

УДК 541(24+64)

**ОБ ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ БУТИЛКАУЧУКА В ПРОЦЕССЕ
ДЕСТРУКЦИИ ЕГО РАСТВОРОВ**

*Вольфсон С. И., Карп М. Г., Зарипов И. Н.,
Екимова А. М., Кирпичников Н. А.*

Изучено изменение ММР бутилкаучука при озонолитической и катализитической деструкции его растворов. Процессы деструкции не подчиняются закону случая и сопровождаются экстремальным изменением ММР. Предложена модель, предполагающая преимущественное протекание реакций разрывов в периферийных зонах молекулярных клубков и позволяющая количественно предсказать изменение молекулярных характеристик полимера в ходе деструкции.

При деструкции полимера наряду с уменьшением средней ММ изменяется и его ММР. Если деструкция протекает по закону случая, то ММР после одного-двух разрывов на молекулу становится наиболее вероятным ($M_z : M_w : M_n = 3 : 2 : 1$) и не изменяется до конца процесса независимо от того, каким было ММР исходного образца [1]. Чаще всего в отсутствие реакций спшивания при деструкции полимеров изменение ММР происходит по закону случая. Это имеет место, например, при гидролизе 1,3-диоксалана [2], при деструкции полимеров, растворы которых подвергаются действию γ -лучей [3], быстрых электронов [4], ультразвука [5—8]. При воздействии ультразвуком получаются полимеры с ММР несколько уже, чем наиболее вероятное, что объясняется преимущественным возникновением разрывов вблизи центра молекулярных цепей [8].

Известны процессы деструкции бутилкаучука (БК) в растворе путем озонолиза и под действием катализатора, в частности $AlCl_3$. Первый метод используется для получения жидких каучуков с концевыми функциональными группами [9, 10], второй предназначается для регулирования молекулярной массы БК и очистки реакционного оборудования, причем катализатором кроме $AlCl_3$, могут служить и другие кислоты Льюиса, а также соли переходных металлов совместно с металлоорганическими соединениями [11, 12].

Нами было найдено, что по характеру изменения ММР оба способа деструкции растворов БК оказались существенно отличными от деструкции по закону случая, что совсем не характерно для известных деструктивных процессов, не осложненных побочными реакциями структурирования. Изучению и объяснению найденных интересных особенностей посвящена данная работа.

Деструкцию растворов БК осуществляли путем их озонолиза и под действием избытка хлорида алюминия в течение различного времени для получения образцов, отличающихся степенью деструкции. Озонолиз растворов БК в хлороформе концентрацией 0,2—5 вес.% проводили в барботажном реакторе объемом 10 см³ при комнатной температуре. Концентрацию озона в газовой фазе варьировали от $4 \cdot 10^{-5}$ до $8 \cdot 10^{-4}$ моль/л и контролировали спектрофотометрически на приборе СФ-4А при $\lambda=254-310$ нм. Методика проведения озонолитической деструкции описана в работе [13].

Катализитическую деструкцию осуществляли в гексане, концентрация раствора 1—17 вес.%, температура 25 и 60°, концентрация $AlCl_3$, 3—5 вес.% в расчете на полимер. Опыты проводили в колбе объемом 500 см³ с мешалкой и обратным холодильником.

В качестве исходного соединения использовали промышленный БК марки БК-1675 с непредельностью 1,68 мол.% и вязкостью по Муни (100°) 76. Его молекулярные характеристики приведены в таблице. Средние ММ и ММР определяли с

Молекулярные характеристики деструктированных БК

Образец, №	Продолжи- тельность деструкции, с	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_z \cdot 10^{-3}$	$[\eta]_{ГПХ}$	$[\eta]_{виск}$
					дл/г	дл/г
1	0	181	518	1055	1,59	1,56
2	3	78,3	343	720	1,26	1,22
3	20	45,6	213	493	0,91	0,94
4	30	24,7	138	400	0,68	0,65
5	60	14,5	60	205	0,41	0,40
6	300	73,1	382	856	1,30	1,35
7	1200	33,2	224	527	0,92	0,97
8	2400	24	184	450	0,85	0,83
9	3600	9,7	47	115	0,37	0,36

Примечание. Образцы 2—5 — озонолиз 0,2%-ного раствора БК, концентрация озона в газовой фазе $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л; образцы 6—9 — катализическая деструкция 4%-ного раствора БК в присутствии 3% $AlCl_3$ при 60°; образец 1 — исходный.

помощью гель-хроматографа «Waters-200» со стирогелевыми колонками при 25° и скорости элюирования 1 мл/мин. Использовали два набора колонок с размерами пор $3 \cdot 10^3$, 10^4 , $3 \cdot 10^4$, 10^5 Å и 10^4 , $3 \cdot 10^4$, 10^5 , $3 \cdot 10^5$, 10^6 Å. Элюентом служил хлороформ. Концентрация вводимых проб 0,2%. Калибровку осуществляли по ПС-стандартам с использованием принципа универсальной зависимости Бенуа и констант Марка — Хаувинка для ПС [14] и БК [15] в хлороформе при 25°. Характеристическую вязкость определяли на вискозиметре Уббеледе в хлороформе при 25°.

На рис. 1 приведены зависимости средневесовой, z-средней ММ и полидисперсности от степени озонолитической деструкции ($M_w/M_n - 1$), характеризуемой средним числом разрывов, приходящихся на одну молекулу. M_n и M_w — среднечисленные ММ исходного и деструктированного образца соответственно. Аналогичные зависимости получены при исследовании каталитической деструкции БК. Из представленных на рисунке данных следует три важных вывода.

1. По мере увеличения степени деструкции полидисперсность вначале возрастает, проходит через резко выраженный максимум, а затем монотонно уменьшается и только после 40—50 разрывов на одну молекулу M_w/M_n достигает значений, близких к двум. Это означает, что рассматриваемые процессы деструкции не подчиняются закону случая, а имеют иную природу.

2. Характер изменения ММР бутилкаучука одинаков для обоих рассматриваемых процессов деструкции.

3. Зависимости молекулярных характеристик от числа разрывов на молекулу инвариантны относительно концентрации раствора и интенсивности деструкции в исследованном интервале варьирования этих параметров.

Одной из причин расширения ММР могло явиться образование разветвленных структур, поскольку известно, что в ряде случаев деструкция полимеров сопровождается разветвлением и спшиванием макромолекул. В этой связи были проведены исследования разветвленности в образцах БК, подвергшихся деструкции по методике [16], основанной на сопоставлении значений характеристической вязкости, найденных экспериментально $[\eta]_{виск}$ и рассчитанных из гель-хроматограмм $[\eta]_{ГПХ}$. Из таблицы видно, что в пределах погрешности эксперимента составляющей $\pm 5\%$ значения $[\eta]_{виск}$ и $[\eta]_{ГПХ}$ совпадают. Следовательно, деструкция БК протекает без образования разветвлений и спивок.

Расширение полидисперсности нельзя объяснить и предположением о неравномерности распределения изопреновых звеньев в БК, так как контрольные опыты по озонолизу растворов 1,4-цис-полиизопрена в хлороформе показали аналогичную тенденцию изменения ММР, рост полидисперсности в начальный период с прохождением через максимум и последующее сужение ММР. Подобные результаты для 1,4-цис-полиизопрена наблюдали в работах [17, 18], причем в работе [18] отклонение характеристика деструкции от закона случая связывают с образованием застойных

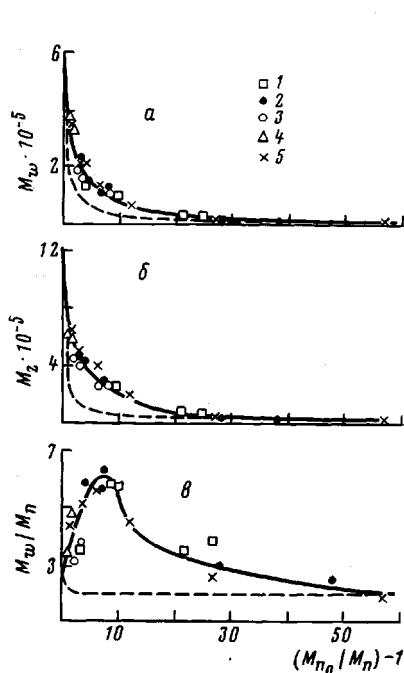


Рис. 1

Рис. 1. Зависимости M_w (а), M_z (б) и M_w/M_n (в) полимера от степени деструкции при озонолизе БК. Концентрация БК 5 (1, 2), 2 (3), 1 (4) и 0,2 вес.% (5). Концентрация озона в газовой фазе $8 \cdot 10^{-4}$ (1), $5 \cdot 10^{-4}$ (2-4) и $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л (5). Штриховые линии – изменение молекулярных характеристик при деструкции по закону случая

Рис. 2. Гель-хроматограммы озонированных образцов БК (а) и ПИБ (б). Степень деструкции БК 0 (1), 0,7 (2), 3,5 (3) и 6 (4); продолжительность деструкции ПИБ 0 (1), 8 (2), 25 (3) и 60 мин (4). Условия деструкции: концентрация ПИБ в хлорной форме 0,3 вес.%, концентрация озона в газовой фазе $4,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л

зон и локализованных центров повышенной интенсивности реакций деструкции при озонолизе вязких растворов. Однако не это, по нашему мнению, является основной причиной отклонения процессов деструкции от закона случая, поскольку и при озонолизе разбавленных растворов (0,1%) при интенсивном перемешивании мы получали результаты, аналогичные описанным выше. Тем не менее при высоких концентрациях раствора полимера в отсутствие интенсивного перемешивания локальное протекание деструкции имеет место, при этом могут получаться образцы с еще более широким и мультимодальным ММР. Это наблюдалось нами при деструкции концентрированных растворов БК в больших объемах (4–5 л в случае озонолиза), когда не достигается быстрое и равномерное распределение деструктирующего агента в реакционной массе.

Известно, что в растворе, расплаве и аморфном блоке гибкоцепные макромолекулы имеют конформацию гауссова клубка [19–22]. Если полимер и реагент находятся в разных фазах, то центральные зоны молекулярных клубков, по-видимому, будут менее доступны для деструктирующего агента. При этом увеличение объемной доли центральной «инертной» зоны в клубке с ростом его ММ закономерно обуславливает ослабевание роста вероятности его разрыва (тогда как при деструкции по закону случая эта вероятность возрастает пропорционально ММ), вследствие чего становится возможным появление максимума на зависимости M_w/M_n от $(M_{n0}/M_n - 1)$.

При катализитической деструкции протекание процесса преимущественно в периферийной зоне клубков является достаточно очевидным, поскольку катализатор $AlCl_3$ находится в твердой фазе в виде дисперсных частиц, доступных главным образом для поверхностных слоев молекулярных клубков.

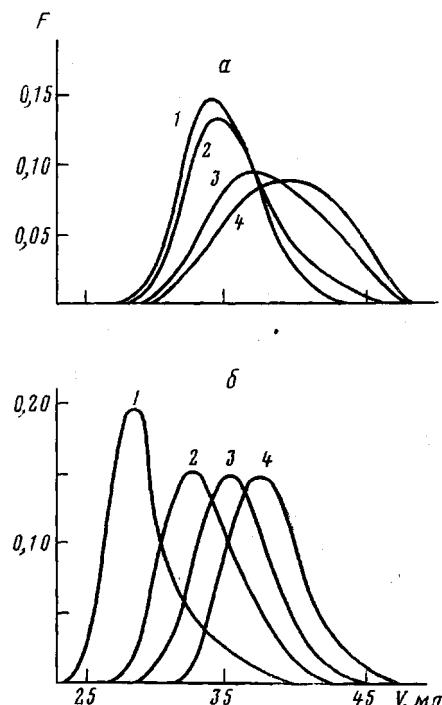


Рис. 2

При озонолизе аналогичный характер деструкции объясняется, по-видимому, очень высокой активностью озона по отношению к связям C=C (константы скорости взаимодействия O₃ с олефинами находятся в пределах 10³–10⁶ л/моль·с), вследствие чего скорость процесса лимитируется скоростью подвода реагента к месту, где происходит эта реакция [13]. Этот факт вместе с рассматриваемыми в данной работе экспериментальными результатами позволяет предположить, что реакции озона с макромолекулами БК идут в непосредственной близости от поверхности раздела газ – жидкость, причем определенное (если не решающее) место здесь может занимать гетерогенная реакция без перехода озона из газовой фазы в раствор, о возможности которой отмечалось в работе [23]. В пользу гетерогенной реакции свидетельствует и отсутствие влияния концентрации реагирующих веществ на зависимость молекулярных характеристик от степени деструкции (рис. 1).

Заметим, что если особый характер изменения ММР при озонолизе БК является результатом очень высокой активности озона и вследствие этого гетерогенного или частично гетерогенного протекания процесса, то при реакции озонолиза насыщенных полимеров, например полизобутилена (ПИБ) с константой скорости на пять–шесть порядков меньшей, чем для БК (0,02 л/моль·с [13]), подобных аномалий быть не должно. Такие реакции гомогенны, поскольку озон успевает перейти в жидкую фазу и дифундировать в глубь раствора, причем, согласно работе [23], диффузия озона сопровождается появлением градиента O₃, а, как считают авторы работы [24], эти реакции идут в кинетической области. Кроме того, известно, что реакции озонолиза предельных высокомолекулярных соединений в разбавленных растворах протекают при полном отсутствии сшивок [25]. Поэтому деструкция ПИБ должна протекать по закону случая. Из рис. 2, на котором представлены гель-хроматограммы озонированных различное время образцов ПИБ в сравнении с хроматограммами БК, видно, что для ПИБ в процессе озонолиза расширения ММР не происходит. Отсутствие калибровочной зависимости для ПИБ не позволило рассчитать ММР этих образцов, однако судя по виду хроматограмм, оно близко к наиболее вероятному.

Таким образом, можно предположить, что в рассматриваемых случаях деструкция макромолекул происходит с вероятностью, пропорциональной числу звеньев, находящихся в доступном для деструктирующего агента периферийном слое клубка. Заметим, что при этом в ходе деструкции увеличивается доля мономерных звеньев, доступных для деструктирующего агента, что должно вести к возрастанию скорости процесса. На рис. 3, показывающем зависимость числа разрывов на одну молекулу от времени деструкции, виден S-образный ход кривой: в области значений ($M_{n_0}/M_n - 1$) ~ 10 действительно отчетливо наблюдается возрастание скорости деструкции.

Исходя из изложенных предпосылок, предлагается модель деструкции, призванная проверить правильность выдвигаемых предположений о характере протекания рассматриваемых процессов. В основе этой модели лежат представления, описывающие изменение ММР при деструкции полимеров, предложенные Глином и Гоффом [26]. Метод базируется на уравнении

$$(N+t+1)f_n(t+1, x) - (N+t)f_n(t, x) = 2 \left\{ \sum_{y=x+1}^{\infty} P(t, y)Q(y, x) \right\} - P(t, x), \quad (1)$$

левая и правая части которого есть число молекул степени полимеризации x , образующихся в результате одного ($t+1$)-го разрыва в предположении, что разрывы происходят последовательно один за другим. Здесь $f_n(t, x)$ – числовая доля молекул степени полимеризации x после t разрывов; $P(t, x) = A(t)p(x)f_n(t, x)$ – вероятность разрыва молекулы длиной x после t разрывов; $p(x)$ – вероятность разрыва молекулы длиной x ; $A(t)$ – нормирующий множитель, необходимый для соблюдения тожде-

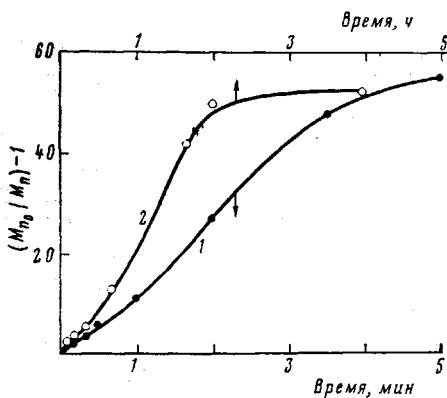


Рис. 3

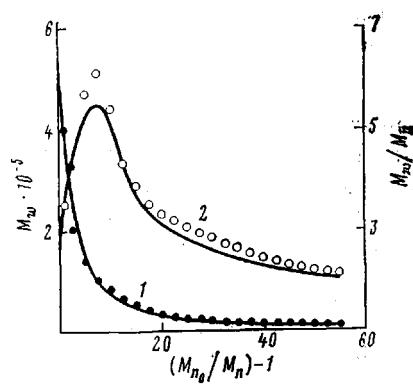


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости степени деструкции БК от времени. 1 – озонолиз, $[БК]=0,2$ вес. %, концентрация озона в газовой фазе $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 2 – катализитическая деструкция, $[БК]=4$ вес. %, $[AlCl_3]=4$ вес. %, 60° .

Рис. 4. Зависимости M_w (1) и M_w/M_n (2) от степени озонолитической деструкции БК (точки – эксперимент, кривые – расчет)

ства $\sum_{x=1}^{\infty} P(t, x)=1$; $Q(y, x)$ – вероятность образования при акте деструкции из молекулы со степенью полимеризации y фрагмента длиной x ; N – начальное число макромолекул.

Разрешив уравнение (1) относительно $f_n(t+1, x)$ и зная ММР исходного образца $f_n(0, x)$, можно, просчитывая на каждом шаге для всех x значения $f_n(t, x)$, получить молекулярные характеристики при любой заданной степени деструкции. Выбор конкретных функций вероятности $Q(y, x)$ и $p(x)$ определяется особенностями реального процесса.

Полагая равновероятным при акте деструкции отрыв от молекулы сегмента любой длины, получим

$$Q(y, x)=1/(y-1)$$

Для построения функции $p(x)$ будем предполагать, что молекулярный клубок имеет форму шара и реакции деструкции протекают во внешнем шаровом слое, толщина которого не зависит от ММ.

Исходя из формулы Флори

$$[\eta]=\Phi(\bar{R}^2)^{1/2}/M,$$

определен средний гидродинамический объем молекулярного клубка

$$V=\frac{4}{3}\frac{\pi}{\Phi}[\eta]M=\frac{4}{3}\frac{\pi}{\Phi}K_e M^{\alpha+1}=C_e M^{\alpha+1} \quad (2)$$

В общем случае выражение (2) можно записать как $V=CM^{\alpha+1}$, где C – постоянная, α – константа Марка – Хаувинка. Пусть M_1 – наибольшая ММ клубка, целиком доступного для деструктирующего агента. Тогда

средний радиус клубка $\sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}CM_1^{\alpha+1}}$ есть толщина внешнего слоя, в котором идут реакции деструкции. Очевидно, что деструкция молекул с $M \leq M_1$ будет протекать по закону случая.

Объем реакционноспособной части клубка с $M > M_1$

$$\begin{aligned} V_p = CM^{\alpha+1} - \frac{4}{3}\pi\left(\sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}CM^{\alpha+1}} - \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}CM_1^{\alpha+1}}\right)^3 = \\ = C[M^{\alpha+1} - (M^{\frac{\alpha+1}{3}} - M_1^{\frac{\alpha+1}{3}})^3] \end{aligned} \quad (3)$$

Вероятность разрыва макромолекулы будет пропорциональна числу мономерных звеньев в слое V_p , которое зависит от плотности их расположения

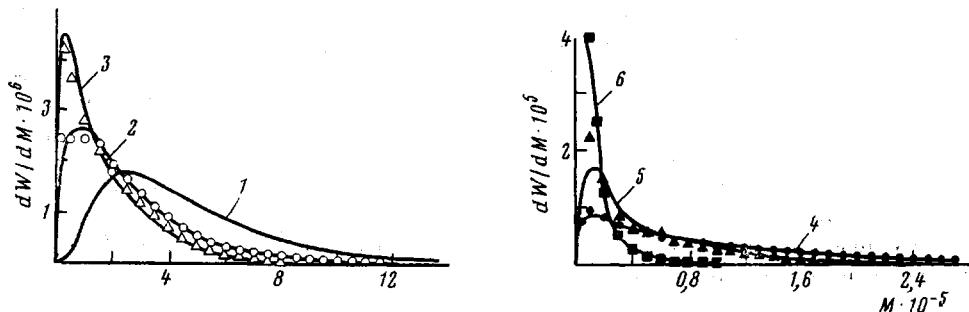


Рис. 5. Кривые MMP образцов БК с различной степенью озонолитической деструкции: 1 – 0, 2 – 2,6, 3 – 5, 4 – 8,7, 5 – 19,2, 6 – 72. Точки – эксперимент, кривые – расчет

жения в клубке. Последняя, как известно, имеет гауссово распределение относительно центра инерции клубка [19]. При этом в поверхностном слое клубка радиуса $(\bar{R}^2)^{1/2}$ плотность звеньев $\rho_R = C_1(\bar{R}^2)^{-1/2} = C_2 M^{-(1+\alpha)}$. Средняя плотность звеньев в клубке $\bar{\rho}$ определяется как

$$\bar{\rho} = \frac{M}{V} = CM^{-\alpha}$$

Для макромолекул с достаточно большой ММ ($M > M_1$) плотность звеньев в периферийном реакционноспособном слое ρ_p выше, чем $\rho_R \sim M^{-(1+\alpha)}$ и меньше, чем $\bar{\rho} \sim M^{-\alpha}$. Поэтому для данной модели в достаточной степени корректно положить $\rho_p = C_3 M^{-s}$, где $\alpha < s < (1+\alpha)$. Тогда с учетом соотношения (3) число мономерных звеньев U в реакционноспособном шаровом слое определится следующим образом:

$$U = \rho_p V_p = C_3 M^{-s} C \left[M^{\alpha+1} - \left(M^{\frac{\alpha+1}{3}} - M_1^{\frac{\alpha+1}{3}} \right)^3 \right] / m_0 = \\ = C_4 M^{-s} \left[M^{\alpha+1} - \left(M^{\frac{\alpha+1}{3}} - M_1^{\frac{\alpha+1}{3}} \right)^3 \right],$$

где m_0 – ММ мономерного звена; C_4 , так же как и C_1 , C_2 и C_3 – постоянные, не зависящие от ММ. Постоянная C_4 вносится в нормирующий множитель $A(t)$ при вычислении $P(t, x)$, и для модельных расчетов необходимо априорно знать значения двух параметров – M_1 и s .

Расчеты осуществляли на ЭВМ ЕС-1033 по специально разработанной программе. В целях экономии машинного времени вычисления проводили с шагом по степени полимеризации $\Delta x = 35$. Начальное число макромолекул N принимали равным 25. Выбор значений N и Δx предопределялся [26]. Расчеты на ЭВМ показали, что увеличение N либо уменьшение Δx не приводят к заметному изменению MMP. Исходными данными для программы служили числовая функция начального распределения по степеням полимеризации $f_n(0, x)$, а также N , Δx , M_1 , s , α . Идентификацию параметров M_1 и s проводили путем сопоставления реальных MMP образцов равной степени деструкции и модельных MMP, рассчитанных для ряда значений M_1 и s . В случае озонолитической деструкции близкие к реальным получаются результаты для $M_1 = 25\ 000 \pm 5000$, $s = 1 \pm 0,1$.

Рис. 4 указывает на удовлетворительное совпадение экспериментальных (усредненные данные рис. 1) и рассчитанных из модели зависимостей M_w и M_w/M_n от степени деструкции. Для доказательства инвариантности модели относительно исходного MMP образца было проведено экспериментальное и модельное исследование деструкции узкой фракции БК с исходными молекулярными характеристиками, существенно отличными от рассмотренных выше: $M_n = 307\ 000$, $M_w = 467\ 000$, $M_z = 649\ 000$, $M_w/M_n = 1,52$. На рис. 5 представлены экспериментальные и рассчитанные кривые MMP.

Учитывая удовлетворительное совпадение экспериментальных и расчетных данных, можно говорить о корректности предложенной модели

и утверждать о преимущественном протекании рассмотренных реакций деструкции БК в периферийной зоне молекулярных клубков.

На основании изложенного выше можно ожидать экстремального изменения ММР и в других гетерогенных реакциях деструкции. Более того, в периферийной зоне молекулярных клубков, по-видимому, проходят и многие другие гетерогенные реакции, не сопровождающиеся деструкцией, в результате чего распределение прореагировавших звеньев по молекулярным цепям может отличаться от статистического.

Авторы выражают глубокую благодарность В. П. Будтову и С. Я. Френкелю за полезную дискуссию и ценные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 7, с. 1496.
2. Берлин А. А., Хакимджанова М. А., Кармилова Л. В., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 7, с. 1475.
3. Schnabel W., Sotobayashi H. Polymer J., 1976, v. 8, N 5, p. 423.
4. Carlyle S. H. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1974, v. 12, N 9, p. 1849.
5. Porter R. S., Cantow M. J., Johnson J. F. J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 11, N 3, p. 335.
6. Shaw M. T., Rodriguez F. J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 11, N 6, p. 991.
7. Smith W. B., Temple H. W. J. Phys. Chem., 1968, v. 72, N 13, p. 4613.
8. Glynn P. A., Hoff B. M. J. Macromolec. Sci., 1973, v. A7, N 8, p. 5313.
9. Jones E. B., Marvel C. S. J. Polymer Sci. A, 1964, v. 2, N 12, p. 1695.
10. Береснев В. В., Зарипов И. Н., Кирпичников П. А., Цыганова О. И. Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров. Казань: Химико-технол. ин-т, 1972, вып. 1—2, с. 135.
11. Olechowski J. R. Пат. 371434 (США).—Опубл. в Б. И. Изобретения за рубежом, 1973, т. 19, № 2.
12. Пат. 2182397 (Франция).—Опубл. в Б. И. Изобретения за рубежом, 1974, т. 19, № 1.
13. Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974. 324 с.
14. Ojano A. C. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1973, N 43, p. 299.
15. Домарева Н. М., Леонова Т. А., Будтов В. П., Яцышина Т. Н. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 9, с. 723.
16. Карп М. Г., Вольфсон С. И., Гизатуллина З. Х. Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров. Казань: Химико-технол. ин-т, 1978, вып. 7, с. 12.
17. Одилков В. Н., Игнатюк В. К., Толстиков Г. А., Монаков Ю. Б., Берг А. А., Шакирова А. М., Рафикова С. Р., Берлин А. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, № 7, с. 1552.
18. Гордиенко В. И., Валуев В. И., Шляхтер Р. А., Петров Г. Н. Каучук и резина, 1978, № 2, с. 5.
19. Kuhn W. Kolloid-Z., 1934, v. 68, N 1, p. 2; 1936, v. 76, N 3, p. 258; 1939, v. 87, N 1, p. 3.
20. Cotton J. P., Decker D. Macromolecules, 1974, v. 7, N 6, p. 863.
21. Hayashi H., Hamada F., Nakajima A. Macromolecules, 1974, v. 7, N 6, p. 959.
22. Сарыбаш А. А., Бирштейн Т. М., Скворцов А. М. Докл. АН СССР, 1976, т. 229, № 6, с. 1404.
23. Комиссаров В. Д., Герчиков А. Я. Кинетика и катализ, 1974, т. 15, № 4, с. 916.
24. Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Кинетика и катализ, 1975, т. 16, № 6, с. 624.
25. Rasumovskii S. D., Kefeli A. A., Zaikov G. E. Europ. Polymer J., 1974, v. 7, N 3, p. 275.
26. Glynn P. A., Hoff B. M., Reilly P. M. J. Macromolec. Sci. A, 1972, v. 6, N 8, p. 1653.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
3.II.1983

ON FEATURES OF THE CHANGE OF MMD OF BUTYL RUBBER DURING DEGRADATION OF ITS SOLUTIONS

Vol'fson S. I., Karp M. G., Zaripov I. N., Yekimova A. M.,
Kirptchnikov P. A.

Summary

The change of MMD of butyl rubber during ozonolytic and catalytic degradation of its solutions has been studied. The degradation processes are not stochastic ones and are accompanied by the extremal change of MMD. The model is proposed assuming the presumable proceeding of rupture reactions in periphery zones of molecular coils and permitting to predict quantitatively the change of molecular characteristics of the polymer during degradation.