

УДК 541.64+678.01

## РАЗВЕТВЛЕННОСТЬ В ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЯХ

*В. А. Гречановский*

Разветвленность полимерных цепей является одним из важнейших молекулярных параметров, которые определяют физико-механические и технологические свойства полимеров.

В статье обобщены результаты теоретических расчетов о влиянии разветвленности на размеры и гидродинамические свойства макромолекул. Систематизированы экспериментальные данные, касающиеся изучения свойств и способов синтеза различных модельных разветвленных полимеров. Кратко рассмотрен вопрос о молекулярно-весовом распределении разветвленных полимеров, а также экспериментальные методы определения степени разветвленности моно- и полидисперсных полимеров.

Библиография — 82 наименования.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

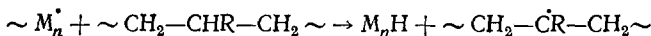
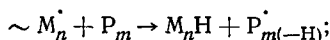
I. Введение . . . . .	2194
II. Основные понятия . . . . .	2195
III. Невозмущенные размеры разветвленных макромолекул . . . . .	2196
IV. Гидродинамические свойства разветвленных макромолекул . . . . .	2199
V. Разветвленность в полидисперсных полимерах . . . . .	2203
VI. Синтез и исследование модельных разветвленных полимеров . . . . .	2209
VII. Зависимость гидродинамических параметров разветвленных полимеров от молекулярного веса . . . . .	2213
VIII. Обработка экспериментальных данных при изучении разветвленности . . . . .	2214
IX. Другие методы определения разветвленности . . . . .	2216

## I. ВВЕДЕНИЕ

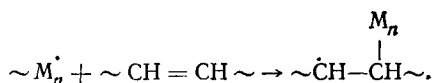
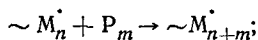
Наличие разветвленности в молекулярных цепях приводит к глубоким изменениям физико-механических и технологических свойств различных полимеров по сравнению с соответствующими линейными полимерами. Так, например, разветвленные, дивинилстирольные каучуки, полибутadiены и другие разветвленные эластомеры имеют меньшую эластичность, прочность на разрыв и т. д.<sup>1-4</sup>; понижение прочностных свойств и изменение динамических механических показателей при увеличении степени разветвленности характерно и для таких термопластичных полимеров как полистирол, полиэтилен, поливинилхлорид и др.<sup>5-7</sup>. Значительные различия имеются также в реологических свойствах линейных и разветвленных полимеров. Так, при небольших нагрузках (напряжениях сдвига) линейные полимеры и их расплавы текут, как ньютоновы жидкости, и обладают меньшей вязкостью по сравнению с разветвленными, однако при повышенных нагрузках характер течения отклоняется от ньютонова так, что вязкость разветвленного полимера оказывается меньше (или почти равной) вязкости линейного<sup>8,9</sup>. Аналогичные закономерности справедливы и для концентрированных растворов. Таким образом, разветвленность наряду с регулярностью строения полимерных цепей, молекулярным весом и молекулярно-весовым распределением (МВР) является одним из важнейших молекулярных параметров полимеров. Разветвленность возникает в ходе процесса полимеризации в основном в результате реакций передачи активных центров на полимерную цепь; при этом возможен либо отрыв (замещение) атома водорода в одном из мономерных звеньев, либо взаимодействие активных центров

с двойными связями полимерной цепи. При радикальной полимеризации эти реакции протекают следующим образом.

1. Орыв протона, H:



2. Взаимодействие с двойной связью:



Здесь  $\sim M_n^\bullet$  и  $P_m$  — обозначают «живую» и «мертвую» полимерные цепи степени полимеризации  $n$  и  $m$  соответственно. (Во взаимодействии могут участвовать и две «живых» полимерных цепи, но, обычно, это менее вероятно.) В первом случае образуются так называемые трифункциональные узлы разветвления, во втором случае — тетрафункциональные узлы (ветви выходят из двух точек, разделенных C—C-связью, и расстоянием между ними можно пренебречь).

Аналогичные превращения происходят и при каталитической полимеризации, образуя разветвленные молекулы различной функциональности. Ясно, что на одной и той же макромолекуле могут образовываться не один, а несколько узлов разветвления (но, как правило, фиксированной функциональности).

Разветвленные полимеры с  $f$ -функциональными узлами образуются также в широко используемых процессах синтеза при совместной поликонденсации би- и  $f$ -функциональных мономерных единиц и при облучении полимеров.

## II. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

В зависимости от длины различают длинноцепочечные и короткоцепочечные разветвления. Длинноцепочечными называются такие ветви, длина которых соизмерима с длиной основной цепи. В настоящей статье мы будем рассматривать в основном длинноцепочечные разветвления. Под длиной ветви понимается расстояние между двумя ближайшими узлами разветвлений либо расстояние между ближайшей парой, узел разветвления — конец цепи. Различают случаи, когда все ветви имеют одинаковую длину (разветвленность с фиксированной длиной ветви) и случайное распределение ветвей по длинам. Это означает, что если определять структуру разветвленной молекулы величиной молекулярного веса каждой ветви, то любые структуры при заданном общем количестве узлов разветвления и молекулярном весе макромолекулы равновероятны. В зависимости от характера присоединения ветвей разветвленные молекулы можно разделить на: 1) гребневидные (графт-разветвленность), в этом случае ветви присоединены к основному хребту (рис. 1, а) и 2) статистические, в этом случае полимерная молекула не имеет основного хребта (рис. 1, б), такие структуры могут возникать за счет вторичных разветвлений\*.

\* Иногда макромолекулы, у которых  $f$  ветвей присоединены к одной «точке» (рис. 1, в), рассматривают как отдельный класс звездообразных макромолекул.

При любом характере разветвлений число ветвей  $p$  связано с числом узлов  $b$  и функциональностью разветвлений следующим соотношением:

$$p = (f - 1)b + 1 \quad (1)$$

Мерой количественной характеристики разветвленности является плотность разветвленности  $\rho$ , равная доле «сшитых», т. е. имеющих узлы разветвления, мономерных звеньев по отношению к их общему числу в макромолекуле:

$$\rho = \alpha \frac{b}{x} \quad (2)$$

здесь  $x$  — степень полимеризации;  $\alpha$  — константа, зависящая от функциональности ветвления.

Рис. 1. Модели разветвленных макромолекул:  $a$  — гребнеобразно разветвленные,  $b$  — статистически разветвленные,  $в$  — звездообразно разветвленные

Если в ходе процесса полимеризации плотность разветвленности превысит некоторую критическую величину  $\rho_c$ , которая зависит от молекулярного веса, то начинает образовываться нерастворимый полимер, гель, который представляет собой единую пространственную сетку<sup>10, 11</sup>. Иногда говорят о «сшитости» полимерных молекул, характеризуя ее индексом сшивания (разветвленности)  $\gamma$ , причем

$$\gamma = \rho/\rho_c \quad (3)$$

$\gamma = 1$  соответствует моменту гелеобразования.

### III. НЕВОЗМУЩЕННЫЕ РАЗМЕРЫ РАЗВЕТВЛЕННЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ

Ввиду небольшого числа узлов длинноцепочечных разветвлений спектроскопические методы неприменимы при идентификации разветвленных полимеров. Поэтому исследование разветвленности производят в разбавленных растворах, основываясь на том, что введение даже 1—2 узлов длинноцепочечных разветвлений приводит к заметному уменьшению среднеквадратичных размеров макромолекул по сравнению с линейными того же молекулярного веса.

Расчет невозмущенных размеров (т. е. размеров в  $\theta$ -растворителе) разветвленных макромолекул различных типов производил ряд авторов, обычно при этом рассчитывали отношение средних квадратов радиусов инерции разветвленной  $\bar{R}_p$  и линейной  $\bar{R}_l$  молекул одинакового молекулярного веса;  $g$ -фактор,

$$g = \bar{R}_p^2 / \bar{R}_l^2 \quad (4)$$

Такой расчет при небольшом числе узлов разветвления можно провести из чисто геометрических соображений. При значительном увеличении числа узлов используются статистические методы. Например, для разветвленной макромолекулы с одним узлом разветвления на основании геометрического рассмотрения имеем<sup>12</sup>:

$$g = \sum_{\lambda} \left( \frac{3n_{\lambda}^2}{n^2} - \frac{2n_{\lambda}^3}{n^3} \right)^2 \quad (5)$$

где  $n$  — полное число сегментов (кинетически независимых единиц) в макромолекуле,  $n_\lambda$  — число сегментов в  $\lambda$  ветви.

Если узел имеет функциональность  $f$ , а ветви — фиксированную длину, т. е.  $n_\lambda = n/f$ , то для такой звездообразной молекулы из (5) получаем:

$$g = \frac{3}{f} - \frac{2}{f^2} \quad (6)$$

в частном случае трифункциональных ветвлений  $g = 7/9$  и тетрафункциональных —  $g = 5/8$ . В случае произвольной разветвленности общее уравнение для  $g$ -фактора имеет вид <sup>13, 14</sup>:

$$g = \frac{6}{p(p+1)(p+2)} \left\{ p^2 + \sum_{\lambda, \mu} v_{\lambda\mu} \right\}. \quad (7)$$

Здесь  $v_{\lambda\mu}$  представляет собой число ветвей между двумя любыми выделенными  $\lambda$  и  $\mu$  ветвями и суммирование распространяется по всем возможным разбиениям  $p$  ветвей макромолекулы на различные пары (подсистемы). В зависимости от характера присоединения ветвей и распределения их по длинам (при заданном молекулярном весе и количестве узлов разветвления) величина суммы будет несколько изменяться, и соответственно будет изменяться значение  $g$ -фактора. Из физических соображений очевидно, что гребнеобразно разветвленные макромолекулы обладают большим числом различных подсистем по сравнению со статистически разветвленными; фиксирование длин ветвей также приводит к уменьшению числа возможных подсистем. Таким образом, наименьшим числом подсистем обладают статистически разветвленные макромолекулы с фиксированной длиной ветви. В том же порядке должна уменьшаться и величина  $g$ -фактора. Точные расчеты выполнены Зиммом и Штокмайером <sup>12</sup>, Птицыным <sup>15</sup>, Курата и Фукатцу <sup>16</sup>.

В указанных работах были проведены расчеты величины  $g$ -фактора для различных моделей разветвленности, при этом предполагалось, что длина ветвей достаточно велика, т. е. функция распределения расстояний между сегментами в ветвях является гауссовой. Результаты расчетов <sup>12, 15, 16</sup> для различных моделей разветвленности приведены в табл. 1. Заметим, что величина  $g$ -фактора для данного типа разветвленности зависит лишь от числа узлов разветвления.

Приближенный метод расчета размеров для разветвленной цепи, у которой длины ответвлений равны длине основной цепи, развит Цветковым, зависимость  $g$ -фактора от числа ветвей  $p$  для трифункциональных узлов имеет вид <sup>17</sup>:

$$g_3(p) = \frac{1}{p^2} \left\{ 25 + 6(p+3) \left[ \frac{\ln(p+3)}{\ln 2} - 3 \right] \right\} \quad (8)$$

и для тетрафункциональных

$$g_4(p) = \frac{1}{p^2} \left\{ 10 + 3(p+2) \left[ \frac{2 \ln(p+2)}{\ln 3} - 3 \right] \right\}. \quad (9)$$

Данные, приведенные в табл. 1, относятся к идеализированному случаю, когда сравниваются монодисперсные линейный и разветвленный полимеры, причем все разветвленные молекулы имеют одинаковое количество узлов разветвления. Практически, однако, всегда имеется определенный разброс и в величине молекулярного веса, и в количестве узлов разветвления для различных макромолекул. Оставляя пока в стороне вопрос о ширине молекулярно-весаового распределения, укажем, что для гомогенных полимеров, молекулы которых имеют различное число узлов раз-

ТАБЛИЦА 1

Численные значения  $g$ -фактора

$f$	$b$	Статистически разветвленные полимеры		Гребнеобразно разветвленные полимеры		$f$	$b$	Статистически разветвленные полимеры		Гребнеобразно разветвленные полимеры	
		$g_1$	$g_2$	$g_1$	$g_2$			$g_1$	$g_2$	$g_1$	$g_2$
3	1	0,900	0,778	0,900	0,778	4	1	0,800	0,625	0,800	0,625
	2	0,829	0,712	0,829	0,712		2	0,691	0,545	0,691	0,545
	3	0,774	0,668	0,774	0,668		3	0,618	0,496	0,618	0,496
	4	0,730	0,633	0,733	0,638		4	0,566	0,460	0,569	0,465
	5	0,694	0,605	0,703	0,617		5	0,525	0,432	0,534	0,443
	6	0,663	0,581	0,679	0,601		6	0,493	0,410	0,508	0,428
	7	0,636	0,560	0,660	0,589		7	0,466	0,391	0,488	0,416
	8	0,613	0,542	0,645	0,580		8	0,443	0,374	0,472	0,407
	9	0,592	0,525	0,632	0,572		9	0,423	0,360	0,459	0,400
	10	0,573	0,510	0,622	0,566		10	0,406	0,347	0,448	0,394
	12	0,541	0,485	0,605	0,556		12	0,378	0,326	0,431	0,385
	15	0,505	0,454	0,587	0,546		15	0,344	0,301	0,414	0,375
20	20	0,454	0,414	0,567	0,535	20	20	0,305	0,270	0,395	0,365
	25	0,418	0,384	0,555	0,529		25	0,277	0,248	0,384	0,359
							8	1	0,53	0,35	—
							2	0,41	0,28	—	—
							3	0,34	0,24	—	—

Примечание:  $g_1$  — случайное распределение длин ветвей,  $g_2$  — фиксированные длины ветвей.

ветвления, Зимм и Штокмайер<sup>12</sup> получили уравнение, связывающее усредненные среднеквадратичные размеры молекул такого полимера со средним числом узлов разветвлений  $b_n$ , приходящихся на 1 молекулу. Для трифункциональных узлов разветвления среднее значение  $g$ -фактора равно\*:

$$\langle g_3(b) \rangle = \left( \sqrt{1 + \frac{b_n}{7}} + \frac{4b_n}{9\pi} \right)^{-1/2} \quad (10)$$

и для тетрафункциональных узлов

$$\langle g_4(b) \rangle = \left( \sqrt{1 + \frac{b_n}{6}} + \frac{4b_n}{3\pi} \right)^{1/2} \quad (11)$$

Значения  $\langle g(b) \rangle$  характерны для фракций разветвленного полимера, если фракционирование идет только по молекулярным весам. Эти значения также приведены в табл. 1.

Следует отметить, что не только длинноцепочечные разветвления приводят к заметному уменьшению размеров макромолекул; известно, что для гребнеобразных молекул, имеющих большое количество коротких боковых привесков одинаковой длины, величина  $g$ -фактора равна<sup>18</sup>:

$$g = \frac{n - \sum_{\lambda} n_{\lambda}}{n} = \frac{n_x}{n} \quad (12)$$

где  $n$  — полное число сегментов в макромолекуле,  $n_{\lambda}$  — число сегментов в  $\lambda$  боковом привеске,  $n_x$  — число сегментов в «хребте» макромолекулы. Птицын<sup>15</sup> получил аналогичное соотношение

$$g = \frac{m}{m + n} \quad (12a)$$

(см. рис. 1).

\* Знак  $\langle \rangle$  означает усреднение рассматриваемой величины.

Под короткими боковыми ветвями понимают такие ветви, длина которых сравнима с расстоянием между ними ( $m \approx n$ ). Таким образом, при наличии большого числа коротких боковых привесков ( $n_{\lambda}/n \ll 1$ ) величина  $g$ -фактора также может заметно отличаться от единицы. Однако, в отличие от длинноцепочечных разветвлений, в данном случае размеры макромолекул определяются в основном длиной хребта; при этом в принципе возможно, что до 99% массы макромолекулы будет сосредоточено в коротких боковых ветвях. Такие макромолекулы при огромном молекулярном весе могут иметь аномально малые размеры. Как видно из уравнений (12), (12а), значение  $g$ -фактора зависит не только от количества, но и от длины боковых привесков, поэтому определение числа узлов только по данным  $g$ -фактора в случае короткоцепочечных разветвлений нельзя считать обоснованным.

Прямые измерения средних размеров макромолекул могут быть выполнены с помощью метода светорассеяния, однако до сих пор такая методика мало применяется при анализе разветвленности. Теория рассеяния света разветвленными макромолекулами развита лишь для некоторых частных случаев<sup>19-21</sup>, поэтому здесь эти вопросы не затрагиваются. В настоящее время исследование разветвленности производится в большинстве случаев на основании изучения гидродинамического поведения макромолекул в растворах (характеристическая вязкость и седиментация).

#### IV. ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАЗВЕТВЛЕННЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ

Разветвленные полимеры, плотность разветвления которых не превышает критической, растворяются в тех же растворителях, что и линейные. Однако в ряде работ отмечалось, что растворимость разветвленных полимеров ниже, чем линейных, так как критическая температура смешения полимера с растворителем для разветвленных полимеров выше, чем для линейных равного молекулярного веса<sup>22, 23</sup>.

Как известно<sup>10, 24</sup>, линейные макромолекулы в термодинамически идеальных растворителях можно рассматривать как непротекаемые клубки с гауссовым распределением сегментов около центра тяжести. Появление разветвленности приводит к концентрации сегментов и более равномерному их распределению в объеме макромолекулы, поэтому статистика разветвленной макромолекулы в растворе является негауссовой<sup>25, 26</sup>. В этом смысле влияние разветвленности противоположно влиянию теоретически хорошо изученного явления объемных эффектов<sup>10, 24</sup> в «хороших» растворителях, где наблюдается «разбавление» сегментов в объеме макромолекулы.

##### 1. Седиментация и диффузия разветвленных макромолекул

Константы седиментации  $S$  и диффузии  $D$  макромолекул связаны с их размерами через коэффициент поступательного трения,  $F_{\text{тр}}$  (здесь и далее речь идет о константах седиментации и диффузии, экстраполированных к бесконечному разбавлению):

$$S = \frac{M(1 - \bar{v}\rho_0)}{NF_{\text{тр}}} \quad (13)$$

$$D = \frac{kT}{F_{\text{тр}}} \quad (14)$$

$$F_{\text{тр}} = P(\bar{R}^2)^{1/2}\eta_0 = B\eta_0 \quad (15)$$

где  $M$  — молекулярный вес,  $\bar{v}$  — удельный парциальный объем полимера,  $\eta_0$  и  $\rho_0$  — вязкость и плотность растворителя,  $N$  — число Авогадро,  $k$  — постоянная Больцмана,  $P$  — константа Флори, характеризующая гидродинамические взаимодействия макромолекулы с растворителем при поступательном движении, для линейных полимеров в  $\theta$ -растворителе,  $P=5,11 \cdot \sqrt{6}$ . Константы седиментации и диффузии определяются первой степенью гидродинамически эффективных размеров  $B$ . Применение уравнений (13) — (15) к линейным и разветвленным макромолекулам дает:

$$\frac{S_p}{S_l} = \frac{D_p}{D_l} = \frac{P_l (\bar{R}_l^2)^{1/2}}{P_p (\bar{R}_p^2)^{1/2}} = \frac{P_l}{P_p} g^{-1/2}; \quad (16)$$

$$\frac{P_l (\bar{R}_l^2)^{1/2}}{P_p (\bar{R}_p^2)^{1/2}} = \frac{B_l}{B_p} = h; \quad (17)$$

$$\frac{S_p}{S_l} = \frac{D_p}{D_l} = \frac{F_{\text{тр},p}}{F_{\text{тр},l}}, \quad (18)$$

где  $h$  — отношение размеров, гидродинамически эффективных при поступательном движении; индексы  $p$  и  $l$  относятся к разветвленным и линейным макромолекулам.

В работах Штокмайера и Фиксмана<sup>27</sup>, Птицына<sup>15</sup> и Курата и Фукацу<sup>16</sup> на основании теории гидродинамических свойств макромолекул Кирквуда — Райзмана<sup>28, 29</sup> был произведен прямой расчет отношения коэффициентов трения и соответственно констант седиментации и диффузии разветвленных и линейных макромолекул одинакового молекулярного веса. В работе<sup>27</sup> для звездообразных молекул с фиксированной дли-

ТАБЛИЦА 2

Численные значения  $h$ 

f	b	Статистически разветвленные полимеры		Гребнеобразно разветвленные полимеры		f	b	Статистически разветвленные полимеры		Гребнеобразно разветвленные полимеры	
		h <sub>1</sub>	h <sub>2</sub>	h <sub>1</sub>	h <sub>2</sub>			h <sub>1</sub>	h <sub>2</sub>	h <sub>1</sub>	h <sub>2</sub>
3	1	0,972	0,947	0,972	0,947	4	1	0,938	0,892	0,938	0,892
	2	0,950	0,922	0,950	0,922		2	0,891	0,850	0,891	0,850
	3	0,931	0,903	0,931	0,903		3	0,864	0,820	0,864	0,820
	4	0,915	0,887	0,916	0,888		4	0,838	0,797	0,840	0,799
	5	0,901	0,873	0,903	0,876		5	0,817	0,778	0,820	0,782
	6	0,888	0,861	0,892	0,866		6	0,799	0,762	0,807	0,769
	7	0,878	0,850	0,883	0,858		7	0,782	0,748	0,791	0,757
	8	0,867	0,840	0,875	0,851		8	0,768	0,735	0,781	0,748
	9	0,855	0,831	0,868	0,845		9	0,755	0,724	0,771	0,740
	10	0,846	0,823	0,862	0,840		10	0,743	0,713	0,763	0,733
	12	0,830	0,807	0,852	0,830		12	0,723	0,695	0,749	0,721
	15	0,808	0,788	0,839	0,820		15	0,697	0,672	0,733	0,708
8	20	0,779	0,760	0,825	0,807	20	0,664	0,642	0,714	0,692	
	25	0,756	0,739	0,814	0,798	25	0,638	0,619	0,701	0,681	
						1	0,81	0,72	—	—	
						2	0,73	0,66	—	—	
						3	0,68	0,62	—	—	

Примечание:  $h_1$  — случайное распределение длин ветвей;  $h_2$  — фиксированные длины ветвей.

ной ветвей была установлена следующая зависимость между отношением гидродинамических размеров  $h$  и функциональностью разветвления  $f$ :

$$h = \frac{f^{1/2}}{2 - f + \sqrt{2}(f - 1)} \quad (19)$$

Значения  $h$  для гребнеобразных и статистически разветвленных макромолекул были рассчитаны в работах Птицына<sup>15</sup> и Курата — Фукатцу<sup>16</sup>, соответствующие аналитические выражения весьма громоздки и здесь не приводятся, расчетные величины для различных типов разветвленности приведены в табл. 2. Следует отметить, что в работах<sup>15, 16</sup> получены совпадающие результаты.

В работе Курата, Фукатцу<sup>16</sup> показано, что для статистически разветвленных макромолекул отношение  $P_p/P_L$  монотонно возрастает по мере увеличения плотности разветвленности, стремясь к асимптотическому значению 1,34. Для графт-разветвленных макромолекул величина отношения  $P_p/P_L$  с увеличением плотности разветвленности сначала возрастает, проходит через максимум и затем уменьшается, стремясь к 1,00, независимо от функциональности разветвлений. Эти результаты свидетельствуют о том, что гидродинамически эффективные размеры при поступательном движении макромолекул зависят не только от плотности, но и от типа разветвленности. В принципе зависимость  $h=f(p)$  можно было бы использовать для установления типа разветвленности, однако практически это сделать затруднительно, так как заметные различия в поведении функций  $h=f(p)$  начинаются лишь тогда, когда число узлов разветвления достигает 30—40\*.

## 2. Характеристическая вязкость разветвленных монодисперсных полимеров

Как известно, характеристическая вязкость,  $[\eta]$  в  $\theta$ -растворителе<sup>1</sup> связана с невозмущенными среднеквадратичными размерами исследуемых макромолекул следующим соотношением:

$$[\eta] = \Phi \frac{(\bar{R}^2)^{3/2}}{M}; \quad (20)$$

здесь  $\Phi$  — константа Флори, характеризующая гидродинамическое взаимодействие макромолекулы с растворителем в процессе вращательного движения, для линейных полимеров в  $\theta$ -растворителе  $\Phi = 6^{3/2} \cdot 2,86 \cdot 10^{21}$ . Как видно, характеристическая вязкость зависит не только от размеров макромолекул, но и от характера их гидродинамического взаимодействия с растворителем. Учитывая это, говорят, что характеристическая вязкость определяется кубом гидродинамически эффективных размеров  $A$ .

$$[\eta] = \frac{A^3}{M}. \quad (20a)$$

Из уравнения (20) следует, что характеристическая вязкость  $[\eta]$  разветвленных макромолекул должна быть меньше, чем у линейных полимеров того же молекулярного веса. Применение уравнений (20), (20a) к линейным и разветвленным полимерам приводит к следующим соотношениям:

$$\frac{[\eta]_p}{[\eta]_L} = \frac{\Phi_p}{\Phi_L} \left( \frac{\bar{R}_p^2}{\bar{R}_L^2} \right)^{3/2} = \frac{\Phi_p}{\Phi_L} \cdot g^{3/2}, \quad (21)$$

\* Пока эта статья была в наборе, вышла работа Бэри<sup>82</sup>, посвященная расчету коэффициента поступательного трения статистически разветвленных макромолекул гребнеобразного строения.



$$\frac{[\eta]_p}{[\eta]_л} = \frac{A_p^3}{A_л^3} \quad (22)$$

Величина отношения константы гидродинамического взаимодействия  $\Phi_p/\Phi_л$ , разветвленных и линейных полимеров определяется статистикой макромолекулярного клубка в растворе. Многочисленными расчетами<sup>15, 16, 27, 30</sup> было показано, что влияние раз-

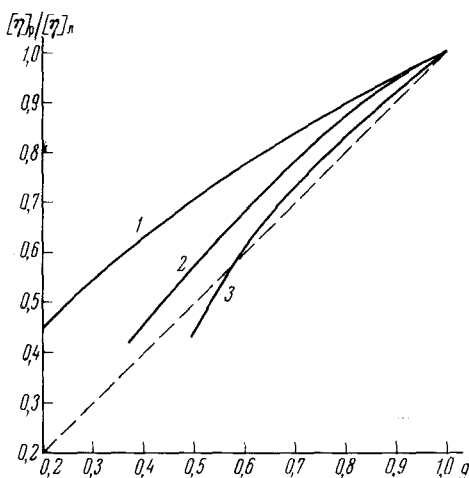


Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости от величины  $g$ -фактора: 1 — теория Зимма—Килба, 2, 3 — расчет по уравнению (25); 2 — по данным Штокмайера—Фиксмана, 3 — по данным Курата—Фукаццу ( $f=3$ , статистическая разветвленность), пунктирная линия — зависимость  $[\eta]_p/[\eta]_л = g$

ветвленности на геометрические размеры сильнее, чем на гидродинамические параметры, иными словами, гидродинамическое взаимодействие разветвленных макромолекул с растворителем сильнее, чем линейных, т. е.  $\Phi_p/\Phi_л > 1$ . Предполагая, что гидродинамически эффективные размеры при поступательном и вращательном движении макромолекулы совпадают,  $A=B$ , Штокмайер и Фиксман<sup>27</sup> получают для модели звездообразно разветвленных молекул следующее соотношение (в данном случае функциональность совпадает с числом ветвей):

$$\frac{[\eta]_p}{[\eta]_л} = h^3 = \frac{f^{3/2}}{\{2 - f + \sqrt{2(f-1)}\}^3} \quad (23)$$

С другой стороны, для рассматриваемой модели

$$g = \frac{3f-2}{f^2} \quad (24)$$

Исключая  $f$  из уравнений (23) и (24), можно установить зависимость отношения гидродинамических размеров, т. е. отношения характеристических вязкостей (констант седиментации) разветвленной и линейной макромолекул, от величины  $g$ -фактора (рис. 2, кривая 1). Практически, однако, редко встречаются случаи, когда функциональность разветвления превышает 8. Учитывая также, что в данном случае предполагается наличие лишь одного узла разветвления, очевидно, что применение уравнений (23) и (24) в принципе весьма ограничено. Поэтому Штокмайер и Фиксман предполагают, что связь  $h^3 = f(g)$  остается справедливой для любой модели разветвленности и предлагают использовать ее для нахождения не только функциональности, но и количества узлов разветвления, если известно отношение  $[\eta]_p/[\eta]_л$ .

Зимм и Килб<sup>29</sup> сделали попытку выяснить существует ли действительно какая-либо общая связь между отношением характеристических вязкостей разветвленной и линейной макромолекул и величиной  $g$ -фактора вне зависимости от характера разветвленности. На основе теории Кирквуда—Райзмана<sup>28, 29</sup> гидродинамических свойств макромолекул, в рамках модели «жемчужного ожерелья», Зимм и Килб прямым путем рассчитали величину характеристической вязкости для двух моделей звездообразно разветвленных макромолекул: 1) один узел разветвления

с четырьмя ветвями равной длины; 2) один узел разветвления с двумя длинными и восемью короткими ветвями. Результаты этих расчетов приводят к выводу о том, что для обоих рассмотренных моделей разветвленности справедливо следующее приближенное соотношение:

$$[\eta]_p/[\eta]_l \cong g^{1/2}; \quad (25)$$

Зимм и Килб также предполагают, что это уравнение можно с хорошим приближением применять к любым типам разветвленных макромолекул.

Следует отметить, что расчеты Штокмайера — Фиксмана и Зимма — Килба выполнены для звездообразных макромолекул и априорное распространение результатов на гребнеобразные макромолекулы вызывает возражения. На наш взгляд, более точная связь  $[\eta]_p/[\eta]_l = f(g)$  для гребнеобразных и статистически разветвленных полимеров может быть получена на основании расчетов гидродинамически эффективных размеров макромолекул, сделанных в работе Курата — Фукатцу<sup>16</sup> (табл. 2). При этом опять же предполагается, что справедливо соотношение

$$[\eta]_p/[\eta]_l = h^3. \quad (26)$$

На рис. 2 приведены результаты расчетов связи  $[\eta]_p/[\eta]_l = f(g)$ , выполненных нами с учетом условия (26), по данным Штокмайера — Фиксмана, Курата — Фукатцу и по теории Зимма — Килба. Следует отметить, что соотношение (26), видимо, переоценивает влияние разветвленности на величину характеристической вязкости, особенно в области высоких плотностей разветвленности, где сильно возрастает гидродинамическое взаимодействие, поэтому истинные кривые  $[\eta]_p/[\eta]_l = f(g)$  для моделей, рассмотренных Штокмайером — Фиксманом и Курата — Фукатцу пройдут несколько выше приведенных.

Наличие соотношений  $h = f(g)$  дает возможность оценки разветвленности полимером с узким МВР на основании измерений характеристической вязкости или седиментации (диффузии). Зная отношение гидродинамических размеров (т. е. отношение характеристических вязкостей или констант седиментации) разветвленных и линейных макромолекул равного молекулярного веса и тип разветвленности, можно найти соответствующее отношение геометрических размеров ( $g$ -фактор) и далее по таблицам число узлов (ветвей) в макромолекуле.

## V. РАЗВЕТВЛЕННОСТЬ В ПОЛИДИСПЕРСНЫХ ПОЛИМЕРАХ

Большинство синтетических полимеров, с которыми приходится иметь дело на практике, являются полидисперсными. Оценку разветвленности полидисперсных полимеров производят путем усреднения соответствующих характеристик монодисперсных разветвленных полимеров. Для количественной характеристики разветвленных полидисперсных полимеров вводится понятие о средней плотности разветвленности. Среднечисленная плотность разветвления,  $b_n$ , определяется следующим образом

$$b_n = \frac{\sum_{x=1}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} b P_{b,x}}{\sum_{x=1}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} P_{b,x}}, \quad (27)$$

где  $P_{b,x}$  — число молекул степени полимеризации  $x$ , имеющих  $b$  узлов разветвления,  $b_n$  — среднее число узлов разветвления, приходящихся на одну

полимерную молекулу. Аналогично определяется средневесовая плотность разветвления,  $b_w$ ,

$$b_w = \frac{\sum_{x=1}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} b_x P_{b,x}}{\sum_{x=1}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} x P_{b,x}}. \quad (28)$$

Прежде чем анализировать величину характеристической вязкости полидисперсных разветвленных полимеров рассмотрим основные функции МВР разветвленных полимеров.

### 1. МВР разветвленных полимеров

Разветвленные полимеры обычно характеризуются более широкой функцией распределения по молекулярным весам по сравнению с линейными, индекс полидисперсности, определяемый как отношение средневесовой степени полимеризации  $x_w$ , к среднечисленной,  $x_n$ , для разветвленных полимеров, как правило, больше двух,  $x_w/x_n > 2$ . Здесь мы рассмотрим несколько функций МВР, типичных для разветвленных полимеров.

МВР полимера, образующегося при совместной статистической поликонденсации би- и тетрафункциональных мономерных звеньев, описывается функцией распределения, выведенной Штокмайером<sup>31</sup>, которую можно представить в виде системы уравнений:

$$P_{0,x} = x/y_n^2 \exp \{ (x/y_n)(1 + \gamma/2) \},$$

$$P_{b,x} = \frac{\gamma (x/y_n)^b}{2b(2b+1)(2b+2)} P_{b-1,x}, \quad (29)$$

где  $\gamma$  — индекс разветвленности (см. уравнение 3),  $y_n$  — среднечисленная степень полимеризации соответствующего линейного полимера, который получился бы, при условии замены тетрафункциональных звеньев стехиометрическим количеством бифункциональных, при этом образуется полимер с «наиболее вероятным» МВР. Средние степени полимеризации разветвленного  $x$ , и линейного  $y$ , полимеров, полученных таким образом, связаны соотношениями<sup>31</sup>:

$$x_w = \frac{y_w}{1 - \gamma}; \quad (30)$$

$$x_n = \frac{y_n}{1 - \gamma/4}; \quad (31)$$

$$y_w = 2y_n. \quad (32)$$

Индекс разветвленности  $\gamma$  связан со среднечисленным  $b_n$  и средневесовым  $b_w$  числом узлов разветвлений следующими уравнениями:

$$b_w = \frac{\gamma}{1 - \gamma}; \quad (33)$$

$$b_n = \frac{\gamma}{4 - \gamma}. \quad (34)$$

Вариант функции Штокмайера для полимеров с трифункциональными узлами разветвления (совместная поликонденсация би- и трифункцио-

нальных единиц) получен в работе Шульца<sup>32</sup>:

$$P_{0,x} = x/y_n^2 \exp \{-x/y_n(\gamma + 1)\}; \quad P_{b,x} = \frac{\gamma (x/y_n)^2}{b(b+2)} P_{b-1,x}. \quad (35)$$

МВР типа Штокмайера для полимеров с трифункциональными и тетрафункциональными узлами разветвления при различных  $\gamma$  представле-

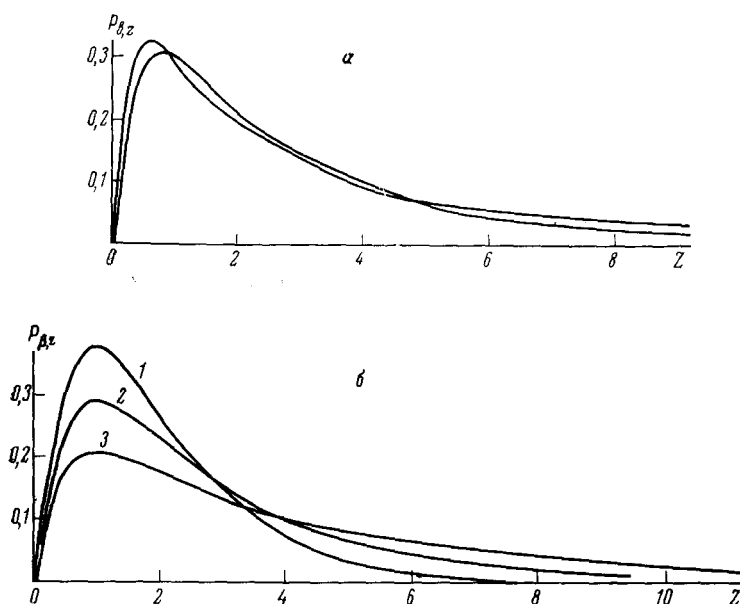


Рис. 3. МВР разветвленных полимеров,  $Z=x/y_n$ : а—МВР типа Штокмайера,  $f=3:1$ ; 1— $\gamma=0,96$ ; 2— $\gamma=0,40$ ; 3— $\gamma=0$ ; б—МВР типа Бизли; 1— $\beta=0$ ; 2— $\beta=0,2$ ; 3— $\beta=0,499$

ны на рис. 3, а, там же приведено «наиболее вероятное» распределение. Как видно из рис. 3, а, увеличение степени разветвленности приводит к появлению высокомолекулярных «хвостов», а максимум МВР смещается в низкомолекулярную область; такие закономерности действительно наблюдали при синтезе разветвленных полистиролов<sup>33</sup> и полибутадиенов<sup>34</sup>. Для МВР, описываемого системой уравнений (35), справедливы следующие соотношения:

$$x_w = \frac{y_w}{1-\gamma}; \quad (36)$$

$$x_n = \frac{y_n}{1-\gamma/3}; \quad (37)$$

$$b_w = \frac{2\gamma}{1-\gamma}; \quad (38)$$

$$b_n = \frac{2/3\gamma}{1-\gamma/3}. \quad (39)$$

Другую важную функцию распределения ввел Бизли<sup>35</sup> для МВР полимеров, при синтезе которых ограничение растущих цепей происходит путем диспропорционирования, передачи на мономер и передачи на по-

лимер (трифункциональные разветвления), аналитически функция Бизли выражается уравнением (40) (рис. 3, б):

$$P_{\beta, x} = \frac{x/y_n^2}{(1 + \beta x/y_n)^{1+1/\beta}} \quad (\beta < 1/2), \quad (40)$$

где  $\beta$  — параметр длинноцепочечных разветвлений, равный отношению числа звеньев в боковых ветвях к их общему числу в макромолекуле, при этом<sup>35, 36</sup>:

$$x_n = \frac{y_n}{1 - \beta}; \quad (41)$$

$$x_w = \frac{y_w}{1 - 2\beta}; \quad (42)$$

$$b_n = \frac{\beta}{1 - \beta}; \quad (43)$$

$$b_w = \frac{1}{(1 - \beta)(1 - 2\beta)} - 1. \quad (44)$$

В сопоставимых условиях распределение Бизли является более широким, чем распределение Штокмайера. Из уравнений (30) — (34), (36) — (39), (41) — (44) получаем часто используемые соотношения, связывающие полидисперсность полимера со средним числом узлов разветвлений:

$$\left. \frac{x_w}{x_n} = \frac{2}{3} \frac{b_w}{b_n}; \right\} \text{распределение Штокмайера} \quad (45)$$

$$\left. \frac{x_w}{x_n} = \frac{2}{1 - b_n}; \right\} \text{трифункциональные узлы} \quad (46)$$

$$\left. \frac{x_w}{x_n} = \frac{1}{2} \frac{b_w}{b_n}; \right\} \text{распределение Штокмайера} \quad (47)$$

$$\left. \frac{x_w}{x_n} = \frac{2}{1 - 3b_n}; \right\} \text{(тетрафункциональные узлы)} \quad (47a)$$

$$\left. \frac{x_w}{x_n} = \frac{1}{2} \left( \frac{b_w}{b_n} - 1 \right); \right\} \text{распределение Бизли} \quad (48)$$

$$\left. \frac{x_w}{x_n} = \frac{2}{1 - b_n} \right\} \quad (48a)$$

Некоторые параметры разветвленных полидисперсных полимеров, с МВР типа Бизли и типа Штокмайера приведены также в табл. 3. Другие функции МВР разветвленных полимеров, полученных в различных процессах полимеризации, а также сшивания и деструкции подробно рассмотрены Бамфордом и Томпа<sup>37</sup>, Катцуура<sup>38</sup>, Спиро<sup>39</sup> и др.

## 2. Характеристическая вязкость разветвленных полимеров

Предположим, что для монодисперсных полимеров справедливы соотношения:

$$[\eta]_p = g^{1/2} [\eta]_n, \quad (49)$$

$$[\eta]_n = K_n x^a, \quad (50)$$

где  $x$  — степень полимеризации,  $K_\eta$  и  $a$  — константы для данного ряда полимергомологов.

Пусть далее  $f(x)$  и  $f(\gamma, x)$  — весовые функции распределения по степеням полимеризации для линейного и разбавленного полимеров,  $\gamma$  — параметр разветвленности, определяемый так, что

$$f(\gamma, x)|_{\gamma \rightarrow 0} = f(x). \quad (51)$$

Проведя усреднение в соответствии с (49), (50) получаем следующее уравнение для отношения характеристических вязкостей разветвленного и линейного полидисперсных полимеров:

$$\langle [\eta]_p \rangle / \langle [\eta]_l \rangle = \frac{\int_0^\infty K_\eta g_x^{1/2} x^a f(x, \gamma) dx}{\int_0^\infty K_\eta x^a f(x) dx}. \quad (52)$$

Используя условия (30), (36) и учитывая, что сравниваются линейный и разветвленный полимеры с одинаковым средним весом, можно преобразовать уравнение (52) к виду<sup>40</sup>:

$$\langle [\eta]_p \rangle / [\eta]_l = (1 - \gamma)^a \frac{\int_0^\infty g_x^{1/2} x^a f(\gamma, x) dx}{\int_0^\infty x^a f(x) dx}. \quad (53)$$

Схема вычисления  $\langle [\eta]_p \rangle / \langle [\eta]_l \rangle$  с помощью (53) такова:

1. Используя функции МВР, (29), (35), (40) определяют среднечисленные значения узлов разветвления,  $b_n$ , при различных  $x$ .

2. По данным  $b_n$  на основании уравнения Штокмайера (10) или (11) находят соответствующие значения  $g_x^{1/2}$ .

3. Используя найденные значения  $x$ ,  $g_x^{1/2}$ ,  $f(\gamma, x)$  и заменяя интегрирование суммированием, можно вычислить значение числителя в (53).

4. Величина знаменателя выражается через элементарные функции. Полный расчет отношения  $\langle [\eta]_p \rangle / \langle [\eta]_l \rangle$  для полидисперсных полимеров с МВР.

ТАБЛИЦА 3

Отношение характеристических вязкостей разветвленного и линейного полимеров при одинаковом средневесовом молекулярном весе (МВР типа Штокмайера)

$\gamma$	$[\eta]_p / [\eta]_l$				
	$f=3$			$f=4$	
	$a=0,50$	$a=0,66$	$a=1,00$	$a=0,50$	$a=0,68$
0,1	0,975	0,974	0,978	—	—
0,2	0,948	0,946	0,954	0,94	0,94
0,3	0,917	0,914	0,926	—	—
0,4	0,880	0,875	0,892	0,87	0,87
0,5	0,839	0,832	0,855	—	—
0,6	0,787	0,778	0,807	0,77	0,76
0,7	0,722	0,709	0,744	—	—
0,8	0,633	0,614	0,654	0,61	0,58
0,9	0,490	0,462	0,501	0,47	0,43
0,92	0,450	0,421	0,463	—	—
0,94	0,402	0,371	0,415	—	—
0,96	0,342	0,308	0,364	—	—

типа Штокмайера (при  $\gamma = var$ ) был произведен с применением электронных счетных машин Килбом<sup>40</sup> для тетрафункциональных узлов, Шульцем<sup>32</sup> — для трифункциональных узлов разветвления (табл. 3) и Мейером и Дагоном<sup>41</sup> для МВР типа Бизли.

Данные табл. 3 могут быть использованы при оценке разветвленности полидисперсных полимеров на основе измерений характеристической вязкости. Для этого требуется знать характеристическую вязкость линейного полимера, имеющего «наиболее вероятное» распределение и такой же средневесовой молекулярный вес. Если известно значение  $x_w$ , то соответствующее значение  $\langle[\eta]_L\rangle$  можно определить, используя уравнение зависимости характеристической вязкости от молекулярного веса для линейных монодисперсных полимеров

$$[\eta]_L = K_\eta x_w^\alpha, \quad (50a)$$

которые обычно устанавливаются при исследовании гидродинамических характеристик; соответствующее уравнение для средневесовой степени полимеризации в  $\theta$ -растворителе имеет вид<sup>42</sup>:

$$\langle[\eta]_L\rangle = \frac{K_\eta}{1,14} x_w^\alpha. \quad (54)$$

В принципе можно сравнивать отношение  $\langle[\eta]_p\rangle/\langle[\eta]_L\rangle$  при одинаковых значениях среднечисленного веса, однако этот метод оказывается менее чувствительным к разветвленности, чем описанный выше<sup>40</sup>.

Следует отметить, что оценка разветвленности полидисперсных полимеров с помощью зависимости  $\langle[\eta]_p\rangle/\langle[\eta]_L\rangle$ , строго говоря, справедлива лишь в тех случаях, когда именно реакции разветвления приводят к отклонению МВР полимеров от наиболее вероятного.

ТАБЛИЦА 4

Отношение характеристических вязкостей разветвленного и линейного полимеров в зависимости от МВР разветвленного полимера ( $f=3$ )

$\beta$	$x_w/x_n$	$\gamma$	$\langle[\eta]_p\rangle/\langle[\eta]_L\rangle$	
			распределение Бизли	распределение Штокмайера
0,05	2,11	0,077	0,922	0,981
0,10	2,25	0,158	0,901	0,960
0,15	2,43	0,243	0,876	0,935
0,20	2,67	0,333	0,847	0,906
0,25	3,00	0,429	0,809	0,869
0,30	3,50	0,529	0,763	0,826
0,35	4,33	0,636	0,700	0,766
0,40	6,00	0,750	0,612	0,680
0,45	11,0	0,871	0,465	0,542

Влияние вида функции МВР на величину  $\langle[\eta]_p\rangle/\langle[\eta]_L\rangle$  видно из табл. 4, где приведены указанные величины, рассчитанные на основании МВР типа Бизли<sup>41</sup> и типа Штокмайера<sup>32</sup> (трифункциональные узлы), при равных значениях  $x_w/x_n$  (МВР линейного образца считается «наиболее вероятным»), при этом:

$$\gamma = \frac{5\beta}{2-\beta}. \quad (55)$$

При равных значениях  $x_w/x_n$  распределение Бизли является более широким, чем распределение Штокмайера; как видно из табл. 4, это приводит к некоторому уменьшению (на 6 — 14 %) значений  $\langle[\eta]_p\rangle/\langle[\eta]_L\rangle$ . Известно, что распределение Бизли несколько переоценивает ширину экспериментально

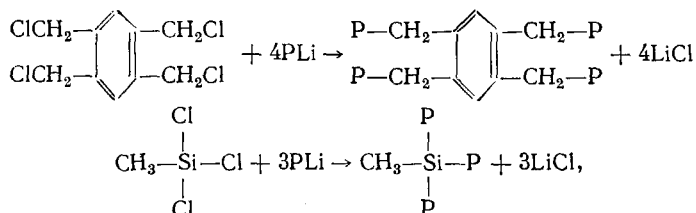
наблюдаемых кривых<sup>41, 43</sup>, разветвленных полимеров, поэтому использование данных, полученных с помощью уравнения Штокмайера, является, видимо, более правильным.

В заключение этого параграфа подчеркнем, что все расчетные значения  $\langle[\eta]_p\rangle/\langle[\eta]_l\rangle$  получены при условии справедливости уравнения (49), выведенного, строго говоря, для  $\theta$ -систем полимер — растворитель ( $a = 0,5$ ), поэтому вопрос об измерениях в «хороших» растворителях с целью оценки разветвленности пока остается открытым, соответствующие экспериментальные данные будут рассмотрены ниже.

## VI. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОДЕЛЬНЫХ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

В большинстве процессов полимеризации заранее невозможно предсказать число узлов, приходящихся на одну полимерную молекулу, длину ветвей, характер их распределения и даже функциональность разветвленности. Поэтому очень трудно провести строгое сравнение между величинами, теоретически рассчитанными при определенных условиях, и теми же величинами, наблюдаемыми экспериментально. С целью преодоления этого затруднения были предприняты попытки синтезировать модельные разветвленные полимеры с заранее известной геометрией.

Простейшими моделями могут служить звездообразные макромолекулы. Синтез такого рода модельных полимеров осуществляется с помощью «живых» полимерных цепей и связывающих агентов, типа 1,2,4,5-тетрахлорбензола, четыреххлористого кремния, метилтрихлорсилана и др. В ряде работ<sup>44–48</sup> описаны методы получения и дана характеристика структуры три- и тетрафункциональных звездообразных полимеров стирола и бутадиена, синтез идет по схемам:



где  $\text{PLi}$  — обозначает «живую» полимерную цепь.

В идеальном случае все атомы хлора замещаются на полимерный анион; таким образом, если исходные полимерные молекулы имеют узкое МВР, то в результате образуются почти монодисперсные разветвленные полимеры утроенного или учетверенного молекулярного веса. Практически, в результате неполного замещения и побочных реакций, получается смесь молекул различного молекулярного веса и функциональности, однако выбором соответствующих условий удается добиться подавляющего выхода молекул заданного строения. Кроме того, для получения полимеров с высокой гомогенностью как в отношении молекулярных весов, так и функциональности разветвлений прибегают к дальнейшему фракционированию, которое в данном случае особенно эффективно ввиду большой разницы в молекулярных весах. Достаточно гомогенные, но низкомолекулярные разветвленные полимеры, видимо, образуются при синтезе полиамидов звездного строения<sup>49</sup>, а также полиэфиров из монодисперсных блоков полиэтиленгликоля с помощью трихлорангидрида тримезиновой кислоты и других соединений<sup>50</sup>. Некоторые экспериментальные данные для модельных разветвленных (звездообразного строения) полимеров



ТАБЛИЦА 5

Характеристика разветвленных полистиролов<sup>45,46,48</sup>

№	$M_w \cdot 10^{-3}$	$\rho$	$M_w/M_n$	$[\eta]$ хороший растворитель	$[\eta]_0$	$[\eta]_p / [\eta]_l$ хороший растворитель	$[\eta]_p / [\eta]_l$ $\theta$ -растворитель	$[\eta]_p / [\eta]_l$ теория
$f=3 \qquad b=1$								
1	170	3,0	—	0,563	0,288	0,90	0,94	0,88* 0,85**
2	258	2,8 2,6	—	—	0,360	—	0,84	
3	348	3,1	0,99	0,976	0,435	0,88	0,85	
$f=4, \qquad b=1$								
1	11	3,9	—	—	0,077	—	0,86	0,79* 0,71**
2	215	3,7 3,9	—	—	0,309	—	0,79	
3	363	3,9 4,9	—	—	0,390	—	0,75	
4	257	4,1	—	0,705	0,309	0,84	0,82	

\* Теория Зимма—Килба

\*\* Теория Штокмайера — Фиксмана

стирола приведены в табл. 5, где  $\rho$  — экспериментально найденное среднее число ветвей, приходящихся на одну молекулу.

Способ контролируемого синтеза, использующий реакцию передачи цепи на полимер (с узким МВР), заранее введенном в зону реакции, был использован в работе<sup>51</sup> для получения гребнеобразных трифункциональных поливинилацетатов с фиксированной длиной боковых ветвей, случай-

ТАБЛИЦА 6

Характеристика разветвленных поливинилацетатов<sup>51-53</sup>

№	$M_w \cdot 10^{-3}$	Молек. вес 1 ветви	$b$	Вес. доля полимера в ветвях	$g$	$g^{1/2}$	$[\eta]_p/[\eta]_l$ хороший растворитель	$[\eta]_p/[\eta]_l$ $\theta$ -растворитель	$R_p^2/R_l^2$ хороший растворитель
1	12,6	—	—	—	0,32	0,57	0,35	—	0,58
2	6,43	—	—	—	0,36	0,60	0,40	—	0,65
3	3,76	—	—	—	0,54	0,74	0,62	—	0,68
4	2,86	—	—	—	0,50	0,71	0,59	—	0,68
5	1,43	—	—	—	0,55	0,74	0,63	—	0,87
6	0,73	—	—	—	0,62	0,79	0,71	—	0,89
7	3,81	59	26	0,38	0,62	0,79	0,84	—	—
8	2,80	59	9	0,18	0,82	0,91	0,82	—	0,97
9	2,33	40	26	0,44	0,56	0,75	0,66	—	—
10	1,68	40	10	0,24	0,77	0,88	0,77	—	—
11	2,00	18,5	27	0,25	0,75	0,87	0,79	—	0,95
12	2,24	18	41	0,33	0,67	0,82	0,91	—	0,99
13	2,09	18	33	0,29	0,72	0,85	0,80	—	0,89
14	2,71	24	29	0,26	0,74	0,89	0,90	—	1,01
15	3,67	24,4	67	0,48	0,52	0,73	0,74	—	0,90
16	3,21	24,4	45	0,36	0,64	0,80	0,74	—	0,82
17	5,60	106	17	0,33	0,67	0,84	0,70	0,51	0,92
18	2,65	74,8	7	0,20	0,78	0,90	0,80	0,75	0,97
19	3,43	67	19	0,37	0,63	0,79	0,74	0,73	0,85
20	3,29	61	17	0,31	0,69	0,84	0,75	0,50	0,90
21	4,11	63,5	29	0,45	0,55	0,76	0,67	—	0,83
22	3,45	47	19	0,26	0,74	0,86	0,85	—	0,90
23	3,96	43,7	33	0,37	0,64	0,80	0,67	—	0,90

но распределенных вдоль основного «хребта». При этом получались гомогенные разветвленные полимеры с известным количеством и длиной коротких боковых ветвей; в работе<sup>52</sup> были синтезированы статистически разветвленные поливинилацетаты. Некоторые данные, заимствованные из работ<sup>52, 53</sup> приведены на рис. 4 и в табл. 6.

Из данных табл. 5, 6 и рис. 4, а также из других экспериментальных данных<sup>30, 49, 50</sup> следует, что появление разветвленности действительно приводит к уменьшению характеристической вязкости соответствующих полимеров по сравнению с линейными равного молекулярного веса, причем вязкость статистически разветвленных полимеров меньше, чем гребнеобразных. Теоретически предсказанная для  $\theta$ -растворителей зависи-

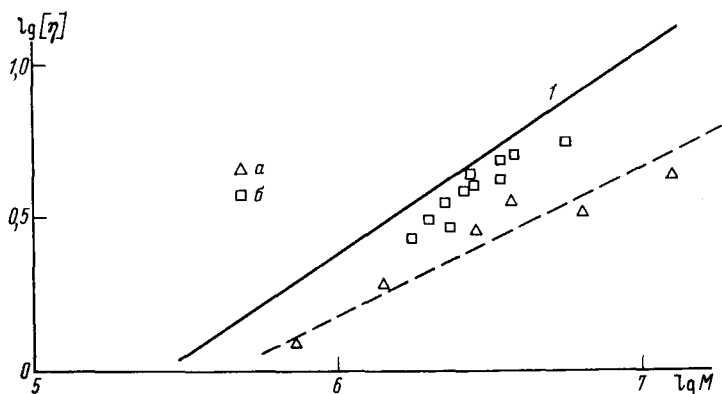


Рис. 4. Зависимость характеристической вязкости поливинилацетатов в бензоле при 35° — линейного строения,  $[\eta] \approx M^{0.68}$ ; а — статистически разветвленные,  $[\eta] \sim M^{0.47}$ , б — гребнеобразно разветвленные

мость отношения характеристических вязкостей разветвленного и линейного полимеров при фиксированном значении молекулярного веса<sup>30</sup> [см. (25)] удовлетворительно выполняется для звездообразных полимеров различного химического строения.

Заметим, однако, что большинство модельных полимеров содержали лишь 1 узел разветвления, поэтому пока, видимо, рано распространять правило (25) на область высоких плотностей разветвленности. Тем более, что в некоторых случаях, например, для полиэтиленов<sup>43</sup> высокого давления, поливинилацетатов<sup>53</sup> и других полимеров, наблюдаются заметные отклонения от него, именно, число узлов, рассчитанное с помощью (25), оказывается больше, чем ожидаемое, для этих полимеров соблюдается соотношение

$$[\eta]_p/[\eta]_l = g^\epsilon, \quad (56)$$

где  $\epsilon > 1/2$ , т. е. уравнение (25) недооценивает влияние разветвленности.

Из табл. 6 видно, что значение  $g^{1/2}$  систематически превышает отношение  $[\eta]_p/[\eta]_l$  даже в хорошем растворителе; из этого следует, что правило (25) в случае большого количества короткоцепочечных разветвлений также недооценивает влияния разветвленности на гидродинамические свойства.

Такие аномалии не удивительны, их следует ожидать при высоких плотностях разветвленности, за счет изменения  $\Phi_p$  (по аналогии с  $P_p$ ). Данные по модельным разветвленным полимерам, содержащим значи-

тельное количество узлов разветвления, пока весьма немногочисленны и относятся к полимерам с короткими боковыми ветвями<sup>51, 53, 54</sup>.

На примере поливинилацетата (табл. 6) видно, что отношение  $[\eta]_p / [\eta]_l$  в хорошем растворителе, как правило, выше, чем в  $\theta$ -растворителе, а значение  $g$ -фактора, характеризующее отношение размеров в  $\theta$ -растворителе, меньше, чем непосредственно измеренное отношение размеров. Эта закономерность согласуется с высказанной в ряде работ<sup>55, 56</sup> точкой

зрения о том, что объемные эффекты должны сильнее проявляться для разветвленных полимеров, чем для линейных, поэтому характеристическая вязкость разветвленных полимеров должна возрастать с улучшением качеств растворителя быстрее, чем вязкость линейных. Однако, если предполагать, что коэффициенты набухания Флори  $\alpha$ , линейных и разветвленных макромолекул связаны соотношением<sup>53</sup>:

$$\frac{\alpha_p^5 - \alpha_p^3}{\alpha_l^5 - \alpha_l^3} = \frac{C_p}{C_l} g^{-1/2}, \quad (57)$$

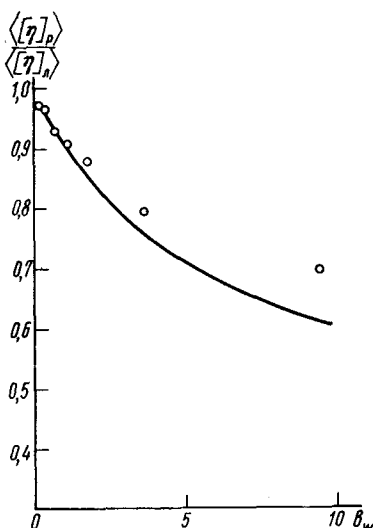


Рис. 5. Зависимость  $[\eta]_p / [\eta]_l$  от плотности разветвленности для полимеров с МВР типа Штокмайера, приведенные экспериментальные точки взяты из работы<sup>36</sup>

где  $C_p$  и  $C_l$  — константы, зависящие от статистики разветвленного и линейного макромолекулярных клубков в растворе, то различия в величине отношения  $([\eta]_p / [\eta]_l)_\theta$  и  $([\eta]_p / [\eta]_l)_{\text{хор}}$  должны стать заметными, лишь начиная с достаточно высоких ( $\sim 500$  тыс.) молекулярных весов. Этим можно объяснить, что указанная закономерность, наблюдаемая для очень высокомолекулярных полимеров

винилацетата, не была обнаружена для различных модельных структур (табл. 5) и статистически разветвленных полимеров меньшего молекулярного веса<sup>22, 36, 57, 58</sup>.

Синтез модельных разветвленных полидисперсных полимеров с целью проверки соответствующих теоретических соотношений является задачей значительно более сложной. Тем не менее, были сделаны попытки синтезировать полимеры винилацетата с известной степенью разветвленности, (т. е. известными  $b_n$  и  $b_w$ ) и известным МВР, используя способ контролируемой полимеризации с передачей цепи на полимер. В работе<sup>36</sup> было установлено, что величина отношения  $\langle [\eta]_p \rangle / \langle [\eta]_l \rangle$ , также как и для монодисперсных полимеров, практически не зависит от качества растворителя. Кроме того, было показано, что для исследованных полимеров винилацетата между величиной  $\langle [\eta]_p \rangle / \langle [\eta]_l \rangle$  и средневесовым числом разветвлений,  $b_w$ , имеет место такая же корреляция, как между  $\langle g^{1/2} \rangle$  и  $b_w$  у полимеров с распределением Штокмайера<sup>31</sup>:

$$\langle g^{1/2} \rangle = \left( \frac{6}{b_w} \right)^{1/2} \left\{ \frac{1}{2} \frac{2 + b_w^{1/2}}{b_w} \ln \frac{(2 + b_w)^{1/2} + b_w^{1/2}}{(2 + b_w)^{1/2} - b_w^{1/2}} - 1 \right\}^{1/2}. \quad (58)$$

Из этого следует, что в исследованном случае имеет место соотношение типа (25):

$$\frac{\langle[\eta]_p\rangle}{\langle[\eta]_l\rangle} = \langle g^{1/2} \rangle. \quad (25a)$$

Однако авторы указывают, что это совпадение может быть случайным и может изменяться в зависимости от характера реакций, приводящих к разветвлению полимерных цепей.

Экспериментально найденное уменьшение отношения  $\langle[\eta]_p\rangle/\langle[\eta]_l\rangle$ , выраженное непосредственно в зависимости от числа узлов разветвления  $b_w$ , несколько хуже согласуется с соответствующей расчетной зависимостью, полученной для трифункционально разветвленных полимеров с МВР типа Штокмайера [расчет по данным табл. 4 и уравнению (38)], рис. 5

### VII. ЗАВИСИМОСТЬ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ ОТ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА

Для линейных монодисперсных полимеров в  $\theta$ -растворителе имеют место соотношения:

$$[\eta]_l = K_{\eta l} M^{0.5}, \quad (59)$$

$$S_l = K_{Sl} M^{0.5}, \quad (60)$$

где  $K_{\eta l}$  и  $K_{Sl}$  — константы, постоянные для данного ряда полимергомологов. В хороших растворителях значения экспонент в уравнениях (59), (60) отличается от 0,5. Большинство экспериментальных работ по исследованию разветвленности выполнены в хороших растворителях, при этом зависимость характеристической вязкости разветвленных полимеров от молекулярного веса в логарифмических координатах обычно изгибается в направлении оси абсцисс<sup>22, 33, 59–62</sup>. Это объясняется тем, что с увеличением молекулярного веса обычно увеличивается плотность разветвленности, поэтому зависимость характеристической вязкости от молекулярного веса будет ослабевать, а соответствующая зависимость константы седиментации — усиливаться, уравнения (59), (60) примут вид:

$$[\eta]_p = K_{\eta p} M^{0.5-\delta}, \quad (61)$$

$$S_p = K_{Sp} M^{0.5+\varphi}. \quad (62)$$

Рассмотрим сначала изменение характеристической вязкости; из (59) и (61) получаем:

$$[\eta]_p/[\eta]_l = K_1 M^{-\delta}. \quad (63)$$

Практически наибольший интерес представляют статистические и гребнеобразно разветвленные макромолекулы; пусть увеличение их молекулярного веса происходит путем последовательного присоединения ветвей равной длины при сохранении функциональности ветвлений. Предполагая справедливость соотношения:

$$\langle[\eta]_p\rangle/\langle[\eta]_l\rangle = h^3,$$

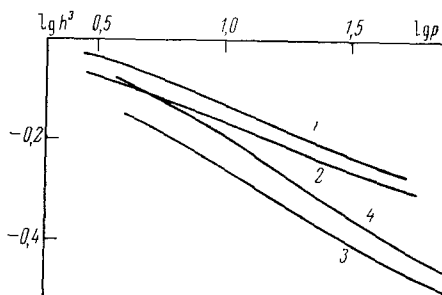


Рис. 6. Зависимость отношения гидродинамических размеров гребнеобразно разветвленных и линейных макромолекул от числа ветвей: 1 — случайное распределение ветвей по длинам  $f=3$ ; 2 — ветви равной длины,  $f=3$ ; 3 — ветви равной длины,  $f=4$ ; 4 — случайное распределение ветвей по длинам  $f=4$

имеем

$$h^3 = K' M^{-\delta}. \quad (64)$$

Зависимость  $\lg h^3 = f(\lg M)$  для гребнеобразно разветвленных макромолекул  $f=3,4$  при фиксированной длине ветвей, рассчитанная по данным Курата — Фукатцу представлена на рис. 6, где за меру молекулярного веса принимали число ветвей; там же нанесены кривые для случайного распределения ветвей по длинам. Обработка данных рис. 6 приводит к следующим результатам:

$$f = 3 \begin{cases} \delta = 0,19 & \text{ветви фиксированной длины,} \\ \delta = 0,20 & \text{случайное распределение длин ветвей;} \end{cases}$$

$$f = 4 \begin{cases} \delta = 0,29 & \text{ветви фиксированной длины,} \\ \delta = 0,31 & \text{случайное распределение длины ветвей.} \end{cases}$$

Значения  $\delta$  являются приблизительными (их вычисляли, пренебрегая малой кривизной обсуждаемых кривых) и справедливы, когда число узлов разветвления лежит в пределах от 3 до 20.

Ранее<sup>58</sup> для полимеров, имеющих 1—4 трифункциональных узла разветвления и фиксированную длину ветвей, на основании соотношения

$$[\eta]_p/[\eta]_л = g^{1/2}$$

было получено  $\delta=0,09$ , расчет по данным Курата — Фукатцу дает для начального участка кривой  $h^3=f(g)$  (1—4 узла),  $\delta=0,12$ . Экспериментальные данные для декстранов<sup>64</sup>, поливинилацетатов<sup>53</sup>, полисилоксанов<sup>65, 66</sup>, содержащих большое количество трифункциональных узлов разветвления, и для полибутадиенов с небольшим количеством узлов<sup>47, 63</sup> удовлетворительно согласуются с этими расчетами; для поливинилацетатов  $\delta=20$ , для полибутадиенов  $\delta=0,09$ , для полисилоксанов  $\delta=0,22$  и  $\delta=0,30$ .

Случай, когда увеличение молекулярного веса происходит лишь за счет увеличения функциональности ветвлений (при этом изменение молекулярного веса в 10 раз обеспечивается изменением функциональности от 3 до 30) здесь не рассматривается ввиду его малой практической значимости. Значение  $\delta$  отлично от нуля только в том случае, если увеличение молекулярного веса сопровождается увеличением числа узлов разветвления, либо их функциональности; если же увеличение молекулярного веса обусловлено лишь удлинением ветвей при  $f=\text{const}$ ,  $p=\text{const}$ , то  $\delta=0$ . Так как

$$S_p/S_\pi = h^{-1},$$

то, очевидно, что  $\phi=\delta/3$ . Таким образом, в то время как абсолютная величина отношения характеристических вязкостей или констант и седиментация разветвленной и линейной макромолекул определяют длину боковых ветвей, их зависимость от молекулярного веса (особенно в области  $b>3$ ) может служить индикатором функциональности.

#### VIII. ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПРИ ИЗУЧЕНИИ РАЗВЕТВЛЕННОСТИ

Как видно из предыдущего изложения, для определения степени разветвленности какого-либо полимера необходимо произвести сравнение его гидродинамических параметров с параметрами соответствующего

линейного полимера равного молекулярного веса, иными словами, необходимо знать зависимость

$$[\eta]_л = K_л M^a \quad (65)$$

для линейного полимера. Однако далеко не всегда такая зависимость бывает заранее известна, иногда и сам синтез линейных полимеров вызывает затруднения. Существуют две основные методики изучения разветвленности в тех случаях, когда зависимость (65) неизвестна. В обоих случаях необходимо предварительное разделение исследуемого полимера на ряд однородных фракций. Первый метод, основанный на определении молекулярных весов фракций и работе в  $\theta$ -растворителе, впервые был применен при изучении разветвленности в полимерах бутадиена и изопрена<sup>22, 59, 63</sup>.

Распространение теории растворов полимеров Флори на разветвленные молекулы приводит к следующему соотношению<sup>59</sup>:

$$[\eta]^{2/3}/M^{1/3} = K_л^{2/3} g_{[\eta]} + 2C_M \psi K_л \frac{M}{[\eta]} g_{[\eta]}^{1/3} \left(1 - \frac{\theta}{t}\right); \quad (66)$$

здесь  $\psi$  и  $C_M$  — константы для данной системы полимер — растворитель и  $g_{[\eta]} = ([\eta]_p/[\eta]_л)^{2/3}$ .

Из этого уравнения видно, что в то время как для линейных полимеров зависимость  $[\eta]^{2/3}/M^{1/3} = f(M/[\eta])$  при температуре  $T = \theta$  (в  $\theta$ -растворителе) выражается прямой, параллельной оси абсцисс, для разветвленных макромолекул эта зависимость должна иметь вид кривой с отрицательным наклоном, так как  $g_{[\eta]}$  при беспорядочном распределении узлов разветвления

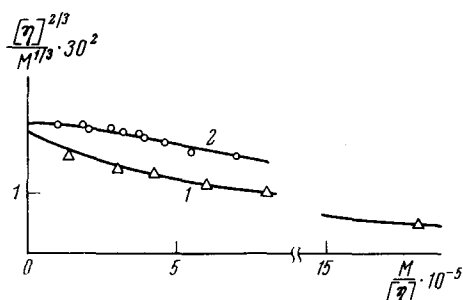


Рис. 7. Зависимость  $[\eta]^{2/3}/M^{1/3}$  от  $M/[\eta]$  в  $\theta$ -растворителе для полибутадиенов различного строения: 1 — сильная разветвленность; 2 — слабая разветвленность

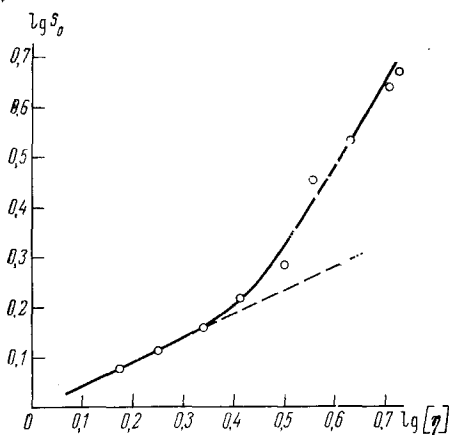


Рис. 8. Зависимость константы седиментации от характеристической вязкости в бензоле для фракций бутадиенстирольного сополимера, пунктирная линия соответствует полимерам линейного строения

уменьшается с ростом молекулярного веса. Однако, так как при  $M \rightarrow 0$  число узлов разветвления в макромолекуле также стремится к нулю и, следовательно,  $g \rightarrow 0'$ , то предельное значение  $[\eta]^{2/3}/M^{1/3}$  остается, по-прежнему, равным  $K_л^{2/3}$ . Таким образом, построение указанной зависимости для разветвленных полимеров дает возможность определить величину  $K_л$ , и далее, используя отношение  $[\eta]_p/[\eta]_л$ , найти число узлов разветвления в макромолекулах любого молекулярного веса. Типичные примеры зависимости  $[\eta]^{2/3}/M^{1/3} = f(M/[\eta])$  для  $K$  — полибутадиеновых полимеров, полученных при различных температурах<sup>22</sup>, представлены на рис. 7.

Разветвленность по-разному влияет на гидродинамические свойства и размеры, поэтому имеется принципиальная возможность получать данные о разветвленности макромолекул посредством измерений любой пары гидродинамических параметров, связанных с коэффициентами поступательного (диффузия, седиментация) и вращательного (характеристическая вязкость) трения. Впервые на это указал Цветков<sup>67</sup>.

Такой метод оценки разветвленности, основанный на комбинированных измерениях седиментации и характеристической вязкости, предложен Блэчфордом и Робертсоном<sup>68</sup>; при этом не требуется знания молекулярного веса. Как известно,

$$[\eta]_L = K_L M^a; \quad (67)$$

$$S_L = K_S M^{\frac{2-a}{3}}; \quad (68)$$

из уравнений (67), (68) получаем:

$$S_L = A [\eta]_L^\gamma; \quad (69)$$

где  $A$  — константа и

$$\gamma = \frac{2-a}{3a}. \quad (70)$$

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

$$\Phi_L^{1/2} P_L^{-1} \cong \Phi_P^{1/2} P_P^{-1}, \quad (71)$$

Блэчфорд и Робертсон<sup>68</sup> получают:

$$S_L [\eta]_L^{1/3} = S_P [\eta]_P^{1/3}. \quad (72)$$

Подставляя уравнение (69) в (72) имеем:

$$A [\eta]_L^{\frac{3\gamma+1}{3}} = S_P [\eta]_P^{1/3}. \quad (73)$$

Уравнение (73) является основным в рассматриваемой методике; если известны  $\gamma$ ,  $A$ ,  $S_P$ ,  $[\eta]_P$ , то величина  $[\eta]_L$  может быть получена из (73), далее через  $g$ -фактор обычным путем находятся число узлов в макромолекуле.  $A$  и  $\gamma$  определяют из графика  $\lg S \lg vs [\eta]$  для фракций исследуемого полимера, часть из которых обычно линейны. Пример такой зависимости для фракций эмульсионного бутадиенстирольного каучука приведен на рис. 8, по начальному наклону графика найдено  $A=0,944$ ,  $\gamma=0,61$ . Эта методика была применена также при изучении разветвленности в полиуретанах<sup>69</sup>. Применение  $\theta$ -растворителей увеличивает точность метода и его разрешающую силу.

## IX. ДРУГИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗВЕТВЛЕННОСТИ

Второй вириальный коэффициент  $A_2$  является мерой взаимодействия полимерных сегментов между собой в разбавленных растворах. Значение  $A_2$  зависит от вида потенциала межсегментального взаимодействия и статистики макромолекулярного клубка в растворе, приближенные расчеты  $A_2$  для некоторых моделей звездообразно разветвленных макромолекул приведены в работах<sup>70, 71</sup>. Однако сколько-нибудь полной и строгой теории, связывающей величину второго вириального коэффициента со строением разветвленных макромолекул, в настоящее время не

существует. Величина вириального коэффициента может быть определена из данных осмометрии и светорассеяния\*:

$$\pi/c = \frac{RT}{M_n} (1 + A_2c + \dots), \quad (74)$$

$$Kc/R_0 = \frac{1}{M_w} (1 + 2A_2c + \dots), \quad (75)$$

здесь  $\pi$  — осмотическое давление;  $R_0$  — относительная интенсивность рассеянного света;  $c$  — концентрация;  $K$  — константа.

Распространение теории растворов линейных полимеров на разветвленные приводит к следующему приближенному уравнению<sup>44</sup>:

$$(A_2)_p/(A_2)_l \cong g^{3/2} \left( \frac{\alpha_p}{\alpha_l} \right)^3, \quad (76)$$

где  $\alpha_p$  и  $\alpha_l$  — коэффициенты набухания линейной и разветвленной макромолекул соответственно. Уравнение (76) в предельном случае больших объемных эффектов (высокомолекулярный полимер в хорошем растворителе) еще упрощается<sup>53</sup>:

$$(A_2)_p/(A_2)_l = g^{1/2}. \quad (77)$$

Этот результат, учитывая расчеты Зимма — Килба, согласуется с данными Кригбаума и Трементоззи<sup>56</sup>, которые предположили, что для полимеров равного молекулярного веса справедливо соотношение:

$$(A_2)_p/(A_2)_l \cong \frac{[\eta]_p}{[\eta]_l}. \quad (78)$$

Экспериментальные данные<sup>44, 56</sup> показывают, что это соотношение хорошо подтверждается для полимеров с узким МВР. Таким образом, второй вириальный коэффициент примерно также чувствителен к разветвленности, как и величина характеристической вязкости, однако более надежная теоретическая основа и точность измерений делает изучение гидродинамических параметров более предпочтительным.

Качественным показателем наличия длинноцепочечных разветвлений является повышенное значение константы Хаггинса,  $K'$ , в уравнении концентрационной зависимости вязкости:

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + K' [\eta]^2 c. \quad (79)$$

Для линейных монодисперсных полимеров в  $\theta$ -растворителе  $K' = 0,5$ ; улучшение растворителя приводит к уменьшению  $K'$ , а разветвленность — к возрастанию<sup>72</sup>. Поэтому о наличии разветвленности по данным  $K'$  целесообразно судить, используя  $\theta$ -растворители. Для разветвленных полимеров полистирола<sup>44, 45</sup>, поливинилхлорида<sup>73</sup>, полибутадиена<sup>74</sup>, полиакрилонитрила<sup>75</sup>, поливинилацетата<sup>76</sup> и др. в соответствующих «плохих» и особенно в  $\theta$ -растворителях систематически наблюдаются повышенные значения  $K'$ , в то время как в «хороших» растворителях эта закономерность проявляется не всегда<sup>77, 78</sup> и, видимо, маскируется влиянием полидисперсности и объемных эффектов. Теоретически связь между  $K'$  и разветвленностью мало изучена, поэтому этот метод остается чисто качественным.

Аналогично было показано<sup>68, 79</sup>, что концентрационная зависимость константы седиментации разветвленных макромолекул слабее, чем ли-

\* В последнее время появились расчеты величины второго вириального коэффициента для гребнеобразно разветвленных полимеров различного строения<sup>80, 81</sup>.



нейных. Были также сделаны попытки качественно охарактеризовать разветвленность с помощью динамооптической константы двойного лучепреломления в потоке<sup>59</sup>.

Определение индекса полидисперсности,  $M_w/M_n$ , также может служить критерием разветвленности. Однако использование величины  $M_w/M_n$  для количественной характеристики разветвленности оправдано лишь в тех случаях, когда именно реакции разветвления приводят к получению полимеров с МВР данного вида, как, например, в процессах, рассмотренных Бизли<sup>35</sup>, Штокмайером<sup>31</sup> или Бэмфордом<sup>37</sup>. В остальных случаях, когда образуются полимеры с  $M_w/M_n > 2$  и заранее известно, что протекают реакции, приводящие к образованию разветвленных цепей, использование индекса полидисперсности возможно лишь для качественных и сравнительных оценок.

\* \* \*

Существующие в настоящее время теоретические основы и экспериментальные методы позволяют в ряде случаев количественно характеризовать разветвленность различных полимеров. Однако ряд вопросов нуждается в дальнейшем развитии. Основными из них надо считать следующие: 1) развитие теории характеристической вязкости и коэффициента поступательного трения для разветвленных полимеров, имеющих значительную плотность длинноцепочечных разветвлений; 2) разработку методов, позволяющих дифференцировать длинноцепочечные и короткоцепочечные разветвления; 3) синтез и исследование гребнеобразно разветвленных полимеров известного строения с длинными боковыми ветвями; 4) углубленное изучение полидисперсных разветвленных полимеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. Я. Поддубный, Хим. промышл., **1958**, 1.
2. W. Cooper, G. Vaughan, D. E. Eaves, R. W. Madden, J. Polymer Sci., **50**, 159 (1961).
3. J. White, N. Tokita, J. Appl. Polymer Sci., **11**, 321 (1967).
4. R. S. Hamner, H. E. Bailsbak, Rubber Age, **96**, 75 (1964).
5. D. P. Wymen, L. J. Elyash, W. J. Frazer, J. Polymer Sci., **A3**, 681 (1965).
6. T. Masatami, E. Ruichi, S. Hiroshi, M. Iosikatsu, T. Takamitsu, S. Kanjiti, Chem. High Polymer Japan, **24**, 277 (1967).
7. J. E. Guillet, R. L. Combs, D. F. Slonaker, D. A. Weemes, H. W. Coover, мл., J. Appl. Polymer Sci., **9**, 767 (1965).
8. G. Kraus, J. T. Gruver, J. Polymer Sci., **A3**, 105 (1965).
9. G. Kraus, J. T. Gruver, Adv. Polymer Sci. and Technology Lond. Soc. Chem. Ind., **1967**, 30.
10. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y., 1953.
11. А. Чарлсби, Ядерные излучения и полимеры, гл. 9, ИЛ, М., 1962.
12. B. H. Zimm, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., **17**, 1301 (1949).
13. S. Kataoka, Busseiron kenkyu, 1953, стр. 402 (цит. по<sup>16</sup>).
14. N. Sato, Kobunshi. Butsuri Gaku, Shocabo Ltd, Tokyo, 1958, часть 2 (цит. по<sup>16</sup>).
15. О. Б. Птицын, ЖТФ, **29**, 75 (1959).
16. M. Kurata, M. Fukatsu, J. Chem. Phys., **41**, 2934 (1964).
17. В. Н. Цветков, ДАН, **78**, 1123 (1951).
18. T. A. Orofino, Polymer, **2**, 295 (1961).
19. Ю. Я. Колбовский, Высокомолек. соед., **2**, 1375 (1960).
20. Ю. Я. Колбовский, Там же, **3**, 10 (1961).
21. D. Dautzenberg, C. Rucher, J. Polymer Sci., C., **5**, 2913 (1967).
22. И. Я. Поддубный, Е. Г. Эренбург, Высокомолек. соед., **2**, 1625 (1960).
23. И. Я. Поддубный, В. А. Гречановский, М. И. Мосевичкий, Там же, **5**, 1049 (1963).
24. О. Б. Птицын, Усп. физ. наук, **69**, 371 (1959).
25. A. M. Bueche, J. Polymer Sci., **41**, 549 (1959).
26. E. F. Cassasa, T. A. Orofino, Там же, **35**, 553 (1959).

27. H. Stockmayer, M. Fixman, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **57**, 334 (1953).
28. J. G. Kirkwood, J. Riseman, *J. Chem. Phys.*, **16**, 565 (1948).
29. J. G. Kirkwood, *J. Polymer Sci.*, **12**, 1 (1954).
30. B. H. Zimm, R. F. Kilb, Там же, **37**, 19 (1959).
31. W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **12**, 125 (1944).
32. A. R. Shultz, *J. Polymer Sci.*, **A3**, 4211 (1965).
33. G. Meyerhoff, M. Cantow, Там же, **34**, 503 (1959).
34. В. А. Гречановский, Б. А. Долгопоск, Е. Н. Кропачева, И. Я. Поддубный, Д. Е. Стерензат, *ДАН*, **144**, 792 (1962).
35. J. K. Beasley, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6123 (1953).
36. W. W. Graessley, H. W. Mittelhauser, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 431 (1967).
37. C. H. Bamford, H. Tompa, *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 1097 (1954).
38. K. Katsuura, *J. Phys. Chem. Soc. Japan*, **15**, 2310 (1960).
39. J. G. Spiro, D. A. I. Goring, C. A. Winkler, *J. Phys. Chem.*, **68**, 323 (1964).
40. R. F. Kilb, *J. Polymer Sci.*, **38**, 403 (1959).
41. G. E. Myers, J. R. Dagon, Там же, **A2**, 4453 (1964).
42. С. Я. Френкель, *Высокомолекулярное соединение*, **2**, 731 (1960).
43. J. Guillet, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 2869 (1963).
44. T. A. Orofino, F. Venger, *J. Phys. Chem.*, **67**, 566 (1963).
45. M. Morton, T. E. Helminiak, E. D. Gadkary, F. Bueche, *J. Polymer Sci.*, **57**, 471 (1962).
46. F. Wenger, S. P. S. Yen, *Am. Chem. Soc., Preprints*, **3**, 162 (1962).
47. R. P. Zelinski, C. F. Wofford, *J. Polymer Sci.*, **A3**, 393 (1965).
48. T. Altares, Jr., D. P. Wyman, V. R. Allen, K. Meyersen, Там же, **A3**, 4131 (1965).
49. J. R. Schaefgen, P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2709 (1948).
50. В. В. Коршак, С. А. Павлова, Ю. А. Черномордик, *Высокомолекулярное соединение*, **A9**, 1033 (1967).
51. G. C. Berry, R. G. Craig, *Polymer, Lond.*, **5**, 19 (1964).
52. L. M. Hobbs, V. C. Long, Там же, **4**, 479 (1963).
53. G. C. Berry, L. M. Hobbs, V. C. Long, Там же, **5**, 31 (1964).
54. H. W. Melville, F. W. Peaker, R. L. Vale, *J. Polymer Sci.*, **17**, 379 (1955).
55. О. Б. Птицын, *ЖФХ*, **29**, 396 (1955).
56. W. R. Krigbaum, Q. A. Trementozzi, *J. Polymer Sci.*, **28**, 295 (1958).
57. C. D. Thurmond, B. H. Zimm, Там же, **8**, 477 (1952).
58. И. Я. Поддубный, В. А. Гречановский, *Высокомолекулярное соединение*, **6**, 64 (1964).
59. Ia Poddubnyi, E. G. Erenburg, *J. Polymer Sci.*, **29**, 605 (1958).
60. J. T. Atkins, F. W. Billmeyer мл., *J. Phys. Chem.*, **63**, 1966 (1959).
61. L. Trosarelli, G. Saini, *Atti acad. sci. Torino, cl. sci. fiz.-mat. e natur.*, **90**, 419 (1955—1956).
62. M. Takeda, A. Yamada, *Chem. High Polymer Japan*, **17**, 337 (1950).
63. И. Я. Поддубный, Е. Г. Эренбург, *Высокомолекулярное соединение*, **4**, 961 (1962).
64. Л. Ф. Шалаева, *Высокомолекулярное соединение*, **2**, 1137 (1960).
65. F. P. Price, S. G. Martin, J. P. Bianchi, *J. Polymer Sci.*, **22**, 41 (1956).
66. К. А. Андрианов, Б. Г. Завин, Н. В. Перцова, *Высокомолекулярное соединение*, **A10**, 46 (1968).
67. В. Н. Цветков, *ДАН*, **78**, 465 (1951).
68. J. Blachford, R. F. Robertson, *J. Polymer Sci.*, **A3**, 1289 (1965).
69. H. Sato, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **39**, 2335 (1966).
70. E. F. Casassa, *J. Chem. Phys.*, **37**, 2176 (1962).
71. E. F. Casassa, H. Markovitz, Там же, **29**, 493 (1958).
72. R. Simha, *J. Colloid. Sci.*, **5**, 386 (1950).
73. Z. Mencik, *Collect. Czechosl. Chem. Comm.*, **24**, 3793 (1959).
74. И. Г. Соболева, Н. В. Маклецова, С. С. Медведев, *Коллоид. ж.*, **16**, 619 (1957).
75. K. Imai, U. Meeda, M. Matsumoto, *Chem. High Polymer Japan*, **14**, 419 (1957).
76. L. H. Peebles, мл., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5603 (1958).
77. J. A. Manson, L. H. Cragg, *Canad. J. Chem.*, **36**, 858 (1958).
78. D. J. Pollok, L. J. Elyash, T. W. Dewitt, *J. Polymer Sci.*, **15**, 335 (1955).
79. И. Я. Поддубный, В. А. Гречановский, *ДАН*, **153**, 1122 (1963).
80. E. R. Casassa, G. C. Berry, *J. Polymer Sci.*, **A2**, **4**, 881 (1966).
81. E. F. Casassa, Y. Tagami, Там же, **A2**, **6**, 63 (1968).
82. G. C. Berry, Там же, **A2**, **6**, 1551 (1968).

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