

15. Смирнов В. И., Куроев Г. Н., Черкасов Ю. А., Гайнцева Л. Л. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1985. № 3. С. 192.

Иркутский институт органической  
химии СО АН СССР

Поступила в редакцию  
14.III.1987

УДК 541(64+24):539.199

## ВЗАИМОСВЯЗЬ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК «ЛИТИЕВОГО» ПОЛИБУТАДИЕНА, ОПРЕДЕЛЕННЫХ МЕТОДОМ УЛЬТРАЦЕНТРИФУГИРОВАНИЯ И ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ

Уразов Н. И., Юдин В. П., Семенова Н. М.

Полибутадиены с интервалом молекулярных масс  $7 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$  до недавнего времени представляли ограниченный интерес. В последнее время наметилась тенденция поиска путей их практического использования.

При определении молекулярных масс и ММР высокомолекулярных полимеров возникает ряд проблем. Для них неприменим метод мембранный осмосетрии, поскольку с помощью этого метода можно определить ММ в области  $5 \cdot 10^3 - 5 \cdot 10^5$  [1]. При определении ММ таких полимеров методом светорассеяния возникают определенные затруднения с очисткой растворов, а при определении ММР методом ГПХ подбор насадки для колонки становится трудной задачей и рефрактометрический детектор недостаточно эффективен [2].

Цель настоящей работы – определение ММ и ММР высокомолекулярных ПБ при помощи ультрацентрифуги. ПБ были синтезированы методом анионной полимеризации. В качестве катализатора использовали *n*-бутиллитий. Полимеризацию проводили в циклогексане. Значения молекулярных характеристик синтезированных образцов приведены в таблице. ММ определяли по методу приближения к равновесию (методу Арчибальда) [3]. Измерения были выполнены на ультрацентрифуге 3170-В (МОМ, Венгрия) в *n*-гексане. Использовали двенадцатимиллиметровую двухсекторную ячейку. Скорость вращения ротора 6000 об/мин. Из-за относительно низкой используемой скорости вращения ротора предполагалось, что растворы ведут себя как несжимаемые системы. Парциальный удельный объем определяли пикнометрически. Выражение  $(1-v_p)$ , определяющее подъемную силу, равно 0,2794. Каких-либо особенностей при определении ММ высокомолекулярных ПБ по методу Арчибальда  $M_A$  по сравнению с полимерами с более низкой ММ [4] не обнаружено. Седиментационный анализ высокомолекулярных ПБ проводили в ультрацентрифуге в двухсекторной кювете при скорости вращения ротора 30 000 об/мин. В качестве  $\theta$ -растворителя использовали *n*-гексан при 291 К.  $\theta$ -температуру определяли по методу Флори [5], используя фазовое разделение растворов. Влияние диффузии исключали экстраполяцией к бесконечному разбавлению.

Коэффициент полидисперсности  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  рассчитывали на основе статистического анализа интегральной кривой ММР. Характеристическую вязкость  $[\eta]$  определяли в вискозиметре с висячим уровнем в толуоле при 298 К и *n*-гексане при 291 К.

Зависимость  $\lg[\eta] - \lg M$  во всем интервале ММ оказалась линейной и описывается формулой

$$[\eta] = 3,24 \cdot 10^{-4} M^{0,71}$$

Зависимость ММ от  $[\eta]_0$  в *n*-гексане при 291 К выражается формулой

$$[\eta]_0 = 2,195 \cdot 10^{-3} M^{0,5}$$

Обработка значений коэффициентов седиментации и ММ методом наименьших квадратов дает следующую зависимость  $S=f(M)$  при различ-

**Значения молекулярных характеристик образцов ПБ**

$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$		[η], дЛ/г *	$S_c \cdot 10^{13}$ при с				$\bar{M}_w / \bar{M}_n$	$D_0 \cdot 10^7$ , см <sup>2</sup> /с
$M_A$	$M_{SD}$		0	0.1	0.2	0.3		
641	707	4,4/1,78	16,42	15,99	14,76	13,47	1,10	2,01
707	763	4,8/1,90	17,45	17,00	15,67	14,30	1,08	1,98
784	834	5,1/1,98	18,22	17,74	16,35	14,92	1,07	1,89
807	879	5,2/2,01	18,48	17,99	16,58	15,13	1,06	1,82
870	922	5,35/2,05	18,84	18,35	16,90	15,42	1,06	1,77
905	962	5,5/2,09	19,12	18,71	17,23	15,72	1,05	1,72
929	1110	5,6/2,11	19,46	18,96	17,46	15,92	1,04	1,67
1260	1350	6,95/2,46	22,67	21,17	20,29	18,50	1,04	1,45
1360	1457	7,34/2,56	23,55	21,99	21,07	19,20	1,05	1,40
1560	1610	8,08/2,74	25,23	23,53	22,55	20,54	1,05	1,36

\* Первая величина — для растворов в толуоле при 298 К, вторая — в гексане при 291 К.  
жных концентрациях с

$$S_{c=0,3} = 1,870 \cdot 10^{-15} M^{0,491}$$

$$S_{c=0,2} = 1,914 \cdot 10^{-15} M^{0,494}$$

$$S_{c=0,1} = 1,967 \cdot 10^{-15} M^{0,497}$$

$$S_0 = 2,02 \cdot 10^{-15} M^{0,5}$$

Значение  $S_0$ , соответствующее бесконечному разбавлению, определяли экстраполяцией  $1/S_c$  к  $c=0$ . Зависимость  $1/S_c=f(c)$  в изученном интервале концентраций линейна. Концентрационная зависимость  $S_c$  выражается с помощью соотношений

$$\frac{\partial(1/c)}{\partial c} = 0,038$$

$$S_c = S_0 (1 - 0,038 S_0 c)$$

Коэффициенты диффузии были определены на ультрацентрифуге по методу Факсена, модифицированному Фудзитой [6]. Значения коэффициентов диффузии приведены в таблице.

ММ также вычисляли по методу Сведберга

$$M_{SD} = \frac{S_0}{D_0} \frac{RT}{(1 - \bar{v} p)},$$

где  $S_0$  и  $D_0$  — коэффициенты седиментации и диффузии при нулевом разбавлении;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура;  $p$  — плотность растворителя;  $\bar{v}$  — парциальный удельный объем полимера.

Как видно из таблицы, значения  $M_w$ , определенные методами Арчibalда и Сведберга, находятся в относительно хорошем соответствии.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров/Пер. с англ. под ред. Коршака В. В. М., Мир, 1983, С. 90.
- Grinshpun V., Rudin A. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1985. B. 6. № 4. S. 219.
- Archibald W. J. // J. Phys. and Colloid. Chem. 1947. V. 51. № 10. P. 1205.
- Уразов Н. И., Ковтуненко Л. В., Сигов О. В. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 12. С. 902.
- Schulz A., Flory P. // J. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74. № 19. P. 4760.
- Fujita H. // J. Phys. Chem. 1952. V. 63. № 7. P. 1092.

Воронежский филиал  
Всесоюзного научно-исследовательского  
института синтетического  
каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
14.III 1987