

При этом находили значения максимального поглощения бензола сополимерами и константы скорости набухания, которые уменьшаются по мере увеличения содержания ДИПБ в исходной смеси мономеров.

Исследование кривых кинетики набухания, представленных на рис. 1, а, показало, что наибольшей скоростью набухания обладает сополимер, содержащий 6% ДИПБ. Исходя из этих данных, определена набухаемость анионообменных смол, полученных на основе сополимера ВВХ с содержанием 6% ДИПБ. Найденные значения максимального поглощения воды и константы скорости набухания анионитов показали, что наибольшей набухаемостью обладает анионит, полученный аминированием триметиламином. Исследование кривых кинетики скорости (рис. 1, б) показывает, что наибольшей скоростью набухания обладает также этот анионит.

Изучение сорбции ионов Cl^- синтезированными анионитами проводили в статических условиях. Из кинетических кривых сорбции (рис. 2, а) видно, что наибольшей скоростью сорбции ионов Cl^- обладает анионит, полученный аминированием сополимера триметиламином; определение фактора F (рис. 2, б) показало, что за 30 мин. происходит полное насыщение этого анионита ионами Cl^- .

Потенциометрическим методом анализа определены активные функциональные группы в структуре анионитов. Полученные кривые потенциометрического титрования (рис. 3) характеризуют их как монофункциональные и диссоциирующие в слабощелочной среде, нейтральной и кислых средах. Кажущиеся константы основности рК анионитов, найденные из кривых потенциометрического титрования, изменяются в пределах от 7,9 до 9,0.

Ташкентский политехнический
институт

Поступила в редакцию
5 V 1976

ЛИТЕРАТУРА

- Г. В. Самсонов, Е. Б. Тростянская, Г. Э. Елькин, Ионный обмен, сорбция органических веществ, «Химия», 1967.
- Г. С. Колесников, А. С. Тевлина, Л. Е. Фрумин, А. И. Кирилин, Высокомолек. соед., А13, 549, 1971.
- М. А. Аскаров, А. Т. Джалилов, Г. Бабаханов, М. Набиев, Узб. химич. ж., 1971, № 4, 61.
- Н. Н. Цюрупа, Практикум по коллоидной химии, «Высшая школа», 1963.

УДК 541.64:539.199

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗВЕТВЛЕННОСТИ БУТИЛКАУЧУКА

Н. М. Домарева, Т. А. Леонова, В. П. Будтов,
Т. Н. Яцышина

При разработке процесса синтеза бутилкаучука (БК) было обнаружено отличие получаемого БК от ранее известного по пластоэластическим свойствам при незначительном их различии по средневязкостной молекулярной массе. Можно предположить, что это связано с разветвленностью макромолекул, появление которой возможно при данном процессе полимеризации. Для проверки наличия разветвленных макромолекул в БК целесообразно рассмотреть зависимость его характеристической вязкости от молекулярной массы.

В настоящей работе исследовали два образца БК (БК-1 и БК-2), полученного по новой технологии в реакторе идеального смешения в среде углеводородного растворителя под действием алюминийорганического катализатора [1,2]. Свойства этих образцов сопоставили со свойствами образца БК-3 (Полисар), полученного под действием хлористого алюминия в среде хлористого метила. В табл. 1 приведены некоторые характеристики изучаемых БК.

Образцы фракционировали на 18—26 фракций многократным дробным осаждением ацетоном из 1%-ного раствора в толуоле. Фракции хранили в запаянных ампулах под аргоном.

Средневесовую молекулярную массу M_w фракций определяли методом светорассеяния с помощью фотометра «Софика», модель 42000. Измерения проводили в интервале углов 30—150°, используя падающий свет с длиной волны $\lambda = 546 \text{ нм}$.

Таблица 1

Свойства образцов бутилкаучука

Показатели свойств образцов бутилкаучука	Значения показателей для образцов		
	БК-1	БК-2	БК-3
Вязкость по Муни МБ 1—8—100 [η], дL/g (толуол, 25°)	65 1,55	59 1,42	68 1,10
Непредельность, мол. %	1,77	1,68	1,54
Восстановляемость, мм, 30 сек. » максимальная	3,6 4,18	3,25 3,81	2,28 2,49
Хладотекучесть, %/сек	0,001	—	0,02
Модуль при 400%-ном удлинении, кГ/см ²	104	94	87

В качестве растворителя для проведения фотометрических измерений были использованы гексан, гептан, изооктан и декан. Наилучшая растворимость изучаемых БК наблюдалась в изооктане: в большинстве случаев растворы были прозрачны, и лишь в некоторых фракциях была обнаружена пренебрежимо малая доля нерастворимого вещества, образующего осадок в растворе. Очистку растворов БК в изооктане осуществляли последовательной фильтрацией через стеклянные пористые фильтры с размером пор 10—16 и 1—2 мкм.

Инкремент показателя преломления БК в изооктане при 25° определяли с помощью рефрактометра ИРФ-23 и нашли: $d_{n_e} / dc = 0,143 \pm 0,001 \text{ см}^3/\text{г}$.

Характеристическую вязкость [η] БК в изооктане при 20° и хлороформе при 25° определяли с помощью капиллярного вискозиметра с подвешенным уровнем.

ГПХ нефракционированных образцов БК-1 и БК-2 проводили с помощью гель-хроматографа «Вотерс», используя в качестве растворителя хлороформ.

Найденные значения [η] в изооктане фракций образцов БК-1, БК-2 и БК-3 лежат соответственно в интервалах: 2,95—0,36; 3,81—0,82 и 2,88—0,64 дL/g. На рис. 1 в двойном логарифмическом масштабе сопоставлены значения [η] в изооктане при 20° ($[\eta]_i^{20^\circ}$) и в хлороформе при 25° ($[\eta]_x^{25^\circ}$). График — прямая, соответствующая уравнению

$$[\eta]_x^{25^\circ} = 1,1 ([\eta]_i^{20^\circ})^{1,03} \quad (1)$$

На рис. 2 изображена зависимость [η] в изооктане от M_w для фракций БК. Здесь же для сравнения представлены данные, полученные для нескольких фракций полизобутилена. Наблюдается единая зависимость для всех исследуемых БК в области $M_w \leq 1,5 \cdot 10^6$ и полизобутилена в более высокомолекулярной области, соответствующая уравнению

$$[\eta]_i^{20^\circ} = 8,5 \cdot 10^{-4} M_i^{0,57} \quad (2)$$

Из уравнений (1) и (2) следует

$$[\eta]_x^{25^\circ} = 7,5 \cdot 10^{-4} M_i^{0,59} \quad (3)$$

Полученные результаты свидетельствуют о том, что макромолекулы изучаемых БК с молекулярной массой ниже $1,5 \cdot 10^6$ являются линейными.

Образец БК-3 не содержит фракций с $\bar{M}_w > 1,5 \cdot 10^6$; следовательно, БК этого типа является линейным. Для образцов БК-1 и БК-2 в высокомолекулярной области на рис. 2 наблюдается отклонение экспериментальных точек от прямой, характерное для разветвленного полимера. Таким образом, можно сделать вывод о том, что в БК, полученном по новой технологии в среде углеводородного растворителя под действием алюминий-органического катализатора, присутствуют высокомолекулярные разветвленные макромолекулы. Их доля по данным фракционирования составляет 10—20 вес. %.

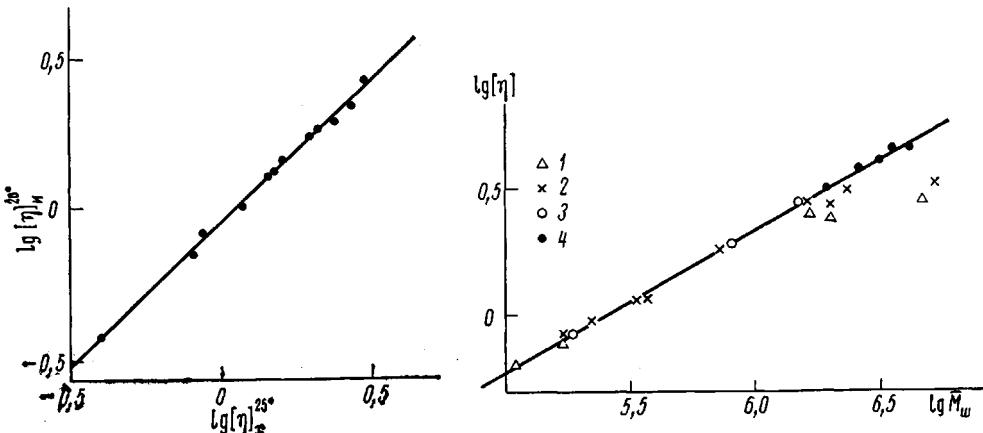


Рис. 1. Соотношение между значениями $[\eta]$ бутилкаучука в изооктане и хлороформе

Рис. 2. Зависимость $[\eta]$ бутилкаучука в изооктане от M_w : 1 — БК-1; 2 — БК-2; 3 — БК-3; 4 — полизабутилен

Мы предприняли попытку количественной оценки разветвленности БК, с одной стороны, по данным $[\eta]$ и \bar{M}_w фракций, с другой — по $[\eta]$ и данным ГПХ исходного нефракционированного полимера.

Используя уравнение (2), мы сопоставили значения $[\eta]_p$ разветвленного БК с $[\eta]_l$ линейного БК той же молекулярной массы и определили средневесовое число \bar{m}_w узлов ветвления в макромолекуле с помощью функции $g = f(\bar{m}_w)$ по методике [3]. Поскольку вопрос о связи величины g и $g_n \equiv [\eta]_p / [\eta]_l$ в общем случае не решен, мы условно приняли $g_n = g$. Исходя из механизма полимеризации, считали узлы ветвления в основном трифункциональными.

Таблица 2

Характеристики разветвленности высокомолекулярных фракций образцов БК-1 и БК-2

Образец	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	$[\eta]_p / [\eta]_l$	\bar{m} (монодисперсная фракция)	\bar{m}_w (полидисперсная фракция)
БК-1	4,70	0,54	12,0	5,0
	2,02	0,72	4,5	2,0
	1,65	0,85	2,0	1,0
БК-2	5,30	0,58	10,0	4,0
	2,30	0,83	2,0	1,0
	2,00	0,81	2,5	1,5

Полидисперсность фракций БК не исследовали, поэтому расчет числа узлов ветвления в макромолекуле мы произвели для двух крайних случаев: монодисперсного по молекулярной массе полимера, для которого $\bar{m}_w = \bar{m}_n \equiv \bar{m}$, и полидисперсного, характеризуемого величиной \bar{m}_w . Из-

приведенных в табл. 2 результатов видно, что при данном методе расчета максимальное для исследованных БК среднее число узлов ветвления в макромолекуле не превышает 10—12.

Оценку средней степени разветвленности нефракционированных БК по данным ГПХ и $[\eta]$ производили по методике, описанной в работе [4], с использованием универсальной калибровки хроматографа, уравнения (3) и соотношения $g_n = g$. Расчет проводили на ЭВМ «Минск-32». Получены значения $m_w = 1,9$ и 2,4; $\bar{m}_n = 0,2$ и 0,3 для БК-1 и БК-2 соответственно.

Имея в виду то, что содержание разветвленных фракций в изучаемых БК составляет 10—20 вес. %, результаты оценки степени разветвленности отдельных фракций и всего нефракционированного образца БК можно считать удовлетворительно соответствующими друг другу.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»
Научно-исследовательский институт
monomerov для синтетического каучука

Поступила в редакцию
6 V 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. ГДР 104985, 1974.
 2. Пат. Бельгии 793331, 1972.
 3. B. H. Zimm, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 17, 1301, 1949.
 4. В. П. Будтов, Н. Г. Подосенова, Э. М. Зотиков, В. М. Беляев, Е. Н. Кислов, Ю. М. Джалиашвили, Пласт. массы, 1975, № 2, 33.
-