				
4	1*	6,35	1,71	91,7	5227	—	5,50	0,096	680,00	4
2*	2*	—	1,50	66,7	3012	—	4,03	0,139	320,00	5
2*	3*	5,21	1,46	60,6	2576	—	2,45	0,304	55,00	23
3*	4*	4,21	1,35	37,7	1216	—	1,75	0,568	10,70	29
4*	5*	3,87	1,32	25,3	661	—	1,47	0,723	4,40	48
5*	6	3,52	1,25	20,8	480	—	1,20	~ 1,000	—	—
	7	3,21	1,18	16,7	334	Нет				
	7	2,54	1,06	16,1	301	»				
	9	2,12	0,96	14,3	239	»				
	11	1,86	0,81	12,2	172	»				
	13	1,32	0,68	10,4	126	»				
	15	1,08	0,54	8,4	82	»				
	17	0,58	0,34	5,5	34	»				
	18	0,30	0,24	—	18	»				
5	1	—	—	—	—	Много				
2	2	—	—	—	—	»				
3*	3*	—	1,61	89,3	4836	12	5,22	0,095	700,00	4
4	4	—	1,55	66,7	3062	Нет	4,06	0,145	293,00	5
5	5	—	1,58	61,0	2704	»	3,79	0,173	196,00	7
6	6	—	1,48	51,0	2005	»	3,22	0,211	127,00	8
7	7	—	1,28	23,0	563	»	1,60	0,638	7,20	36
8	8	—	1,20	20,6	465	»	1,53	0,614	8,30	26
9	9	—	1,08	17,5	343	»	1,22	0,781	3,10	48
10	10	—	1,01	14,1	239	»	1,00	~ 1,000	—	—

\* Растворы фракций осветляли на ультрацентрифуге.

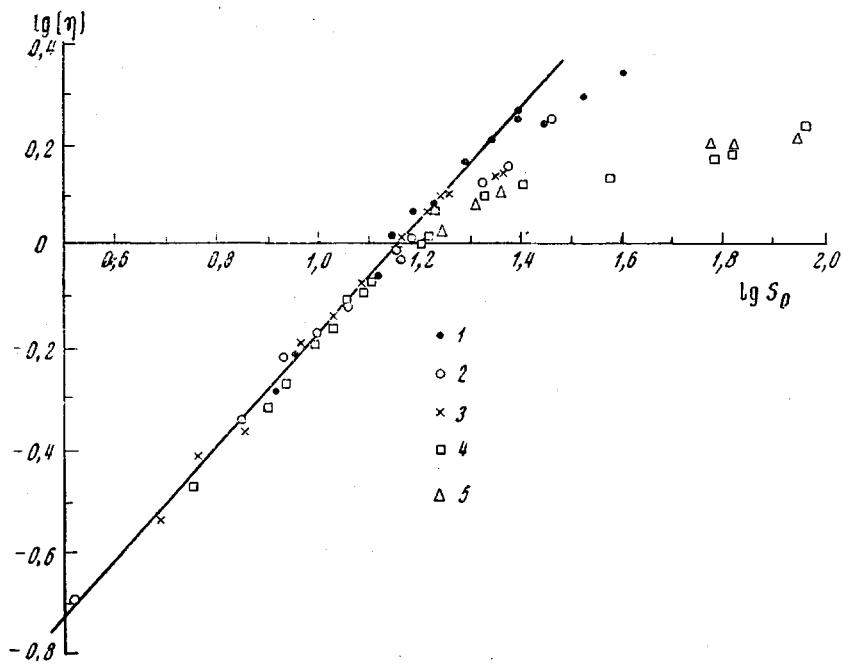


Рис. 2. Зависимость  $S_0$  от  $[\eta]$  для образцов полимера СКД-3. Цифры у точек — номера образцов

ния не отличаются от этих показателей для линейных фракций этого полимера (табл. 2).

Таким образом, наблюдаемые различия в гидродинамическом поведении фракций объясняются разветвленностью макромолекул наибольшего молекулярного веса.

Используя величины  $A$  и  $\gamma$ , полученные из уравнения (8), а также  $S_0$  и  $[\eta]_0$ , для этих фракций были рассчитаны величины  $[\eta]_l$ ,  $[\eta]_p/[\eta]_l$ ,  $g$  и  $b$ .

В табл. 1 представлены величины  $M$ ,  $[\eta]_l$ ,  $g$  и  $b$  для изученных фракций, в предположении трехфункциональной модели разветвленности.

Величины средневесового числа узлов разветвления на молекулу  $b_w$  для нефракционированных полимеров были определены по значениям  $b$  и весовым долям фракций.

В этой же таблице показан также средний молекулярный вес одной ветви

$$M_0 = M/(2b+1)$$

Исследуемые полимеры СКД-3 обладают широким МВР:  $\bar{M}_w/\bar{M}_n > 5$  (рис. 3). Широкое распределение молекулярных весов свидетельствует

Таблица 2

Микроструктура и показатель преломления фракций  
СКД-3 для образца 1

Фракция, №	Содержание звеньев, %			Показатель преломления
	цис-1,4	транс-1,4	1,2-	
1	94,3	3,7	2,0	1,5245
4	95,5	3,0	1,5	1,5246
6	95,0	3,2	1,8	1,5250
10	95,0	3,0	2,0	1,5248
Не фракционирован	94,8	3,3	1,9	—

о наличии процессов передачи, идущих одновременно с ростом цепи. Такими реакциями могут быть передача цепи на мономер или реакция спонтанного обрыва. В этих случаях на конце цепи возникает сопряженная двойная связь [12]. Участие такой связи в реакции роста приведет к возникновению трифункциональной разветвленности.

Рис. 3. Весовое распределение коэффициентов седиментации образца 4 при концентрации раствора 0,30 мг/мл и  $\bar{M}_w/\bar{M}_n=7,6$

Рис. 4. Зависимость  $[\eta]$  от  $M$  для линейного (1) и разветвленного (2) полимера СКД-3

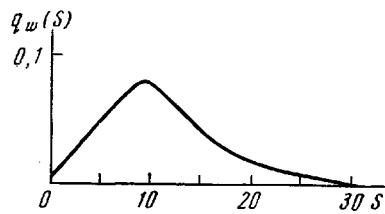


Рис. 3

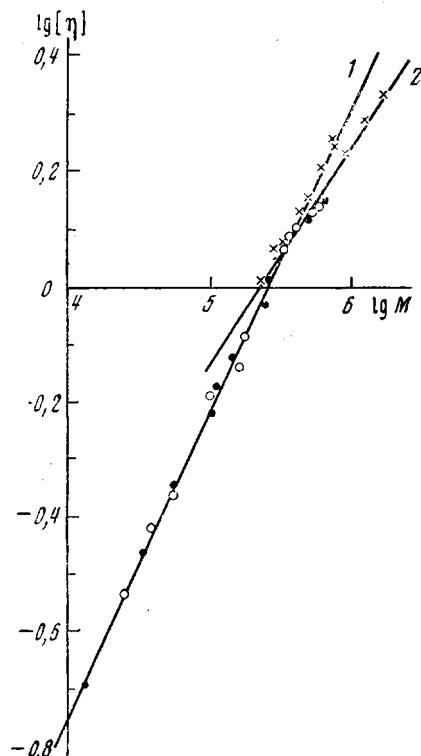


Рис. 4

Разветвленность цепей приводит к ослаблению зависимости  $[\eta]$  от молекулярного веса и усилению зависимости  $S$  от  $M$ . Для разветвленных молекул в  $\theta$ -растворителе

$$[\eta]_p = K_{\eta_p} M^{0,5-\delta} \quad (11)$$

и

$$S_p = K_{s_p} M^{0,5+\varphi}, \quad (12)$$

где  $\varphi = \delta/3$ .

Изменение показателя степени  $\delta$  и  $\varphi$  в уравнениях (11) и (12) при переходе от линейных молекул к разветвленным зависит от вида разветвленности. В работе [13] приведены результаты расчетов, связывающих  $\delta$  с функциональностью ветвления. Для исследуемого каучука СКД-3 зависимость  $[\eta]$  от  $M$ , полученная для линейных и разветвленных фракций в  $\theta$ -растворителе, представлена на рис. 4 и в следующих уравнениях:

$$[\eta]_n = 1,28 \cdot 10^{-3} M^{0,545}; \quad [\eta]_p = 9,91 \cdot 10^{-3} M^{0,376}$$

( $\delta=0,17$ ). Такое изменение показателя степени в зависимости  $[\eta]$  от  $M$  согласно расчетам Курата – Фукатцу [14] соответствует трифункциональной модели разветвленности.

В образцах 1–3 содержится от 12 (образец 1) до 25% (образцы 2 и 3) разветвленных молекул со средним молекулярным весом ветви 50 000–250 000. В то же время во фракциях образцов 4 и 5 плотность разветвления значительно выше и количество разветвленных фракций достигает 50%. Как уже указывалось, в этих полимерах содержатся нерастворимые частицы, которые были отделены от остального полимера на ультрацентрифуге. Исследование  $[\eta]$  и  $S_0$  таких частиц показало, что молекулярный вес их достигает  $5 \cdot 10^8$ ,  $[\eta]$  в  $\theta$ -растворителе имеет величину порядка единицы и почти не зависит от молекулярного веса. Мы предполагаем, что такие плотные структуры образуются на частицах катализатора. Это могут быть спиральные макромолекулы или их агрегаты, образующиеся в процессе полимеризации и описанные ранее для цис-полиизопрена, полученного под влиянием гетерогенного катализатора [15]. Механизм образования частиц окончательно пока не выяснен.

Такие частицы до величины молекулярного веса  $\sim 1 \cdot 10^8$  еще растворяются в  $\theta$ -растворителе и дают второй максимум или «хвост» на седиментационных диаграммах. Наличие таких структур приводит к быстрому снижению  $[\eta]$  фракций и при формальном расчете по уравнению (8) соответственно к резкому увеличению числа узлов разветвления. В некоторых фракциях на седиментационных диаграммах кривая распределения таких частиц (второй максимум) оказывалась полностью отделенной от кривой для остального полимера (первый максимум) и для последнего можно было рассчитать  $[\eta]$  и истинное число узлов разветвления, не искаженное присутствием частиц. Плотность разветвленности полимера, рассчитанная таким образом, оказалась того же порядка, что и у образцов 1–3, не содержащих нерастворимых частиц. Так, у одной из наиболее высокомолекулярных фракций, для которой расчет разветвленности по средним значениям  $[\eta]$  и  $S$  дает сотни узлов разветвления, для первого максимума получены следующие величины: молекулярный вес 3 600 000, число узлов 36, молекулярный вес ветви 50 000. Молекулярный вес, соответствующий второму максимуму на той же диаграмме,  $53 \cdot 10^6$  (рис. 5). Таким образом, процессы передачи на полимер во всех исследованных случаях приводят к образованию трехфункциональной разветвленности с молекулярным весом ветви 50 000–250 000. Завышенные значения разветвленности образцов 4 и 5, приведенные в табл. 1, обусловлены присутствием высокомолекулярных плотных частиц. В некоторых случаях в зависимости от условий полимеризации в полимере содержится до 10–15% нерастворимых частиц.

Однаковая степень разветвленности образцов 2 и 3 ( $b_w=0,82$ ), а также разветвленность образца 5, который был расфракционирован из полимеризата, т. е. не подвергался выделению и сушке, свидетельствует о том, что разветвление молекул происходит в процессе полимеризации, а не является результатом вторичных процессов при выделении каучука.

Воронежский завод синтетического каучука  
им. С. М. Кирова  
Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

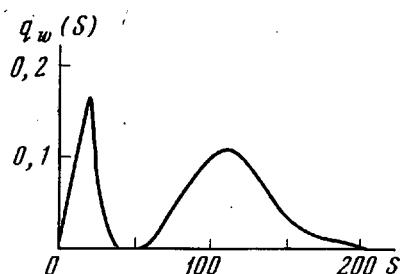


Рис. 5. Весовое распределение по коэффициентам седиментации макромолекул и частиц в высокомолекулярной фракции при концентрации раствора 0,37 мг/мл

Поступила в редакцию  
30 V 1972

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова, О. К. Шарапов, Полимеризация диенов под влиянием  $\pi$ -аллильных комплексов, «Наука», 1968.
2. Авт. свид. 216266; Бюлл. изобретений, 1968, № 14.
3. J. Blachford, R. F. Robertson, J. Polymer Sci., A3, 1289, 1965.
4. H. Sato, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 2335, 1966.
5. B. H. Zimm, R. W. Kilb, J. Polymer Sci., 37, 19, 1959.
6. B. H. Zimm, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 17, 1301, 1949.
7. И. Я. Поддубный, В. А. Гречановский, М. И. Мосеевский, Высокомолек. соед., 5, 1049, 1963.
8. А. И. Шатеншнейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. Л. Изюмников, Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров, «Химия», 1964.
9. T. Svedberg, K. O. Pederson, The Ultracentrifuge, Oxford, 1940.
10. A. I. Medalia, I. M. Kolthoff, J. Polymer Sci., 6, 433, 1951.
11. L. Mandelkern, P. J. Flory, J. Chem. Phys., 20, 212, 1392, 1952.
12. Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., А13, 325, 1971.
13. В. А. Гречановский, Успехи химии, 28, 2194, 1969.
14. M. Kugata, M. Fukatsu, J. Chem. Phys., 41, 2934, 1964.
15. В. А. Гречановский, И. Я. Поддубный, Докл. АН СССР, 197, 643, 1971.