

УДК 678.7:541.24:539.55

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ  
ВЯЗКОСТЬЮ И МОЛЕКУЛЯРНЫМ ВЕСОМ ДЛЯ НЕКОТОРЫХ  
ТИПОВ КАУЧУКОВ**

*Н. М. Третьякова, Л. В. Космодемьянский, Р. Г. Романова,  
Э. Г. Лазаряни*

Имеющиеся в литературе сведения [1—6] о зависимости характеристической вязкости  $[\eta]$  растворов бутилкаучука от молекулярного веса  $M_n$  весьма разнообразны и в ряде случаев противоречивы. Это приводит к различным результатам при расчете молекулярного веса полимера по имеющимся зависимостям  $[\eta]$  от  $M$ . Для ряда низкомолекулярных каучуков литературные данные о такой зависимости вообще отсутствуют. В связи с этим была проведена работа по определению констант  $K$  и  $\alpha$  в уравнении Марка — Хаувинка для растворов бутилкаучука типа БК-2045 и некоторых низкомолекулярных эмульсионных каучуков.

В качестве низкомолекулярных каучуков были использованы полибутадиен (СКДЖ), сополимер 90 вес. ч. бутадиена и 10 вес. ч. 2-метил-5-винилпиридина (СКМВП-10Ж), сополимер 90 вес. ч. бутадиена и 10 вес. ч. метакриламида (СКМАА-10Ж), сополимер 74 вес. ч. бутадиена и 26 вес. ч. нитрила акриловой кислоты (СКН-26Ж), сополимер 82 вес. ч. бутадиена и 18 вес. ч. нитрила акриловой кислоты (СКН-18Ж). Характеристика их приведена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика низкомолекулярных каучуков

Свойства каучуков	Образцы низкомолекулярных каучуков				
	СКДЖ	СКМВП-10Ж	СКМАА-10Ж	СКН-26Ж	СКН-18Ж
Вязкость по Гепплеру при 65°, пуазы	120	90	40	90	43
Содержание молекул с функциональными группами, %	—	9,1	3,4	22	14,7
Характеристическая вязкость в толуоле при 25°	0,33	0,28	0,2	0,25	0,19

В качестве растворителей использовали четыреххлористый углерод марки ч.д.а. и толуол марки ч.

Фракционирование бутилкаучука и низкомолекулярных каучуков проводили методом дробного осаждения из толуольно-ацетоновых (соотношение 9:1 по объему) и толуольно-спиртовых (соотношение 4:1 по объему) растворов ацетоном и этиловым спиртом соответственно.

В результате фракционирования были выделены узкие фракции каучуков весом 0,8—1 г. Оценку их полидисперсности проводили по кривым молекулярно-весаго распределения, полученным при хроматографическом фракционировании. Отношение рассчитанных значений средневесового и среднечисленного молекулярного веса не превышало 1,2—1,3.

Вязкости растворов полученных фракций измеряли при вышеуказанных условиях с помощью вискозиметра Уббелюде, по полученным данным определяли характеристическую вязкость фракций.

Среднечисленный молекулярный вес каждой фракции бутылкачука определяли осмотическим методом на однокамерных осмометрах Хелфрица, видоизмененных Гильман и Роговиным [7]. Подготовку осмометров к измерениям и измерение осмотического давления проводили по известной методике [8]. Для измерений использовали мембраны марки 'Ultracellafilter fein' и мембраны из целлофана (ГОСТ 7730-55), подвергнутого специальной обработке. Подготовку мембран из целлофана производили следующим образом: сухой целлофан, предназначенный для изготовления мембран, в течение 2 недель выдерживали в дистиллированной воде при комнатной температуре, а затем в течение 30—40 мин. в кипящей воде.

Далее целлофан в натянутом состоянии подвергали обработке 30%-ным раствором едкого натрия в течение 5 час. и затем промывали водой до нейтральной реакции промывной воды. Из тщательно отмытого целлофана вырезали мембраны, которые хранили в дистиллированной воде. Приучение мембран к растворителю, в котором проводили измерение, велось через ацетон. Полученные целлофановые мембраны имели константу проницаемости  $P = 6-10 \cdot 10^{-5} \text{ час}^{-1}$ , а мембраны марки UCF(f)  $P = 17-25 \cdot 10^{-5} \text{ час}^{-1}$ . Измерение осмотического давления растворов каждой фракции бутылкачука с различными концентрациями проводили одновременно в трех-четыре осмометрах. Молекулярный вес рассчитывали по формуле  $M = RT / (\pi / C)$ .

Результаты определения  $M_n$  и  $[\eta]$  фракций бутылкачука представлены на рис. 1 и 2 и в табл. 2, а для низкомолекулярных каучуков на рис. 3 и табл. 3.

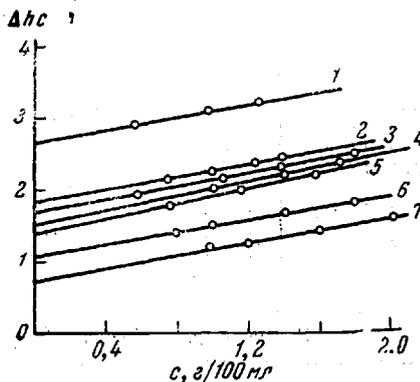


Рис. 1. Зависимость приведенного осмотического давления толуольных растворов фракций бутылкачука от концентрации. Цифры у кривых — номера фракций

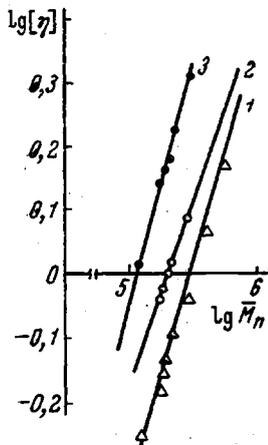


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость  $\lg [\eta]$  от  $\lg M_n$  для бутылкачука БК-2045:

1 — толуол, 30; 2 — толуол, 25; 3 — четыреххлористый углерод, 25°

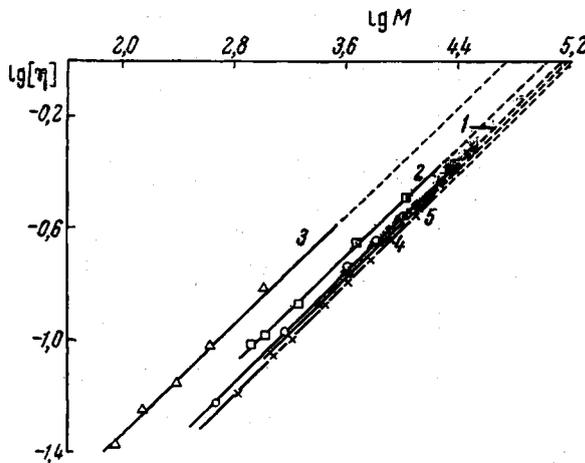


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость  $\lg [\eta]$  от  $\lg M$  фракций низкомолекулярных каучуков:

1 — СКДЖ; 2 — СКМВП-10Ж; 3 — СКМАА-10Ж; 4 — СКН-26Ж; 5 — СКН-18Ж

Молекулярный вес каждой фракции низкомолекулярных полимеров определяли методом газовой осмометрии [9, 10].

Из полученных зависимостей были рассчитаны константы уравнения Марка — Хаувинка. Для растворов бутылкачука БК-2045 в четыреххло-

Таблица 2

Зависимость  $\lg [\eta]$  от  $\lg \bar{M}_n$  для растворов узких фракций бутилкаучука с различным молекулярным весом

$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\lg \bar{M}_n$	$[\eta]$ в $\text{CCl}_4$	$\lg [\eta]$ в $\text{CCl}_4$ , 25°	$[\eta]$ в толуоле, 30°	$\lg [\eta]$ в толуоле, 30°	$[\eta]$ в толуоле, 25°	$\lg [\eta]$ в толуоле, 25°	Мембраны, использованные для определения $\bar{M}_n$
117	5,068	1,05	0,021	0,56	-0,252	0,72	-0,142	Целлофановые
167	5,223	1,4	0,146	0,66	-0,18	0,93	-0,032	»
180	5,255	1,45	0,16	0,7	-0,155	0,96	-0,02	ИСФ (f)
200	5,304	1,52	0,18	0,73	-0,137	1	0	Целлофановые
214	5,330	1,7	0,23	0,815	-0,065	1,05	0,021	»
284	5,452	2,1	0,322	0,92	0,036	1,2	0,082	»
388	5,589	2,44	0,37	1,15	0,07	1,47	0,17	ИСФ (f)

Таблица 3

Зависимость  $\lg [\eta]$  от  $M$  фракций низкомолекулярных каучуков

СКДЖ				СКМВП-10Ж				СКМАА-10Ж	
$M_n$	$\lg M_n$	$[\eta]$ растворов фракций в толуоле, 25°	$\lg [\eta]$	$M_n$	$\lg M_n$	$[\eta]$	$\lg [\eta]$	$M_n$	$\lg M_n$
440	2,64	0,058	-1,236	785	2,892	0,095	-1,022	88	1,944
1400	3,145	0,105	-0,981	992	2,996	0,102	-0,991	131	2,16
3970	3,598	0,182	-0,742	1730	3,239	0,135	-0,870	241	2,38
6300	3,8	0,223	-0,652	4630	3,661	0,225	-0,648	430	2,63
10000	4,0	0,275	-0,562	10400	4,015	0,335	-0,475	1070	3,028

СКМАА-10Ж		СКН-26Ж				СКН-18Ж			
$[\eta]$	$\lg [\eta]$	$M_n$	$\lg M_n$	$[\eta]$	$\lg [\eta]$	$M_n$	$\lg M_n$	$[\eta]$	$\lg [\eta]$
0,0413	-1,385	1495	3,174	0,108	-0,967	660	2,82	0,0645	-1,19
0,0528	-1,23	2458	3,390	0,136	-0,866	1205	3,082	0,088	-1,055
0,0695	-1,16	2600	3,415	0,141	-0,85	1640	3,21	0,099	-1,005
0,094	-1,02	2953	3,470	0,152	-0,822	2785	3,445	0,134	-0,873
0,128	-0,82	3980	3,6	0,173	-0,76	4070	3,61	0,16	-0,796
						5750	3,76	0,197	-0,71
						12600	4,1	0,281	-0,55

ристом углероде при 25° уравнение имеет вид

$$[\eta] = 1,07 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,78},$$

а в толуоле при 25°  $[\eta] = 6,6 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,6}$  и при 30°  $[\eta] = 2,14 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,878}$ .

Для растворов низкомолекулярных каучуков в толуоле при 25° уравнения Марка — Хаувинка приведены ниже:

$$[\eta] = 2,85 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,5} \text{ (СКДЖ); } [\eta] = 3,09 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,5} \text{ (СКМВП-10Ж);}$$

$$[\eta] = 4,37 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,5} \text{ (СКМАА-10Ж); } [\eta] = 2,6 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,5} \text{ (СКН-26Ж);}$$

$$[\eta] = 2,51 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,5} \text{ (СКН-18Ж).}$$

Из приведенных данных видно, что коэффициент  $a$  в уравнении Марка — Хаувинка для всех исследованных низкомолекулярных полимеров оказался равным 0,5. Таким образом, в исследуемом диапазоне молекулярных весов низкомолекулярных полимеров толуол является  $\theta$ -растворителем.

## Выводы

1. Определены константы  $K$  и  $\alpha$  в уравнении Марка — Хаувинка для растворов бутилкаучука типа БК-2045 в четыреххлористом углероде при 25° и в толуоле при 25 и 30°.

2. Определены константы  $K$  и  $\alpha$  в уравнении Марка — Хаувинка для толуольных растворов эмульсионных низкомолекулярных каучуков: полибутадиена и сополимеров бутадиена с 2-метил-5-винилпиридином, акрил-амидом и нитрилом акриловой кислоты при 25°.

3. Разработана методика приготовления осмотических мембран из целлофана.

Научно-исследовательский институт  
мономеров для синтетического каучука

Поступила в редакцию  
2 X 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963.
2. Т. В. Дорохина, А. С. Новиков, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., 1, 36, 1959.
3. Т. Фох, P. I. Flory, J. Phys. Coll. Chem., 53, 197, 1949.
4. P. I. Flory, Industr. and Engng Chem., 38, 417, 1946.
5. W. R. Krigbaum, P. I. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 75, 1775, 1953.
6. P. I. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 65, 379, 1943.
7. И. С. Гильман, Э. А. Роговин, Высокомолек. соед., 1, 619, 1959.
8. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, В. Л. Измъников, Определение молекулярных весов полимеров, изд-во «Химия», 1964.
9. Л. В. Дмитриенко, А. О. Зайцева, Передовой научно-технический и производственный опыт, вып. 12, стр. 22, 1960.
10. О. Г. Тараканов, И. Г. Гусев, Пласт. массы, 1961, № 11, 47.

## RATIOS BETWEEN INTRINSIC VISCOSITIES AND MOLECULAR WEIGHTS OF SOME RUBBERS

*N. M. Tret'yakova, L. V. Kosmodem'yanskii, E. G. Romanova,  
E. G. Lazaryants*

### Summary

$K$  and  $\alpha$  constants in Mark — Hauwink's equation have been determined for solutions of butylrubber in toluene and  $\text{CCl}_4$  and for some low molecular weight emulsion rubbers with pyridine, amide and nitrile groups in toluene solution.