

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том III

СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1961

## ДИФФУЗИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ СИНТЕТИЧЕСКОГО ПОЛИИЗОПРЕНА В НАТУРАЛЬНЫЙ КАУЧУК

*C. E. Бреслер, Г. М. Захаров, С. В. Кириллов*

Исследование диффузии полимера в полимер является прямым методом изучения теплового движения макромолекул.

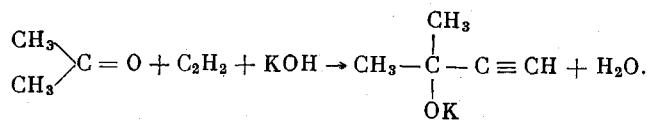
Измерения коэффициентов диффузии макромолекул полимеров производились ранее Дебаем с сотрудниками [1] с применением абсорбционного метода [2]. Использование радиоактивной метки  $C^{14}$  ограничивает возможность метода вследствие малой чувствительности и отсюда большой продолжительности отдельного опыта, составляющей несколько недель при коэффициенте диффузии порядка ( $10^{-11} - 10^{-12}$ )  $cm^2/сек$ .

В настоящей работе в качестве радиоактивной метки применялся самый мягкий  $\beta$ -излучатель — тритий, что позволило сократить продолжительность опытов до 10—20 час. при коэффициенте диффузии порядка ( $10^{-13} - 10^{-14}$ )  $cm^2/сек$ .

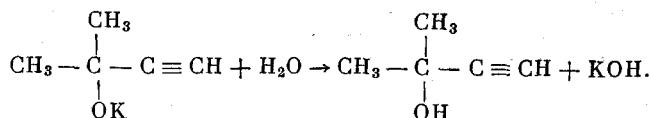
### Экспериментальная часть

Полиизопрен, меченный тритием, был получен синтезом изопрена по методу А. Е. Фаворского [3] с последующей полимеризацией натрием. Синтез изопрена по этому методу состоит из трех этапов.

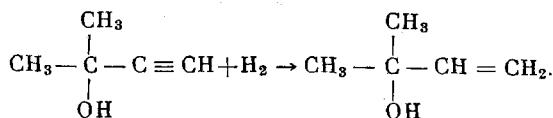
1. Синтез диметилацетиленилкарбинола:



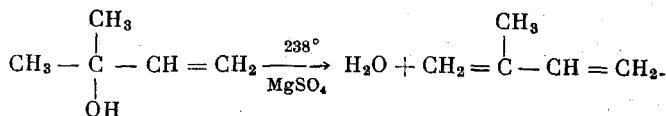
Реакция идет в абсолютном диэтиловом эфире. После завершения реакции добавляется вода в избытке и алкоголят переходит в карбинол.



2. Гидрирование диметилацетиленилкарбинола до диметилвинилкарбинола:



3. Дегидратация диметилвинилкарбинола в изопрено:



Радиоактивную метку вводили в изопрен с ацетиленом, который получали из тритиевой воды при взаимодействии с карбидом кальция.

Прибор для получения ацетиlena, меченного тритием, показан на рис. 1.

В шаровой сосуд 1 насыпали мелкоразмолотый карбид кальция 2, при помощи шлифа 3 к прибору присоединяли стеклянный палец 4 с 1 мл тритиевой воды, замороженной в жидким азоте, и через кран 1 из прибора откачивали воздух. После этого краны 1 и 2 закрывали, палец с водой отогревали до комнатной температуры, вода стекала вниз и реагировала с карбидом кальция; при этом прибор энергично встряхивали для распыления карбида кальция по всему объему. После 2-часовой выдержки, когда прореагируют остатки воды, открывали кран 2 и ацетилен вымогали жидким азотом в ампулу 5.

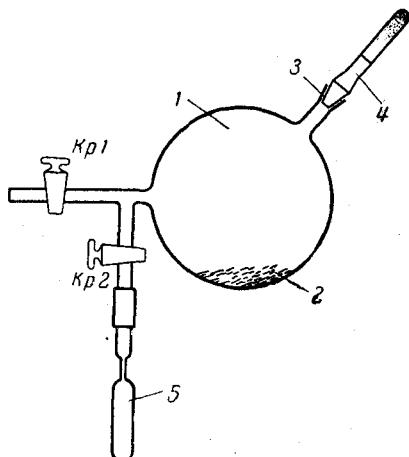


Рис. 1. Прибор для получения ацетиlena

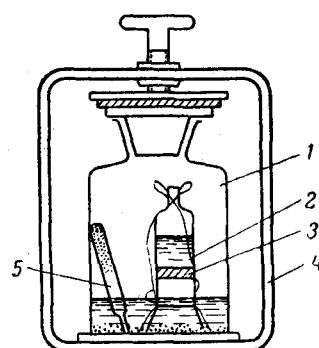


Рис. 2. Прибор для синтеза диметилацетиленилкарбинола

На рис. 2 изображен прибор для синтеза диметилацетиленилкарбинола. В реакционный сосуд 1 (объемом 350 см<sup>3</sup> с толстыми стенками и притертой пробкой) помещали устройство 2, в средней части которого впаян стеклянный фильтр 3. Устройство 2 заключено в предохранительную сетку из никромовой проволоки.

В реакционный сосуд было введено 20 мл абсолютного диэтилового эфира и 8 г мелкоразмолотого сухого едкого кали, а в верхнюю часть устройства 2 сверху наливали 2,2 мл ацетона. Ампулу 5 (см. рис. 1) с твердым замороженным ацетиленом отламывали в месте перетяжки и помещали в реакционный сосуд открытым концом вниз. Реакционный сосуд быстро закрывали пробкой и вставляли в металлическую рамку 4. Пробку при помощи шайбы и резиновой прокладки прижимали винтом и рамку с реакционным сосудом помещали для встряхивания на возвратно-поступательную качалку.

Ацетилен сублимировал в течение 25—30 сек. и барботировал через эфир со щечью. Ацетон медленно просачивался через фильтр и поступал в реакционную смесь со средней скоростью 0,1 мл/мин. Через 3 часа после начала реакции реакционный сосуд вскрывали и содержимое обрабатывали 10 мл ледяной воды. Затем отделяли эфирный раствор карбинола от водного раствора щелочи и эфирный раствор карбинола подвергали разгонке. Карбинол отгоняли при 101—105°.

Гидрирование карбинола было проведено электролитическим путем на медном катоде с применением никелевого анода. В качестве анолита служила концентрированная щелочь, католита — 2%-ный раствор соды. Гидрирование производили до отрицательной реакции на титровую связь с аммиачным раствором азотокислого серебра. После окончания гидрирования диметилвинилкарбинол высаливали поташом, сушили и перегоняли.

Дегидратации диметилвинилкарбинола в изопрен производили на обезвоженном сернокислом магнии при 238°. Полученный изопрен высушивали, дважды перегоняли и полимеризовали над натриевой проволокой при 70°.

Общее количество синтезированного изопрена составило 0,5 г при удельной активности 0,1 мкюри/г.

Меченный полимер подвергали частичной деструкции путем нагревания раствора с источником радикалов (бензоин + нафтенат железа), а затем фракционировали экстракционным методом [4,5].

Молекулярные веса фракций определяли вискозиметрическим методом.

Ввиду малой энергии β-частиц трития стандартный β-счетчик не мог быть использован и измерения были выполнены в приборе, схема которого приведена на

рис. 3. Температуру образца регулировали мостовой схемой, в одно из плеч которой включали сопротивление 2. Подвижной экран 3 позволял измерить фон, не вынимая образца из прибора.

На пластинку из натурального каучука наносили из бензольного раствора пленку меченого полизопрена определенной толщины (0,5 или 0,25  $\mu$ ), образец вставляли в прибор, который откачивали и наполняли смесью аргона и паров спирта. После нагревания образца до заданной температуры измеряли временной ход интенсивности излучения с поверхности и строили график  $I/I_0 = f(\lg t)$ , где  $I_0$  — первоначальная активность образца;  $I$  — активность в момент времени  $t$ .

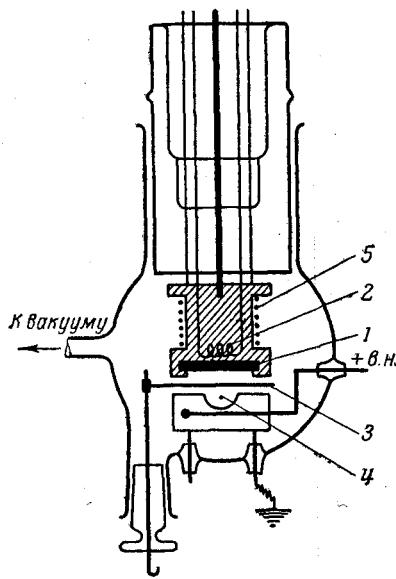


Рис. 3. Схема прибора:  
1 — образец; 2 — термометр сопротивления;  
3 — подвижной экран; 4 — окно счетчика для впуска  $\beta$ -частиц; 5 — нагреватель

Коэффициент диффузии  $D$  вычисляли путем совмещения на графике экспериментальной кривой с теоретической

$$I/I_0 = f(\lg \mu^2 D t),$$

где  $f$  — комбинация интегральных функций Крампа. Коэффициент поглощения  $\mu$   $\beta$ -частиц трития в натуральном каучуке был определен обычным методом нанесения слоев. Было найдено значение  $\mu = (7500 \pm 200) \text{ } 1/\text{см.}$

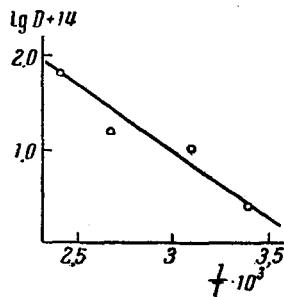


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента диффузии

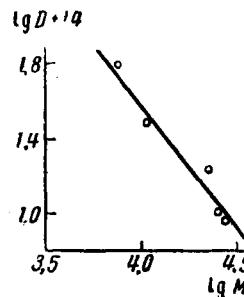


Рис. 6. Зависимость коэффициента диффузии от молекулярного веса

На рис. 4 приведены экспериментальные кривые диффузии фракции полизопрена с  $M = 1,1 \cdot 10^4$  в натуральный каучук при различных температурах. Нижняя кривая — теоретическая  $I/I_0 = f(\lg \mu^2 D t)$ , верхние — экспериментальные.

На рис. 5 представлена полулогарифмическая зависимость коэффициента диффузии от обратной температуры в интервале от 22 до 140° для фракции с  $M = 1,1 \cdot 10^4$ . Вычисленное значение энергии активации равно 8,7 ккал/моль. На рис. 6 сведены измеренные коэффициенты диффузии синтетического полизопрена различных молекулярных весов от  $8 \cdot 10^3$  до  $2,8 \cdot 10^4$  в натуральный каучук при 100°. Значения коэффициентов диффузии лежат в интервале от  $6 \cdot 10^{-13}$  до  $0,9 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{сек}$ . Для фракции полизопрена с  $M = 1,1 \cdot 10^4$  был измерен коэффициент диффузии в вулканизат НК при 100°, который оказался равным  $D = (1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{сек}$ .

### Обсуждение результатов

Измеренные величины коэффициентов диффузии значительно ниже, чем в работе [1]. Вместе с тем энергия активации диффузии макромолекул каучука с мол. весом 11 000 столь же низка, как у низкомолекулярных веществ, диффундирующих в каучук.

Попытаемся проанализировать эти результаты с точки зрения теории абсолютных скоростей реакций [6]. Согласно этой теории при диффузии какой-либо пробной частицы сквозь твердое тело коэффициент диффузии выражается формулой

$$D = \frac{kT}{h} \lambda^2 \cdot e^{\Delta S/k} \cdot e^{-u/kT} = D_0 e^{-u/kT}.$$

Здесь  $\lambda$  — расстояние, на которое происходит элементарный перескок частицы. Величина  $kT/h \sim v$ , где  $v$  — частота тепловых колебаний;  $h$  — постоянная Планка;  $u$  — энергия активации, затрачиваемая на образование полости размерами с диффундирующую частицу. Из этой формулы явствует, что предэкспоненциальный множитель не должен отличаться на много порядков у разных веществ.

Величина  $\lambda$  порядка постоянной решетки, т. е. варьирует в пределах 2—10 Å. Частота  $v$  порядка  $10^{12}$ — $10^{13}$  1/сек. Следовательно,  $D_0 \sim (10^{-3} \text{--} 10^{-1}) \text{ см}^2/\text{сек}$ .

С другой стороны, энергия  $u$  должна быть порядка удельной теплоты испарения вещества, в котором наблюдается диффузия, помноженной на молярный объем диффундирующих частиц. Эта величина может существенно различаться у разных веществ.

Все сказанное относится к диффузии малых молекул в любой твердой среде. И, как известно, предсказания теории качественно согласуются с опытом. Однако для диффузии макромолекул каучука в каучуке эти предсказания не выполняются.

Во-первых, энергия активации диффузии — величина незначительная, никак не связанная с огромным молярным объемом диффундирующих макромолекул. Отсюда ясно, что в каждом элементарном акте перескока участвует небольшая часть полимерной цепи, состоящая, по-видимому, из одного или немногих звеньев.

Во-вторых, предэкспоненциальный, т. е. стерический, фактор в этом случае чрезвычайно низок  $D_0 = 10^{-9} \text{ см}^2/\text{сек}$ . Наконец, зависимость коэффициента диффузии от молекулярного веса диффундирующих частиц  $D = 6,6 \cdot 10^{-8} \cdot M^{-1,31}$  довольно слабая. Последнее обстоятельство свидетельствует, по нашему мнению, о том, что цепи в полимере (при мол. весе диффундирующих «пробных частиц» до 30 000, т. е. для цепей из 400 мономерных звеньев) не перепутаны. Напомним, что по расчетам Эйринга с сотрудниками [7] вязкость полимера с неперепутанными цепями растет с мол. весом, как  $M^{1,33}$ , в то время как для перепутанных цепей должен наблюдаться закон  $M^3$ . Это говорит в пользу гипотезы о пачечной структуре полимеров [8].

Сам механизм сегментной диффузии макромолекул в полимере требует еще теоретического рассмотрения.

Наблюдавшееся различие в коэффициентах диффузии полиизопрена с  $M = 1,1 \cdot 10^4$  в НК и в вулканизат более чем в 2 раза вполне объяснимо, так как при вулканизации каучука макромолекулы спиваются в пространственную сетку, ячейки которой представляют дополнительное сопротивление диффузии.

### Выводы

1. Коэффициенты диффузии макромолекул синтетического полиизопрена в натуральный каучук были измерены абсорбционным методом с применением в качестве радиоактивной метки трития. Использование трития дало возможность измерять очень низкие коэффициенты диффузии — порядка ( $10^{-13}$ — $10^{-14}$ )  $\text{см}^2/\text{сек}$  за 10—20 час.

2. Была изучена зависимость коэффициента диффузии полиизопрена в НК при температуре  $100^\circ$  от молекулярного веса полиизопрена в интервале молекулярных весов от  $M = 8 \cdot 10^3$  до  $M = 2,8 \cdot 10^4$ , выражаемая эмпирическим уравнением  $D = 6,6 \cdot 10^{-8} M^{-1.31}$ .

3. Исследована температурная зависимость коэффициента диффузии фракции полиизопрена с  $M = 1,1 \cdot 10^4$  в интервале температур от 22 до  $140^\circ$ , найдена энергия активации переноса, равная 8,7 ккал/моль.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР  
Ленинградский политехнический институт  
им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию  
5 XI 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. F. Bueche, W. M. Cashin, P. Debeye, J. Chem. Phys., 20, 1956, 1952.
2. C. L. Raupog, L. Thomassen, L. J. Rouse, Trans Am. Soc. Metals, 30, 313, 1942.
3. Синтез и полимеризация изопрена. Сб. статей, Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетических каучуков, 1938.
4. C. Fuchs, Makromolek. Chem., 5, 245, 1950.
5. C. Fuchs, Makromolek. Chem., 7, 259, 1952.
6. С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, 1948.
7. V. Uyting, T. Ree, N. Hirai, Proc. Nat. Acad. Sci., 44, 1213, 1958.
8. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. А. Слонимский, Коллоидн. ж., 19, 131, 1957.

### DIFFUSION OF SYNTHETIC POLYISOPRENE MACROMOLECULES IN NATURAL RUBBER

S. E. Bresler, G. M. Zakharov, S. V. Kirillov

#### Summary

The low diffusion coefficients (of the order of  $10^{-13}$ — $10^{-14} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ) of synthetic polyisoprene macromolecules of varying molecular weight (from  $M = 8 \cdot 10^3$  to  $M = 2,8 \cdot 10^4$ ) in natural rubber have been measured. The temperature dependence of the polyisoprene diffusion coefficients for molecules of  $M = 8 \cdot 10^3$  in natural rubber has been determined and plotted over the temperature range 22— $140^\circ\text{C}$ . The measurements were made by an absorption method using tritium as radioactive label.