

В. А. ГРЕЧАНОВСКИЙ, И. Я. ПОДДУБНЫЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ГЕЛЯ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОГО ПОЛИИЗОПРЕНА

(Представлено академиком Б. А. Долгопловым 10 VIII 1970)

Известно, что стереорегулярный цис-полиизопрен, полученный под влиянием циглеровских катализаторов (СКИ-3), обнаруживает до 40% нерастворимой фракции (геля). Так как индекс набухания этого геля лежит в пределах 40—50, что типично для рыхлых структур, то считается, что он представляет собой трехмерные сетки, образующиеся в ходе полимеризации в результате реакции передачи на полимерную цепь (1). Однако, если растворение полимера СКИ-3

(например, в бензоле) производить при перемешивании, то дальнейшее определение растворимости по методике, основанной на фильтровании через фильтры Шотта, дает величину растворимости для этих полимеров, близкую к 100%. Объяснить эти экспериментальные данные можно лишь предположив, что сетка разрушается в процессе перемешивания, поскольку сшитые полимерные структуры с таким высоким индексом набухания не проходят через поры фильтров Шотта (2). Наличие столь лабильной сетки, однако, представляется маловероятным. Поэтому мы предположили, что нерастворимая фракция цис-полиизопрена не является сшитым полимером, содержащим поперечные связи, а представляет собой конгломераты отдельных макромолекул.

С целью выяснения этого вопроса было предпринято исследование кинетики растворения полимеров типа СКИ-3 в сочетании с вискозиметрическими и седиментационными измерениями.

Методика эксперимента. Кинетику растворения изучали при помощи методики, аналогичной методике определения содержания геля. Навеску полимера ~ 400 мг помещали в батистовую оболочку (2 × 4 см), которую затем погружали в растворитель — гексан и через различные промежутки времени определяли сухой остаток. Экстракция полимера происходила либо в статическом состоянии, либо при перемешивании. Размеры пор батиста составляют несколько десятков микрон, поэтому через поры могли свободно проникать полимерные молекулы практически любого молекулярного веса.

Существенная разница показателей преломления полимер — растворитель позволяет визуально наблюдать особенности растворения.

Характеристическую вязкость определяли в вискозиметрах Убеллоде, растворитель — гексан, $t = 25^\circ \text{C}$. Седиментационные опыты выполнены на ультрацентрифуге Rhuwe, скорость вращения ротора 46 000 об/мин, растворитель — гексан + изопропиловый спирт, 3:1.

На рис. 1 представлена кинетика растворения образца СКИ-3. До тех пор, пока в растворе находится менее ~ 60% экстрагируемого полимера,

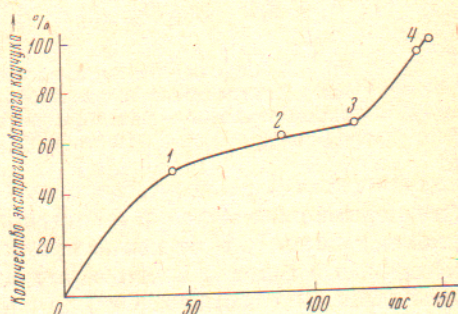


Рис. 1. Кинетика растворения образца СКИ-3 в гексане. t — общее время растворения и (в скобках) время, в течение которого растворы подвергались перемешиванию: 1 — $t_1 = 44$ (9), $[\eta] = 4,31$; 2 — 88 (9), $[\eta] = 4,41$; 3 — 146 (9); 4 — $t_2 = 141$ (18) $[\eta] = 3,37$

раствор остается прозрачным, причем в статических условиях экстракция значительно замедляется. Однако если дальнейшее растворение производить при перемешивании, то почти весь полимер переходит в раствор, который постепенно мутнеет и принимает вид коллоидного. Характеристическая вязкость растворов $[\eta]$, измеренная в различные моменты времени, при экстракции в статических условиях возрастает с 4,31 до 4,41, растворы прозрачны, а затем после перемешивания и, соответственно, по мере помутнения раствора (при растворимости $\sim 99\%$) $[\eta]$ резко падает.

Анализ седиментационных диаграмм, рис. 2, показывает, что молекулярный вес и молекулярновесовое распределение (м.в.р.) макромолекул,

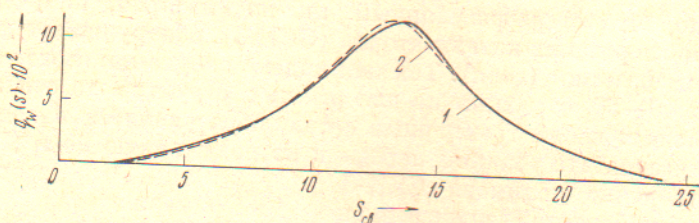


Рис. 2. Седиментационно-весовые распределения (нормированные), полученные в различные моменты времени в процессе растворения: 1 — растворимость 48%, $t_1 = 44(9)$; 2 — растворимость 98%, $t_2 = 141(18)$

находящихся в растворе, практически не изменились. Однако концентрация полимерных молекул в растворе, выделенном в момент времени t_2 , составляет лишь 76% от концентрации раствора, выделенного в момент времени t_1 ; это было найдено путем вычисления площадей под седиментационными диаграммами. Отсюда следует, что частицы, перешедшие в раствор при перемешивании, на седиментационных диаграммах не проявляются.

Средний вес макромолекул, находящихся в растворе, остается равным 1,8 млн. При расчете использовали данные скоростного седиментационного анализа с учетом полученного ранее соотношения

$$S_{0,3} = 3,39 \cdot 10^{-2} M^{0,425},$$

где $S_{0,3}$ — коэффициент седиментации при концентрации раствора 3 мг/мл.

Таким образом, падение характеристической вязкости на конечной стадии растворения не связано с деструкцией макромолекул.

Уменьшение $[\eta]$ можно объяснить лишь переходом в растворе некоторых компактных образований, которые вносят очень малые искажения в поток при протекании раствора через капилляр. Зная весовую долю частиц и вязкость исходного и конечного растворов, можно приближенно оценить величину характеристической вязкости этих частиц, $[\eta]_x$

$$4,38 \cdot 0,76 + [\eta]_x \cdot 0,24 = 3,37; \quad [\eta]_x \approx 0,16.$$

Как видно, характеристическая вязкость частиц более чем на порядок меньше вязкости самого полимера и близка к эйнштейновской вязкости компактных сферических частиц. С другой стороны, средние размеры частиц (в гексане), определенные нами по методу нахождения минимума угловой зависимости интенсивности рассеянного света ⁽³⁾, составляют $\sim 3000 \text{ \AA}$. В то же время размеры макромолекул исследованного образца цис-полиизопрена, найденные методом асимметрии светорассеяния, оказались равными $\sim 1500 \text{ \AA}$, что совпадает с размерами, рассчитанными из данных по зависимости размеров от молекулярного веса, полученными в работе ⁽⁴⁾.

Таким образом, размеры частиц, переходящих в раствор после перемешивания, соизмеримы с размерами отдельных макромолекул; поэтому эти частицы свободно проходят через поры фильтров Шотта.

Зная размеры частиц и скорость их осаждения, можно рассчитать их молекулярный вес. Поскольку осаждение частиц происходит даже в поле тяжести Земли (в гексане это явление наблюдается визуально) и происходит со скоростью $u = 2,3 \cdot 10^{-6}$ см/сек, можно ожидать, что частицы обладают огромным молекулярным весом. Действительно, расчет по известному уравнению

$$M = 6\pi r \eta_0 N_A u / g(1 - \rho_0 / \rho_n); \quad (1)$$

(где r — радиус частиц, ρ_0 и η_0 — плотность и вязкость растворителя, ρ_n — плотность полимера, N_A — число Авогадро, g — ускорение силы тяжести) дает $M = 5 \cdot 10^9$.

Учитывая необычайно высокую компактность частиц, их молекулярный вес можно рассчитать другим независимым методом, предполагая, что плотность частиц в растворе равна плотности сухого полимера*. Считая форму частиц сферической, получаем

$$M = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_n \approx 10 \cdot 10^9,$$

т. е. величину того же порядка, что и полученную по уравнению (1).

Встает вопрос, каким образом, можно себе представить строение этих частиц. Это не могут быть спитые структуры, образовавшиеся из исходных макромолекул с молекулярным весом 1,8 млн, так как наличие огромного количества узлов разветвления (~ 1000) неизбежно приведет к тому, что эти структуры полностью утратят свою растворимость.

Наиболее вероятно, что эти частицы представляют собой конгломераты макромолекул, которые одним концом прикреплены к некоторому ядру, например, к остаткам гетерогенного катализатора, находящимся в растворе (см. рис. 3). Можно предполагать, что средний молекулярный вес макромолекул, входящих в конгломераты, близок к молекулярному весу макромолекул, находящихся в растворе. Тогда в каждый такой конгломерат входит в среднем несколько тысяч полимерных молекул. Такие частицы должны обладать малой подвижностью и меньшим выигрышем в энтропии при переходе в раствор по сравнению с линейными макромолекулами, вследствие огромного количества взаимных «захлестов». Этим объясняется тот факт, что такие конгломераты практически не переходят в раствор самопроизвольно, и необходимо интенсивное перемешивание, чтобы перевести их в раствор.

Соотношение размеров макромолекул и всего конгломерата в целом свидетельствует о том, что линейные размеры остатка катализатора ядра конгломерата — весьма малы и составляют примерно несколько сотен ангстрем**. Считая, что расстояние между атомами Ti составляет ~ 4 Å, легко рассчитать, что общее число атомов Ti, расположенных на поверхности катализатора с линейными размерами ~ 500 Å, составляет $\sim 10^4$, т. е. соизмеримо с числом макромолекул, «подвешенных» на нем.

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

Поступило
22 VII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. F. Gibbs, S. E. Horne et al., Rubber World, 144, № 1, 69 (1961). ² R. E. Harrington, B. H. Zimm, J. Polymer Sci. A, 2, 6, 294 (1968). ³ S. Maron, J. Coll. Sci., 18, 391 (1963). ⁴ Von Ng Tet Soel, G. V. Schulz, Makromolek. Chem., 127, 165 (1969). ⁵ А. Мужан, Л. С. Бреслер и др., ДАН, 180, 920 (1968).

* Как известно, плотность макромолекулярного клубка такого молекулярного веса в истинном растворе составляет примерно 10^{-3} от плотности сухого полимера.

** Такие размеры были получены нами ранее при изучении каталитической системы $Ti_2Cl_2 + Al(изо-C_4H_9)_3$ (5).

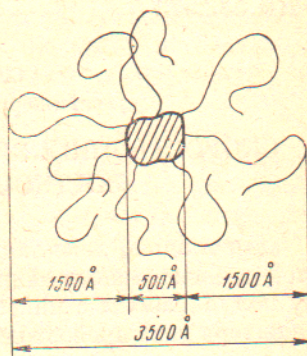


Рис. 3. Модель структурной единицы геля цис-полиизопрена