

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1967

УДК 678.76:678.01:53

**ЭКСПРЕССНЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ
МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗОПРЕНОВЫХ
ПОЛИМЕРОВ**

Г. Р. Полякова, Н. А. Правикова

Исследование механизма процесса полимеризации на основании анализа молекуллярновесового распределения (МВР) приобретает все более широкое распространение. Экспериментальное определение МВР методом фракционирования — трудоемкий длительный процесс. Изучение МВР при

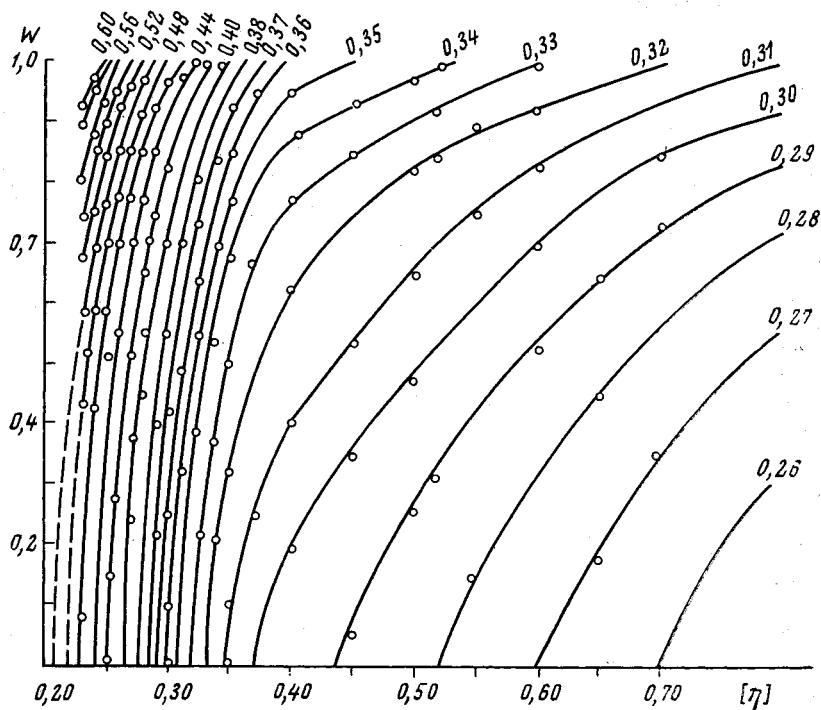


Рис. 1. Номограмма при $c_0 = 0,003 \text{ г}/100 \text{ мл}$, $c\gamma = 0,26-0,60$

помощи кинетических характеристик требует определения большого числа параметров. В то же время наиболее полную информацию о механизме процесса полимеризации можно получить при комбинации обоих методов. В последнее время широко применяется быстрый аналитический метод определения МВР полимеров путем турбидиметрического титрования [1—5]. До последнего времени использование этого метода ограничивалось исследованием полимеров с молекуллярными весами в пределах от $5 \cdot 10^4$ до $200 \cdot 10^4$. В этой работе методом турбидиметрического титрования исследовано МВР изопреновых полимеров с молекуллярными весами от $1 \cdot 10^4$ до $5 \cdot 10^4$.

Для построения расчетной номограммы, позволяющей переходить от кривых титрования к кривым МВР исследуемого полимера, использовали данные титрования изопреновых полимеров с узким МВР с преимущественным содержанием 1,4-циклической структуры* (90%). Изопреновые полимеры 1,4-циклические получали в углеводородной среде (гексан) на LiC_2H_5 . Для калибровки использовали образцы с характеристическими вязкостями 0,70, 0,52; 0,37; 0,30; 0,23 **. При титровании в качестве растворителя была выбрана смесь: толуол (80 объемн.%) — этиловый спирт (20 объемн.%), осадитель — этиловый спирт. Температура титрования $25 \pm 0,1^\circ$, скорость перемешивания раствора — 60 об/мин, скорость добавления осадителя 0,264 мл/мин при начальном объеме титруемого раствора — 50 мл.

Титрование проводили на фотоэлектрическом турбидиметре. Прибор и способ построения номограммы описаны в книге [6]. Номограмма построена в координатах W — $[\eta]$ от γ (W — суммарная весовая доля фракций полимера; $[\eta]$ — характеристическая вязкость; γ — объемная доля осадителя) при начальной концентрации раствора (c_0) 0,003 г/100 мл (рис. 1). На рис. 2 изображена зависимость величины оптической плотности раствора, исправленной на разбавление осадителем — D_2 от W .

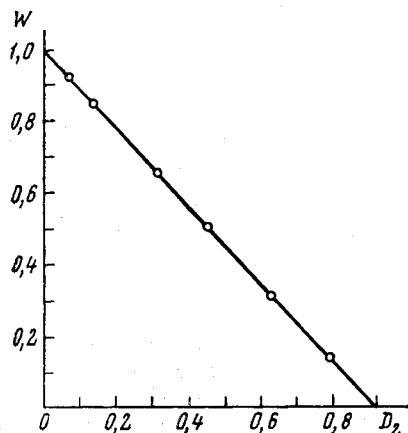


Рис. 2. Зависимость D_2 от W

Исследование МВР методом турбидиметрического титрования с использованием полученной номограммы проводили не только для 1,4-циклического изопрена, но и для изопреновых полимеров 3,4-структур (80%), получаемых в тетрагидрофуране при низких температурах от 0 до -50° на LiC_2H_5 . Возможность использования полученной номограммы для нахождения МВР изопреновых полимеров 3,4-структур была установлена экспериментально при титровании в выбранных условиях нескольких фракций полизопрена 3,4-структур. Данные, полученные при обработке кривых титрования этих фракций, закономерно укладывались в одну и ту же сетку с данными, полученными для образцов полизопрена 1,4-циклического с узким МВР. Но изопреновые полимеры 1,4-циклические и 3,4-структурные различно ведут себя в толуоле при определении их $[\eta]$ и выражены различными зависимостями ее от молекулярного веса. Так, для полизопрена 1,4-циклического зависимость $[\eta]$ в толуоле при 25° от молекулярного веса выражается уравнением [7]:

$$[\eta] = 5,0 \cdot 10^{-4} M^{0,67}, \quad (1)$$

выведенным для натурального каучука, а для полизопрена 3,4-структур [8]

$$[\eta] = 1,5 \cdot 10^{-4} M^{0,74}. \quad (2)$$

Но соотношение между растворимостью при большом разведении (0,003 г/100 мл), выражаемое кривыми титрования этих полимеров и значением их характеристической вязкости существенно не различается, что

* Полимеры синтезированы Д. К. Поляковым.

** Вязкости измерены Н. И. Новиковой.

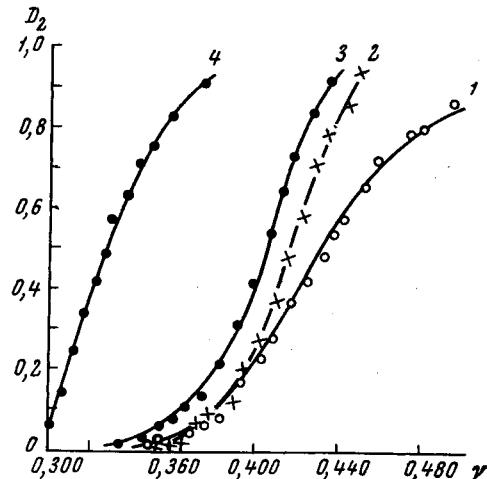


Рис. 3. Кривые титрования изопреновых полимеров:
1 — 3,4-структур, $[\eta] = 0,25$; 2 — 3,4-структур, $[\eta] = 0,29$; 3 — 3,4-структур, $[\eta] = 0,28$; 4 — 1,4-циклический, $[\eta] = 0,37$

позволило использовать номограмму в координатах $W - [\eta]$ от γ для обоих полимеров. Кривые титрования исследуемых полимеров приведены на рис. 3. Дифференциальные кривые МВР изопреновых полимеров, полученные на основании их кривых титрования, приведены на рис. 4.

Из рис. 4 для 1,4-*цис*-полиизопрена мы наблюдаем один ровный максимум, в то время как для изопреновых полимеров 3,4-структур резкий максимум стирается, и кривая распределения несколько размазывается вдоль

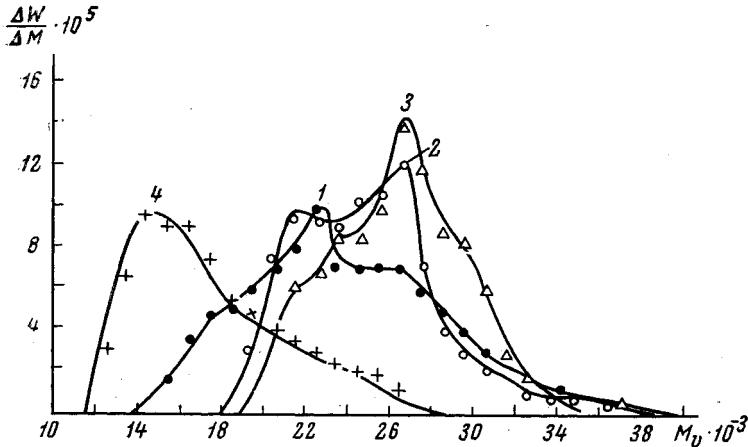


Рис. 4. Дифференциальные кривые МВР полиизопрена: 1, 2, 3 — 3,4-структур; 4 — 1,4-*цис*

оси абсцисс. Эти наблюдения согласуются с кинетическими представлениями, указывающими на то, что при полимеризации изопрена с LiC_2H_5 в тетрагидрофуране в области температур $—50—0^\circ$ протекают реакции дезактивации активных центров. Молекулярновесовое распределение таких полимеров более широкое, чем при полимеризации изопрена в углеводородных средах, когда получаются изопреновые полимеры с преимуществом 1,4-*цис*-структуры [9—10].

Выводы

1. Построена расчетная номограмма для низкомолекулярных изопреновых полимеров 1,4-*цис*- и 3,4-структур, позволяющая на основании кривых титрования получать кривые МВР исследуемых полимеров.

2. Методом турбидиметрического титрования исследованы МВР изопреновых полимеров 3,4-структур, получаемых в тетрагидрофуране при низких температурах, а также 1,4-*цис*-изопреновых полимеров, получаемых в углеводородной среде на LiC_2H_5 .

3. Найдено, что МВР изопреновых полимеров 3,4-структур значительно шире, чем 1,4-*цис*-полимеров; это хорошо согласуется с кинетическими представлениями о распределении молекул таких полимеров.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
28 VII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Gooberman, J. Polymer Sci., 40, 459, 1959.
2. A. R. Mathieson, J. Colloid Sci., 15, 387, 1960.
3. H. Grohn, H. Hun-Bin, Plaste und Kautschuk, 8, 63, 1961.
4. G. I. Howard, J. Polymer Sci., A1, 2667, 1963.
5. Н. А. Правикова, В. П. Давыдова, В. А. Кириченко, Т. А. Якушина, Каучук и резина, 1965, № 10, 19.
6. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. П. Изюмников, Практическое руководство по

- методам определения молекулярного веса полимеров, фракционированию и определению молекулярновесового распределения, Госхимиздат, 1964.
7. W. Carfer, R. Scott, M. Magal, J. Amer. Chem. Soc., 68, 1480, 1946.
 8. H. Brody, M. Ladački, R. Milkovitch, M. Szwarc, J. Polymer Sci., 25, 109, 221, 1957.
 9. Д. К. Поляков, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., А9, 1390, 1967.
 10. L. J. Fetters, J. Polymer Sci., B2, 425, 1964.
-

EXPRESS METHOD FOR STUDYING MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF ISOPRENE POLYMERS

G. R. Polyakova, N. A. Pravikova

Summary

The conditions of turbidimetric titration and working monogramm for finding MWD on the titration curves of isoprene polymers of 1,4-*cis* and 3,4-units with intrinsic viscosity 0,2—0,7 have been determined. MWD of the isoprene polymers obtained under different conditions have been studied. MWD of 3,4-polymers is much wider than that of 1,4-ones that well corresponds to kinetic mechanisms.