

---

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ

---

УДК 678.762.2:543.544.5

### КОЭФФИЦИЕНТЫ УРАВНЕНИЯ КУНА–МАРКА–ХАУВИНКА–САКУРАДЫ ДЛЯ РАСТВОРОВ АНИОННЫХ ПОЛИБУТАДИЕНОВ В ТОЛУОЛЕ И ТЕТРАГИДРОФУРАНЕ

© Н. Махиянов, Р. Р. Давлетбаев

Казанский национальный технологический университет  
(Нижнекамский химико-технологический институт),  
423578, г. Нижнекамск, пр. Строителей, д. 47  
E-mail: nail-nk@rambler.ru

Поступила в Редакцию 25 января 2025 г.

После доработки 14 марта 2025 г.

Принята к публикации 14 марта 2025 г.

Для приготовленных в экспресс-режиме (продолжительность растворения не более 2–3 ч) растворов анионных полибутадиенов в толуоле и тетрагидрофуране в широком (от  $10^3$  до  $10^6$  г·моль $^{-1}$ ) диапазоне молекулярных масс определены значения степенного и линейного коэффициентов уравнения Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады, которые могут быть использованы для обработки данных гель-проникающей хроматографии с использованием универсальной калибровки. При анализе полученных значений степенного коэффициента уравнения Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады используется соотношение Ван-Кревелена, связывающее этот коэффициент с параметрами растворимости полимера и растворителя.

Ключевые слова: гель-проникающая хроматография; полибутадиен; коэффициенты уравнения Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады; параметр растворимости

DOI: 10.31857/S0044461825010088; EDN: LJIANU

Среднемассовая  $M_w$  и среднечисленная  $M_n$  молекулярные массы (ММ), ширина молекулярно-массового распределения (ММР), количественной мерой которой выступает величина  $M_w/M_n$ , решающим образом влияют на важнейшие физико-механические свойства бутадиеновых каучуков [1]. В исследовательских и промышленных лабораториях для контроля ММ и ММР полимеров чаще всего используют метод гель-проникающей хроматографии (ГПХ). При этом в подавляющем большинстве случаев для обработки результатов применяется методика универсальной калибровки. Эта методика предполагает предварительную количественную калибровку прибора ГПХ по набору образцов полистирола различной ММ с

очень узкими ММР. Затем следует обработка данных ГПХ (показателей преломления различных фракций и времен их элюирования) исследуемого полимера с целью получения значений ММ. Для этого используется уравнение Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады (1) с подстановкой значений линейного ( $K$ ) и степенного ( $a$ ) коэффициентов для разбавленного раствора этого полимера в том растворителе, который используется как элюент:

$$[\eta] = KM^a, \quad (1)$$

где  $[\eta]$  — характеристическая вязкость раствора,  $M$  — молекулярная масса полимера.

Широкое применение универсальной калибровки объясняется практическими преимуществами, которые особенно очевидны при использовании одного и того же прибора ГПХ для анализа разных полимеров. Прежде всего следует указать на возможность проводить количественный анализ на приборе с одним — рефрактометрическим (надежным и простым в устройстве) детектором. Оснащение прибора ГПХ дополнительными [вискозиметрическим и (или) светодиодорассеяния] детекторами требует дополнительных (не менее чем на 30%) бюджетных затрат и усложняет техническое обслуживание. Далее отметим, что отпадает необходимость прямой предварительной калибровки прибора ГПХ по образцам исследуемого полимера с узкими ММР. Для подавляющего большинства полимеров производство таких стандартных образцов (с помощью полимеризации или фракционирования) затратно, технически сложно, а иногда даже практически невыполнимо.

Определение коэффициентов Кунна—Марка—Хаувинка—Сакурады для бутадиеновых каучуков практически легче осуществить для продуктов анионной полимеризации с литийсодержащим инициатором. Этот способ полимеризации бутадиена позволяет получать образцы с узким ММР, линей-

ными (неразветвленными) макромолекулами и регулировать ММ, чего нельзя сказать об ионно-координационной полимеризации, с помощью которой получают бутадиеновые каучуки с высоким содержанием *цис*-звеньев. Известно много опубликованных (например [2–31]) результатов определения коэффициентов Кунна—Марка—Хаувинка—Сакурады для анионных полибутадиенов (табл. 1, 2), однако практическое использование этих данных, в том числе и для обработки результатов ГПХ при универсальной калибровке, затруднено. Во-первых, заметен непринимлемо широкий разброс значений коэффициентов. Так, для степенного коэффициента разброс значений составляет 0.659–0.800 и 0.580–0.810 для растворов в толуоле [2–18] и тетрагидрофуране [9, 13, 14, 19–31] соответственно. Во-вторых, в ряде случаев не указан изомерно-конфигурационный состав, влияющий на соотношение между размерами и ММ макромолекулы. Наконец, следует указать на недостаточно широкий диапазон ММ образцов, для которых определялись коэффициенты Кунна—Марка—Хаувинка—Сакурады, за редким исключением [24, 26, 28], ММ таких образцов различаются не более чем на два порядка. Указанные факты можно объяснить тем, что данные работ [2–31] были получены в большинстве

**Таблица 1**

Коэффициенты Кунна—Марка—Хаувинка—Сакурады для растворов анионных полибутадиенов в толуоле

Конфигурационно-изомерный состав	Молекулярная масса, г·моль <sup>-1</sup>	Температура, °C	K·10 <sup>3</sup> , дл·г <sup>-1</sup>	<i>a</i>	Литературный источник
<i>v</i> = 5.8%, <i>c</i> = 42.9%, <i>t</i> = 51.3%	1.2·10 <sup>5</sup> –2.3·10 <sup>5</sup>	30	0.390	0.713	[2]
<i>v</i> = 10%, <i>c</i> = 40%, <i>t</i> = 50%	2.4·10 <sup>4</sup> –2.5·10 <sup>5</sup>	25	0.611	0.659	[3]
Не указан	2·10 <sup>4</sup> –5·10 <sup>5</sup>	25	0.217	0.750	[4]
<i>v</i> ≈ 10%	4.8·10 <sup>4</sup> –4.9·10 <sup>5</sup>	30	0.400	0.690	[5]
<i>v</i> = 10%, <i>c</i> = 35%, <i>t</i> = 55%	2·10 <sup>4</sup> –1·10 <sup>6</sup>	25	0.142	0.800	[6]
Не указан	Не указан	25	0.156	0.782	[7]
Не указан	Не указан	25–30	0.190	0.760	[8]
<i>v</i> = 10%, <i>c</i> = 35%, <i>t</i> = 55%	2.3·10 <sup>4</sup> –4.5·10 <sup>5</sup>	25	0.142	0.800	[9]
Не указан	1·10 <sup>5</sup> –5·10 <sup>5</sup>	30	0.167	0.760	[10]
<i>v</i> ≈ 10.5%	Не указан	68	0.318	0.740	[11]
<i>v</i> ≈ 10%	2.6·10 <sup>4</sup> –8·10 <sup>5</sup>	30	0.289	0.734	[12]
<i>v</i> = 6.6–9.5%	2·10 <sup>3</sup> –8·10 <sup>5</sup>	25	0.169	0.744	[13]
Не указан	0.4·10 <sup>3</sup> –2.9·10 <sup>5</sup>	30	0.519	0.679	[14]
<i>v</i> = 8–11%	10 <sup>4</sup> –2.5·10 <sup>5</sup>	35	0.285	0.730	[15]
<i>v</i> = 8%	6.3·10 <sup>4</sup> –9.3·10 <sup>5</sup>	30	0.264	0.730	[16]
Не указан	6·10 <sup>5</sup> –1.6·10 <sup>6</sup>	25	0.324	0.710	[17]
<i>v</i> = 8–9%	10 <sup>4</sup> –2.6·10 <sup>4</sup>	30	0.309	0.708	[18]

П р и м е ч а н и е. *v*, *c* и *t* — мольное содержание 1,2-, *цис*- и *транс*-звеньев соответственно.

**Таблица 2**

Коэффициенты Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады для растворов анионных полибутидienов в тетрагидрофуране

Конфигурационно-изомерный состав	Молекулярная масса, г·моль <sup>-1</sup>	Температура, °C	$K \cdot 10^3$ , дL·г <sup>-1</sup>	$\alpha$	Литературный источник
$v = 8\%$	$7.3 \cdot 10^4$ – $6.5 \cdot 10^5$	25	0.457	0.693	[19]
$v = 10\%$	$2.3 \cdot 10^4$ – $4.5 \cdot 10^5$	25	0.156	0.800	[9]
$v \approx 10\%$	$3 \cdot 10^4$ – $2.2 \cdot 10^5$	25	0.160	0.776	[20]
Не указан	$1.6 \cdot 10^4$ – $2.3 \cdot 10^5$	Не указана	1.840	0.580	[21]
$v = 6.6$ – $9.5\%$	$2 \cdot 10^3$ – $8 \cdot 10^5$	25	0.227	0.750	[13]
Не указан	$0.4 \cdot 10^3$ – $2.9 \cdot 10^5$	30	0.457	0.693	[14]
$c = 36\%$ , $t = 57\%$ , $v = 7\%$	$10^4$ – $5.7 \cdot 10^5$	30	0.256	0.740	[22]
Не указан	$2.4 \cdot 10^4$ – $4.2 \cdot 10^5$	38	1.012	0.621	[23]
$v = 7$ – $18\%$	$10^3$ – $1.7 \cdot 10^6$	25	0.353	0.715	[24]
$v = 6\%$	$4 \cdot 10^3$ – $9.5 \cdot 10^5$	23	0.502	0.683	[25]
Не указан	$10^3$ – $10^6$	30	0.252	0.727	[26]
$v = 4\%$	$4.4 \cdot 10^4$ – $1 \cdot 10^6$	20	0.280	0.730–0.750	[27]
Не указан	$6 \cdot 10^3$ – $1.1 \cdot 10^6$	25	0.109	0.760	[28]
Не указан	$5.4 \cdot 10^4$ – $4.1 \cdot 10^5$	35	0.258	0.727	[29]
Не указан	$7.1 \cdot 10^4$ – $9.3 \cdot 10^5$	25	0.288	0.726	[30]
$v = 7.0$ – $8.6\%$	$3.8 \cdot 10^3$ – $2.6 \cdot 10^5$	Не указана	0.145	0.810	[31]

П р и м е ч а н и е.  $v$ ,  $c$  и  $t$  — мольное содержание 1,2-, *цис*- и *транс*-звеньев соответственно.

случаев более чем полувека назад, когда методы определения молекулярных параметров, конфигурационно-изомерного состава, синтеза и (или) фракционирования полимеров находились на начальном этапе развития, что отражалось прежде всего в невысокой точности определения коэффициентов Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады. Также следует обратить внимание на то, что продолжительность приготовления растворов в практике измерений методом ГПХ короче по сравнению с приготовлением растворов в работах [2–31].

Цель работы – уточнение значений коэффициентов Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады для растворов анионных полибутидienов в толуоле и тетрагидрофуране для их использования в обработке данных ГПХ.

### Экспериментальная часть

Исследовали полибутидienы, полученные анионной полимеризацией с использованием литийсодержащего инициатора, с узким ( $M_w/M_n < 1.1$ ) ММР и ММ в диапазоне от  $10^3$  до  $10^6$  г·моль<sup>-1</sup> (табл. 3), предоставленные ООО «Метрологический центр промышленности синтетического каучука».

Конфигурационно-изомерный состав изучаемых образцов (табл. 3) определяли методом спектроско-

пии ЯМР высокого разрешения в соответствии с методическими рекомендациями, изложенными ранее в работах [32, 33]. Спектры ЯМР регистрировали на приборе Bruker Avance-600 (напряженность постоянного магнитного поля 14.1 Тл, рабочая частота при резонансе на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  — 600 МГц и 150 МГц соответственно). Рассмотрение полученных данных позволяет сделать следующее наблюдение: с ростом ММ содержание 1,2-звеньев монотонно понижается, а соотношение *цис*/*транс* — повышается (табл. 3).

Характеристическую вязкость (табл. 3) определяли на дифференциальных вискозиметрах Consenxus, входящих в комплектацию приборов ГПХ EcoSEC HLC-8320GPC (TOSOH). Измерения характеристической вязкости растворов каучуков в толуоле и тетрагидрофуране проводили при температуре 55 и 40°C соответственно. Растворы каучуков в толуоле и тетрагидрофуране концентрацией ~ 0.1% готовили в лабораторном шейкере ПЭ-6410 Экрос с подогревом до 80 и 50°C соответственно. Пробоподготовку проводили в течение 2–3 ч. Такой период соответствует, с одной стороны, продолжительности цикла полимеризации в лабораторных условиях, а с другой — тому, чтобы можно было успеть провести анализ отобранных в промышленных условиях образцов в течение рабочей смены.

**Таблица 3**  
Физико-химические характеристики изученных полибутадиенов

$M_n$ , г·моль <sup>-1</sup>	Содержание мономерных звеньев, мол%			Характеристическая вязкость, дл·г <sup>-1</sup>	
	<i>c</i>	<i>t</i>	<i>v</i>	толуол	тетрагидрофуран
1030	36.1	53.1	10.8	0.26	0.15
2860	37.0	50.9	12.1	0.37	0.17
5400	39.9	51.5	8.6	0.47	0.26
13300	40.5	52.2	7.3	0.85	0.40
30600	40.8	51.8	7.4	1.59	0.81
70100	40.9	52.0	7.1	2.86	1.49
128000	41.7	51.0	7.5	4.52	2.45
287000	46.5	46.8	6.7	7.61	4.56
754000	45.7	47.7	6.6	14.63	8.44
1020000	50.1	43.9	6.0	19.79	11.18

Примечание. *v*, *c* и *t* — мольное содержание 1,2-, *цис*- и *транс*-звеньев соответственно.

Использовали толуол (ч.д.а., ООО «Компонент-Реактив»), тетрагидрофуран (Scharlau, марка hplc grade). Выбор толуола и тетрагидрофурана в качестве растворителей обусловлен их широким применением при исследованиях диеновых каучуков методом ГПХ. Это в свою очередь можно объяснить следующими обстоятельствами. И толуол, и тетрагидрофуран — термодинамически хорошие растворители для анионных полибутадиенов [34], при этом у тетрагидрофурана очень высокие значения градиента показателя преломления при изменении концентрации раствора [35], что улучшает селективность анализа методом ГПХ с использованием рефрактометрического детектора. Толуол характеризуется высокой температурой кипения, что позволяет работать с труднорастворимыми образцами.

### Обсуждение результатов

Приведенные в табл. 3 полученные результаты для растворов в толуоле и тетрагидрофуране можно экстраполировать линейной зависимостью с коэффициентами:  $a = 0.684$ ,  $K = 1.503 \cdot 10^{-3}$  дл·г<sup>-1</sup> и  $a = 0.721$ ,  $K = 0.525 \cdot 10^{-3}$  дл·г<sup>-1</sup> соответственно. Сравнение этих результатов с известными литературными данными (табл. 1, 2) показывает следующее. Значение степенного коэффициента, полученное для раствора в толуоле и равное 0.684, практически совпадает с данными работ [3, 5, 14]. Полученное для раствора в тетрагидрофуране значение 0.721 близко к результатам, полученным в работах [24, 26, 27, 29, 30]. Однако при этом встает вопрос о критерии правильности, т. е.

о том, при каких значениях коэффициентов Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады обработка данных ГПХ даст ММ и ММР, наиболее близкие к их истинным значениям.

Оценку правильности значений степенного коэффициента ранее [36] было предложено определять с помощью соотношения

$$a = 0.8 - 0.1|\delta_{рль} - \delta_{плм}|, \quad (2)$$

где  $\delta_{рль}$  — параметр растворимости растворителя,  $\delta_{плм}$  — параметр растворимости полимера.

Подстановка полученных выше значений степенного коэффициента в уравнение (2) позволяет оценить разницу между параметрами растворимости толуола и тетрагидрофурана значением  $\sim 0.4$  (МДж·м<sup>-3</sup>)<sup>1/2</sup>. Это лучше соответствует известным [37, 38] значениям параметра растворимости для толуола и тетрагидрофурана, рассчитанным по методике Гильдебрандта [18.2 и 18.6 (МДж·м<sup>-3</sup>)<sup>1/2</sup> соответственно], по сравнению со значениями параметра растворимости, рассчитанными по методике Хансена [18.2 и 19.5 (МДж·м<sup>-3</sup>)<sup>1/2</sup> соответственно]. Тогда для параметра растворимости анионного полибутадиена получаем по уравнению (2) практически совпадающие значения параметра растворимости для случая растворов в толуоле и тетрагидрофуране: 19.36 и 19.39 (МДж·м<sup>-3</sup>)<sup>1/2</sup> соответственно.

Сравнение значения параметра растворимости 19.4 (МДж·м<sup>-3</sup>)<sup>1/2</sup> с литературными данными показывает следующее. В ранних работах сообщается о значениях 16–17 (МДж·м<sup>-3</sup>)<sup>1/2</sup>, но в подавляющем большинстве случаев структура изученного образца

полибутиддиена при этом не уточняется. В остальных случаях указанные данные приводятся для *цис*-полибутиддиена или для 1,4-полибутиддиена (расчетные). В недавних работах для параметра растворимости анионных полибутиддиенов сообщались значения 22.7 [39], 19.1 [40] и 21.3 ( $\text{МДж}\cdot\text{м}^{-3}$ ) $^{1/2}$  [41]. Это, во-первых, близко к полученному нами с помощью соотношения (2) значению параметра растворимости 19.4 ( $\text{МДж}\cdot\text{м}^{-3}$ ) $^{1/2}$ . Во-вторых, такие соотношения между значениями параметра растворимости для *цис*-полибутиддиенов и анионных полибутиддиенов соответствуют представлениям о худшей растворимости последних из-за более высокого содержания 1,2-звеньев, усиливающих межмолекулярное взаимодействие, и соответственно повышающих величину энергии когезии [34, 37].

Полученные значения коэффициента  $K$  расходятся с литературными данными. Особенно заметно это для раствора в толуоле, где значение  $1.503 \cdot 10^{-3}$   $\text{дл}\cdot\text{г}^{-1}$  практически в 3 раза превышает самый высокий известный в литературе результат [3]. В случае раствора в тетрагидрофуране для значения коэффициента  $a$ , равного  $0.525 \cdot 10^{-3}$   $\text{дл}\cdot\text{г}^{-1}$ , в литературных данных известны близкие результаты [21, 23, 25], но они были получены в сочетании с другими, более низкими значениями степенного коэффициента.

Завышенные значения коэффициента  $K$  в нашем случае объясняются более высокими по сравнению с литературными данными [2–31] результатами измерения характеристической вязкости (табл. 3). Этого и следовало ожидать с учетом различий в условиях приготовления растворов и проведения измерений на обычных (типа Уббелоде) и автоматических вискозиметрах, входящих в комплект приборов ГПХ. В настоящей работе условия приготовления растворов соответствуют практике измерений методом ГПХ в промышленных лабораториях: подогрев и встряхивание при растворении, но в течение не более 2–3 ч. Такое можно назвать «экспресс»-условиями, которые отличаются от процедур приготовления растворов в работах [2–31].

Следует указать на необходимость принимать во внимание влияние процессов как растворения, так и деструкции макромолекул — как это было показано недавно для растворов *цис*-полибутиддиена в тетрагидрофуране [42]. Очевидно, что эти вопросы нуждаются в отдельном исследовании.

## Выводы

Определены значения коэффициентов Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады для растворов анион-

ных полибутиддиенов в толуоле и тетрагидрофуране. Измерения проведены в условиях, максимально приближенных к условиям работы приборов ГПХ.

Значения степенного коэффициента уравнения Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады выше для раствора в тетрагидрофуране по сравнению с раствором в толуоле. Это говорит о том, что тетрагидрофуран — термодинамически более лучший, чем толуол, растворитель для анионных полибутиддиенов. Такой вывод подтверждается также и расчетами с использованием последних данных о параметре растворимости анионного полибутиддиена, тетрагидрофурана и толуола.

Значения линейного коэффициента уравнения Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады оказались заметно выше по сравнению с литературными данными. Это объясняется «экспресс»-условиями проведения измерений, которые отличаются от процедуры рутинных измерений характеристической вязкости.

Полученные в настоящей работе значения коэффициентов уравнения Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады рекомендуется использовать при обработке результатов измерений методом ГПХ по универсальной калибровке, особенно при контроле ММ и ММР бутадиеновых каучуков в условиях промышленных лабораторий. Использование полученных в «экспресс»-условиях значений коэффициентов позволит улучшить правильность количественного анализа. Такие коэффициенты точнее отражают соотношение между размерами и молекулярной массой макромолекул в растворе каучука, исследуемого в приборе ГПХ, по сравнению с коэффициентами, полученными в условиях рутинных измерений характеристической вязкости.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## Информация об авторах

**Махиянов Наиль, к.ф.-м.н.**

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2520-2499>

**Давлетбаев Руслан Раилевич**

ORCID: <http://orcid.org/0009-0006-1901-6995>

## Список литературы

- [1] Roy D., Giller C. B., Hogan T. E., Roland C. M. The rheology and gelation of bidisperse 1,4-polybutadiene // Polymer. 2015. V. 81. P. 111–118.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.11.004>

- [2] Endo R. Studies of the molecular weight distribution of synthetic high polymers. X. On the molecular weight distribution of diene rubber // J. Rubb. Industr. Japan. 1962. V. 35. N 9. P. 658–662.  
<https://doi.org/10.2324/gomu.35.658>
- [3] Kraus G. Quantitative characterization of polybutadiene networks // J. Appl. Polym. Sci. 1963. V. 7. N 4. P. 1257–1263.  
<https://doi.org/10.1002/app.1963.070070406>
- [4] Zelinski R. P., Wofford C. F. Synthesis of trichain and tetrachain radial polybutadienes // J. Polym. Sci.: Part A. 1965. V. 3. N 1. P. 93–103.  
<https://doi.org/10.1002/pol.1965.100030111>
- [5] Yamada S., Imai Sh., Kitahara S. Determination of molecular weight and molecular weight distribution by gel permeation chromatography. I. Molecular weight and molecular weight distribution of low-cis linear polybutadiene // Kobunshi Kagaku. 1966. V. 23. N 254. P. 400–407.  
<https://doi.org/10.1295/koron1944.23.400>
- [6] Adams H. E., Farhat K., Johnson B. L. Gel permeation chromatography of polybutadiene // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1966. V. 5. N 2. P. 126–133.  
<https://doi.org/10.1021/i360018a008>
- [7] Ring W., Cantow H.-J. Investigations of molecular weight «jump» reactions in polybutadienes // Rubb. Chem. Technol. 1967. V. 40. N 3. P. 895–908.  
<https://doi.org/10.5254/1.3539103>
- [8] Bahary W. S., Sapper D. I., Lane J. H. Structure of polybutadienes // Rubb. Chem. Technol. 1967. V. 40. N 5. P. 1529–1543. <https://doi.org/10.5254/1.3539162>
- [9] Anderson J. N., Barzan M. L., Adams H. E. Characterization of high vinyl poly(butadiene) // Rubb. Chem. Technol. 1972. V. 45. N 5. P. 1270–1282.  
<https://doi.org/10.5254/1.3544737>
- [10] Bahary W. S. Recent trends in the determination of molecular weights and branching in elastomers // Adv. Chem. 1973. V. 125. P. 85–97.  
<https://doi.org/10.1021/ba-1973-0125.ch008>
- [11] Ambler M. R., Mate R. D., Purdon J. R. Experimental branching results for diene polymers by use of gel permeation chromatography // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1974. V. 12. N 8. P. 1771–1780.  
<https://doi.org/10.1002/pol.1974.170120817>
- [12] Smith W. V. GPC determination of molecular weights for EPM, EPDM, and polybutadienes // J. Appl. Polym. Sci. 1974. V. 18. N 12. P. 3685–3697.  
<https://doi.org/10.1002/app.1974.070181215>
- [13] Rochefort W. E., Smith G. G., Rachapudy H., Raju V. R., Graessley W. W. Properties of amorphous and crystallizable hydrocarbon polymers. II. Rheology of linear and star-branched polybutadiene // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1979. V. 17. N 7. P. 1197–1210.  
<https://doi.org/10.1002/pol.1979.180170705>
- [14] Ambler M. R. Molecular weight characterization of polybutadiene rubber with high molecular weight and broad molecular weight distribution // J. Appl. Polym. Sci. 1980. V. 25. N 5. P. 901–920.  
<https://doi.org/10.1002/app.1980.070250517>
- [15] Roovers J. Linear viscoelastic properties of polybutadiene. A comparison with molecular theories // Polym. J. 1986. V. 18. N 2. P. 153–162.  
<https://doi.org/10.1295/polymj.18.153>
- [16] He T., Li B., Ren Sh. Glass transition temperature and chain flexibility of 1,2-polybutadiene // J. Appl. Polym. Sci. 1986. V. 31. N 3. P. 873–884.  
<https://doi.org/10.1002/app.1986.070310311>
- [17] Уразов Н. И., Юдин В. П., Семенова Н. М. Взаимосвязь молекулярных характеристик «клитиевого» полибутадиена, определенных методом ультрацентрифугирования, и характеристической вязкости // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. 1988. Т. 30. № 2. С. 142–143.
- [18] Hwang J., Foster M. D., Quirk R. P. Synthesis of 4-, 8-, 12-arm star-branched polybutadienes with three different chain-end functionalities using a functionalized initiator // Polymer. 2004. V. 45. N 3. P. 873–880.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.11.047>
- [19] Kraus G., Stacy C. J. Molecular weight and long-chain branching distributions of some polybutadienes and styrene-butadiene rubbers. Determination by GPC and dilute solution viscometry // J. Polym. Sci.: Part A-2. 1972. V.10. N 4. P. 657–672.  
<https://doi.org/10.1002/pol.1972.160100408>
- [20] Park W. S., Graessley W. W. On-line viscometry combined with gel permeation chromatography. I. Instrumental calibration and testing with linear polymers // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1977. V. 15. N 1. P. 71–83.  
<https://doi.org/10.1002/pol.1977.180150106>
- [21] Chaplin R. P., Haken J. K., Padden J. J. Use of narrow and broad molecular-weight distribution standards to calibrate the gel permeation chromatograph // J. Chromatogr. A. 1979. V. 171. N 1. P. 55–61.  
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)95285-9](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)95285-9)
- [22] Xu Zh., Song M., Hadjichristidis N., Fetters L. J. Method for gel permeation chromatography calibration and the evaluation of Mark-Houwink-Sakurada constants // Macromolecules. 1981. V. 14. N 5. P. 1591–1594. <https://doi.org/10.1021/ma50006a089>
- [23] Ito K., Saito T., Aoyama T. Modification of calibration curve for measurement of molecular weight of small polymers by gel permeation chromatography // Polymer. 1987. V. 28. N 9. P. 1589–1592.  
[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(87\)90364-8](https://doi.org/10.1016/0032-3861(87)90364-8)
- [24] Colby R. H., Fetters L. J., Graessley W. W. Melt Viscosity-molecular weight relationship for linear polymers // Macromolecules. 1987. V. 20. N 9. P. 2226–2237. <https://doi.org/10.1021/ma00175a030>
- [25] Stegeman G., Kraak J. C., Poppe H., Tijssen R. Hydrodynamic chromatography of polymers in

- packed columns // J. Chromatogr. A. 1993. V. 657. N 2. P. 283–303.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9673\(93\)80285-G](https://doi.org/10.1016/0021-9673(93)80285-G)
- [26] Jackson Chr., Chen Y.-J., Mays J. W. Size exclusion chromatography with multiple detectors: Solution properties of linear chains of varying flexibility in tetrahydrofuran // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 61. N 5. P. 865–874. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19960801\)61:5<865::AID-APP20>3.0.CO;2-V](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19960801)61:5<865::AID-APP20>3.0.CO;2-V)
- [27] Bica C. I. D., Burchard W., Stadler R. Dilute solution properties of polybutadiene modified by 4-phenyl-1,2,4-triazoline-3,5-dione // Macromol. Chem. Phys. 1996. V. 197. N 10. P. 3407–3426.  
<https://doi.org/10.1002/macp.1996.021971027>
- [28] Garcia R., Gomez Cl. M., Figueruelo J. E., Campos A. Thermodynamic interpretation of the SEC behavior of polymers in a polystyrene gel matrix // Macromol. Chem. Phys. 2001. V. 202. N 9. P. 1889–1901. [https://doi.org/10.1002/1521-3935\(20010601\)202:9<1889::AID-MACP1889>3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/1521-3935(20010601)202:9<1889::AID-MACP1889>3.0.CO;2-D)
- [29] Fernyhough C. M., Young R. N., Poche D., Degroot A. W., Bosscher F. Synthesis and characterization of polybutadiene and poly(ethylene-1-butene) combs // Macromolecules. 2001. V. 34. N 20. P. 7034–7041. <https://doi.org/10.1021/ma010713h>
- [30] Rubinstein M., Colby R. H. Polymer physics. Oxford: University Press, 2003. P. 33–35.  
<https://doi.org/10.1093/oso/9780198520597.001.0001>
- [31] Bogoslovov R. B., Hogan T. E., Roland C. M. Clarifying the molecular weight dependence of the segmental dynamics of polybutadiene // Macromolecules. 2010. V. 43. N 6. P. 2904–2909.  
<https://doi.org/10.1021/ma9026965>
- [32] Махиянов Н. Определение конфигурационно-изомерного состава полибутиадиенов с помощью спектроскопии ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. 2012. Т. 54. № 2. С. 195–207 [Makhiyanov N. Determination of configurational isomers in polybutadienes by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy // Polym. Sci. Ser. A. 2012. V. 54. N 2. P. 69–80.  
[https://doi.org/10.1134/S0965545X12020071\].](https://doi.org/10.1134/S0965545X12020071)
- [33] Махиянов Н., Ефимов С. В. Скорость продольной релаксации ядерной намагниченности в растворах каучуков: протоны полибутиадиена // Каучук и резина. 2021. Т. 80. № 5. С. 258–262.  
<https://doi.org/10.47664/0022-9466-2021-80-5-260-264>  
<https://www.elibrary.ru/DFHNJR>
- [34] Alessi P., Cortesi A., Sacomani P., Valles E. Solvent-polymer interactions in polybutadienes // Macromolecules. 1993. V. 26. N 23. P. 6175–6179.  
<https://doi.org/10.1021/ma00075a006>
- [35] Huang S., Han L., Ma H., Lei L., Zhang R., Shen H., Yang L., Li C., Zhang S., Li Y. Determination of refractive index increment of synthetic polybutadienes and microstructural control of grafting density and liquid crystalline properties // Polym. Chem. 2020. V. 11. N 14. P. 2559–2567.  
<https://doi.org/10.1039/DOPY00050G>
- [36] Van Krevelen D. W., Nijenhuis K. Te Properties of polymers: Their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions. Amsterdam: Elsevier, 2009. P. 255–256.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-054819-7.00009-1>
- [37] Zeng W., Du Y., Xue Y., Frisch H. L. Solubility parameters // Physical properties of polymers handbook / Ed. J. E. Mark. New York: Springer, 2007. P. 289–303.  
[https://doi.org/10.1007/978-0-387-69002-5\\_16](https://doi.org/10.1007/978-0-387-69002-5_16)
- [38] Striegel A. M., Yau W. W., Kirkland J. J., Bly D. D. Modern size-exclusion liquid chromatography: Practice of gel permeation and gel filtration chromatography. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009. P. 148–150.  
<https://doi.org/10.1002/9780470442876>
- [39] Utracki L. A., Simha R. Statistical thermodynamics predictions of the solubility parameter // Polym. Int. 2004. V. 53. N 3. P. 279–286.  
<https://doi.org/10.1002/pi.1365>
- [40] Peng P., Shi B., Jia L., Li B. Relationship between Hansen solubility parameters of ABS and its homopolymer components of PAN, PB, and PS // J. Macromol. Sci. Part B: Physics. 2010. V. 49. N 5. P. 864–869.  
<http://dx.doi.org/10.1080/00222341003603693>
- [41] Song X., Wang W., Yang F., Wang G., Rui X. The study of natural rubber/polybutadiene rubberhybrid matrix-based magnetorheological elastomer // J. Thermoplast. Compos. Mater. 2022. V. 35. N 1. P. 17–35.  
<https://doi.org/10.1177/08927057198782>
- [42] Makan A. C., Otte T., Pasch H. Analysis of high molar mass branched polybutadienes by SEC-MALLS and AF4-MALLS // Macromolecules. 2012. V. 45. N 12. P. 5247–5259. <https://doi.org/10.1021/ma3007812>