

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. П. Лосев, О. В. Смирнова, Е. В. Коровина, Высокомолек. соед., 5, 1941, 1963.
2. Б. М. Коварская, Г. С. Колесников, И. И. Левантовская, О. В. Смирнова, Г. В. Дралюк, Л. С. Полетахина, Е. В. Коровина, Пласт. массы, 1966, № 6, 41.
3. Г. Шнелл, Химия и физика поликарбонатов, изд-во «Химия», 1967, стр. 82.
4. А. А. Берлин, И. И. Левантовская, Б. М. Коварская, Р. М. Асеева и др., Пласт. массы, 1967, № 4, 23.
5. Г. С. Колесников, В. Н. Котрелев, Т. Д. Кострюкова, З. В. Ляминка и др., Пласт. массы, 1967, № 4, 23.
6. T. Zinske, Ann. Chem. 363, 275, 1908.

УДК 541.64+678.01

## СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ РАСТВОРОВ БУТИЛКАУЧУКА

*В. А. Гречановский, И. Я. Поддубный*

Бутилкаучук (БК), являющийся сополимером полизобутилена с небольшим (1—2%) количеством диенов, по гидродинамическому поведению в растворе практически не отличается от полизобутилена (ПИБ). Изучению характеристической вязкости растворов ПИБ посвящен ряд работ [1—3].

В то же время систематические данные по седиментационному анализу растворов ПИБ и БК в литературе отсутствуют, что затрудняет исследование молекулярновесовых распределений (МВР) этих важных полимеров. Данная работа посвящена изучению седиментационного поведения макромолекул бутилкаучука с целью получения исходных данных для анализа МВР.

### Материалы, методика измерений

Изучали фракции лабораторного образца БК с содержанием 1 мол.% изопрена. Константы седиментации измеряли при 20° в смешанном растворителе (39,5 вес. % метилэтилкетона + 60,5 вес. % гексана), который для бутилкаучука близок к термодинамически идеальному;  $\theta = 8^\circ$ .

Ранее нами было показано, что характер концентрационной зависимости скорости седиментации отражает величину гидродинамического взаимодействия между макромолекулами в процессе седиментации [4]. Поэтому знание параметров концентрационной зависимости необходимо для правильной интерпретации экспериментальных данных скоростного седиментационного анализа. Константы седиментации при четырех концентрациях (0,1—0,4%) измеряли в течение одного опыта (при этом использовали бисекториальные кюветы с наклонными стеклами) и рассчитывали из начального наклона графика  $\lg x_m = f(t)$ . При  $x_m - x_0 < 0,25 \text{ см}$  ( $x_m$  и  $x_0$  — координаты максимума градиентной кривой и мениска) эти графики представляют собой прямую линию; измерения проводили при скорости вращения ротора 46 000 об./мин, соответствующей  $\omega^2 = 2,31 \cdot 10^7 \text{ сек}^{-2}$ .

Рис. 1. Концентрационная зависимость скорости седиментации для фракций БК различного молекулярного веса

На рис. 1 в координатах  $1/s - c$  приведены результаты исследования концентрационной зависимости для ряда фракций в выбранном растворителе при 20°. Как видно из рис. 1, в изученном интервале концентраций зависимости  $1/s = f(c)$  являются линейными, причем наклон прямых не зависит от молекулярного веса фракций. Ана-

логичные закономерности были установлены нами ранее при изучении чис-1,4-полибутадиена, чис-1,4-полизопрена и других полимеров в соответствующих смешанных  $\theta$ -растворителях [5]. Однако наклон прямых в данном случае заметно меньше, чем для указанных выше полимеров; это связано с тем, что макромолекулы БК (ПИБ) имеют меньшие «удельные размеры»  $r^2 / M$  [5]. Обработка данных концентрационной зависимости дает следующие результаты:

$$\frac{\partial(1/s)}{\partial c} = 0,0453 \quad (1)$$

$$s = s_0(1 - 0,0453s_0c), \quad (2)$$

где  $s_0$  — константа седиментации при бесконечном разбавлении.

### Молекулярновесовые зависимости гидродинамических параметров БК

Молекулярные веса фракций определяли по данным характеристической вязкости в гексане на основании уравнения, выведенного в [3]:

$$[\eta] = 3,60 \cdot 10^{-4} M^{0,62} \quad (3)$$

Сводка данных гидродинамических измерений приведена в таблице. Используя вычисленные значения молекулярных весов, были установлены зависимости констант седиментации при различных концентрациях от молекулярного веса, они имеют вид:

$$s|_{c=0,2\%} = 2,58 \cdot 10^{-2} M^{0,462}; \quad s|_{c=0,6\%} = 6,78 \cdot 10^{-2} M^{0,374};$$

$$s|_{c=0,4\%} = 4,05 \cdot 10^{-2} M^{0,420}; \quad s|_{c=0} = 1,57 \cdot 10^{-2} M^{0,507}.$$

Зависимость характеристической вязкости от молекулярного веса в выбранном  $\theta$ -растворителе выражается уравнением:

$$[\eta]_\theta = 1,02 \cdot 10^{-3} M^{1/2} \quad (4)$$

При изучении МВР полимеров методом скоростной седиментации важно знать связь между коэффициентом диффузии и молекулярным весом.

### Параметры исследованных функций

Фракция	$[\eta]_{\text{гекс}}$	$M \cdot 10^{-5}$	$[\eta]_\theta$	$s_0$	Фракция	$[\eta]_{\text{гекс}}$	$M \cdot 10^{-5}$	$[\eta]_\theta$	$s_0$
II	1,62 <sub>0</sub>	786	0,92 <sub>3</sub>	14,8 <sub>0</sub>	VII	0,76 <sub>2</sub>	230	0,50 <sub>2</sub>	8,2 <sub>6</sub>
IV	0,86 <sub>5</sub>	285	0,60 <sub>2</sub>	10,9 <sub>5</sub>	IX	0,51 <sub>0</sub>	121	0,36 <sub>5</sub>	5,9 <sub>4</sub>
VI	0,93 <sub>5</sub>	320	0,62 <sub>0</sub>	9,4 <sub>0</sub>					

Непосредственные измерения констант диффузии не проводились, однако искомую связь можно найти, используя уравнение Сведберга:

$$D_0 = \frac{s_0}{M} \frac{RT}{1 - \bar{v} \rho_0} \quad (5)$$

Подставляя в уравнение (5) найденную зависимость  $s_0 = f(M)$  и значение  $1 - \bar{v} \rho_0 = 0,225$ , получаем

$$D_0 = 1,71 \cdot 10^4 M^{-0,493} \quad (6)$$

Небольшие отклонения показателя степени в уравнениях зависимости  $s_0(M)$  и  $D_0(M)$  от теоретического значения 0,5 связаны с погрешностями эксперимента.

## Изучение расширения седиментирующей границы

Ранее нами было показано [4], что расширение седиментирующей границы осложняется гидродинамическим взаимодействием между макромолекулами, при этом было получено уравнение:

$$\bar{\xi}^2/2t = \frac{D + 1/2\omega^4\sigma^2x_m^2t}{\left(1 + \frac{\varphi}{2} \frac{x_0\omega^2\Delta s}{D^{1/2}} t^{1/2}\right)^2} \quad (7)$$

где  $\bar{\xi}^2$  — второй момент экспериментальной диаграммы;  $\bar{\sigma}^2$  — стандартное отклонение, обусловленное полидисперсностью,  $\Delta s = s_0 - s_1$ ,  $\varphi = 0,64$ .

Уравнение (7) справедливо при условии, что в момент времени  $t = 0$  создается граница полимер — растворитель, из (7) следует, что зависимость  $\xi^2/2t = f(t)$  должна иметь минимум в момент времени

$$t_0 = \left\{ \varphi \frac{D^{1/2}x_0\Delta s}{\omega^2\sigma^2x_m^2} \right\}^2 \quad (8)$$

при этом коэффициент диффузии определяется уравнением:

$$D = \bar{\xi}^2/2t; \quad \begin{cases} t < t_0; \\ t \rightarrow 0 \end{cases}$$

Задача состояла в том, чтобы выявить закономерности расширения седиментирующей границы в зависимости от различных параметров опыта, проверить применимость уравнения (7) в выбранной системе полимер — растворитель и, наконец, установить возможность определения коэффициентов диффузии из уравнения (7).

Все седиментационные диаграммы фракций имели форму кривых, близких к гауссовой, поэтому значение  $\xi^2$  рассчитывали из уравнения:

$$\xi^2 = A^2 / 2\pi H^2,$$

где  $A$  и  $H$  — площадь и максимальная высота экспериментальной кривой. На рис. 2 приведены зависимости  $\bar{\xi}^2/2t = f(x_m^2t)$  для II и IV фракций в области концентраций 0,05% — 0,3%, полученные при скорости вращения ротора 30 000 об/мин. Прежде всего отметим, что вид экспериментальных кривых за-

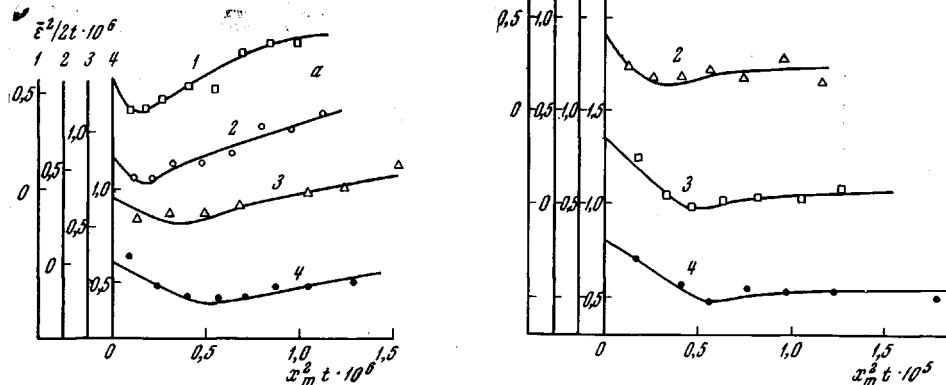


Рис. 2. Зависимость  $\bar{\xi}^2/2t = f(x_m^2t)$  для фракции БК при скорости вращения ротора 30 000 об/мин: а — II фракция; б — IV фракция

Концентрация: 1 — 0,05; 2 — 0,1; 3 — 0,2; 4 — 0,3%

висимости  $\bar{\xi}^2/2t = f(x_m^2t)$  полностью согласуется с уравнением (7). Рассмотрим положение минимума на кривых для II и IV фракций. Из уравнения (8) видно, что с увеличением  $\Delta s$  положение минимума должно

смещаться в область больших времен. Этот вывод действительно соблюдается для II и IV фракций. Однако при одинаковых концентрациях минимум у кривых  $\xi^2 / 2t = f(x_m^2 t)$ , соответствующих II фракции, расположен при меньших временах, чем у IV, хотя  $\Delta s$  для II фракции больше, чем для IV; это объясняется различиями в полидисперсности фракций. Действительно, легко видеть, что полидисперсность, т. е.  $\sigma^2$ , (которая определяется наклоном прямых  $\xi^2 / 2t = f(x_m^2 t)$  при  $t > t_0$ ) II фракции значительно больше чем у IV, что и приводит к уменьшению значения  $t_0$  для II фракции.

Нажущиеся величины коэффициентов диффузии II и IV фракций, определенные из графиков  $\xi^2 / 2t = f(x_m^2 t)$  путем экстраполяции к  $t = 0$ , заметно отличаются от рассчитанных по уравнению (6):  $D_{II} = 2,12 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$ ;  $D_{IV} = 3,52 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$ . Причина этого расхождения состоит в том, что в данном случае не соблюдались начальные условия формирования границы полимер — растворитель. Действительно, опыты были поставлены таким образом, что седиментация начиналась от мениска в равномерно заполненной кювете; при этом считалось, что граница формируется у мениска, поэтому нулевой момент времени определяли из графика  $\lg x_m = f(t)$  путем экстраполяции положения максимума градиента концентрации  $x_m$  к координате мениска  $x_0$ . Конечно, такой подход является приближенным. Из приведенного анализа ясно, что для определения коэффициентов диффузии на основании уравнения (7) с достаточной точностью обязательным условием является обеспечение лучших условий формирования границы полимер — растворитель, т. е. необходимо использование техники подслаивания.

### Выводы

- На основании изучения гомогенных фракций бутилкаучука в растворителе, близком к «идеальному» (39,5 вес. % метилэтилкетона + + 60,5 вес. % гексана),  $\theta = 8^\circ$ , установлены зависимости скорости седиментации от молекулярного веса, как при конечных концентрациях, так и при бесконечном разбавлении.

- Проведено детальное исследование расширения седиментирующей границы для фракций различного молекулярного веса при нескольких концентрациях.

Показано, что во всех случаях зависимость  $\xi^2 / 2t = f(x_m^2 t)$  имеет минимум в соответствии с теорией, предложенной ранее.

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

Поступила в редакцию  
27 VII 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. T. G. Fox, R. Flory, J. Amer. Chem. Soc., **79**, 1909, 1951.
2. B. C. Сказка, Р. А. Зобов, А. М. Мостепаненко, Высокомолек. соед., **4**, 1257, 1962.
3. B. Porsch, M. Kubík, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965, препринт 79.
4. B. A. Гречановский, И. Я. Поддубный, Высокомолек. соед., **B10**, 491, 1968.
5. И. Я. Поддубный, В. А. Гречановский, А. В. Подалинский, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965, препринт 415.