

16. Bohrer M. P., Patterson C. D., Carroll P. J. *Macromolecules*, 1984, v. 17, № 6, p. 1170.
17. Colton C. K., Satterfield C. N., Lai C. J. *Amer. Inst. Chem. Engng J.*, 1975, v. 21, № 2, p. 289.
18. Baker R. W., Strathman H. J. *Appl. Polymer Sci.*, 1970, v. 14, № 5, p. 1197.
19. Nguen Q. T., Neel J. J. *Membr. Sci.*, 1983, v. 14, № 2, p. 111.
20. Kishihara S., Kamao K., Fujii S., Komoto M. *Membrane*, 1983, v. 8, № 6, p. 365.
21. Takserman-Krozer R. *Bull. Acad. polon. sci. Ser. sci. math., astr., phys.*, 1964, v. 12, № 9, p. 561.
22. Narendranathan T. J., Dunnill P. *Biotechnol. Bioeng.*, 1982, v. 24, № 9, p. 2103.
23. Нестерова О. М. Тез. докл. III Всесоюз. конференции по мембранным методам разделения смесей. Владимир, 1981, т. 1, с. 181.
24. Nuclepore Filtration Products for the Laboratory. Cat. Lab. 50, p. 64.
25. Дыгтерский Ю. И. Обратный осмос и ультрафильтрация. М. Химия, 1978, с. 94.
26. Сударева Н. Н., Мальцев В. Г., Хребтукова И. А., Беленький Б. Г. Тез. докл. Всесоюз. научно-техн. семинара «Теория и оборудование для селективного разделения жидких сред с использованием полупроницаемых мембран». Краснодар, 1983, с. 12.
27. Бектурев Е. А., Хазмаумина Р. Э. Изв. АН Каз. ССР. Сер. хим., 1976, № 5, с. 30.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
22.VII.1985

### STUDY OF THE PRESSURE EFFECT ON ULTRAFILTRATION OF POLYVINYLPYRROLIDONE

Sudareva N. N., Nesterov V. V., Mal'tsev V. G.,  
Boimirzaev A. S., Belen'kii B. G.

#### Summary

The possibilities of fractionation of polymolecular polymers with the aid of membrane ultrafiltration with programmed pressure have been studied for polyvinylpyrrolidone. The ultrafiltration is shown to be an effective method of fractionation of samples having  $\bar{M}_w/\bar{M}_n > 3$ . The fractionation of the samples having  $\bar{M}_w/\bar{M}_n < 2$  requires the accurate choice of the experimental conditions. The extremal character of the pressure effect on the fractionating capacity of membranes is shown.

УДК 541.64:542.943

### ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРЕМЕННО-ТОКОВОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЕРЕНОСА МЕТАЛЛОВ В ИЗОПРЕНОВОМ КАУЧУКЕ, ОКИСЛИЕМОМ НА СПЛАВАХ

Елисеева И. М., Свириденко В. Г., Лин Д. Г.

Метод переменно-токовой вольтамперометрии применен для исследования процесса переноса металлов в изопреновом каучуке, окисляемом на сплавах (латунь, ковар). Установлено, что при контактном окислении в объеме каучука происходит одновременное накопление катализически активных компонентов сплава.

Вольтамперометрический метод позволяет из одной навески определять большое число металлов с чувствительностью, достаточной для большинства случаев [1-3]. Ранее было установлено [4-6], что контактное окисление некоторых полимеров, в том числе каучуков, на катализически активных металлах сопровождается растворением металла и переносом его в объеме полимера. В настоящей работе предпринята попытка обнаружить металл подложки в объеме полизопренового каучука после его контактного окисления на сплавах металлов. Этот вопрос представляет интерес для технологии получения покрытий и клеевых соединений на основе полизопренового каучука, так как растворение каучуком компонентов сплава должно приводить к изменению свойств подложки, в частности адгезионных.

Цель настоящей работы – исследование методом переменно-токовой вольтамперометрии процесса переноса компонентов латуни (меди, цинка) и ковара (cobальт, никель, железо) в объеме полизопренового каучука, окисляемого в контакте со сплавами.

В экспериментах использовали технический полизопреновый каучук (СКИ-3), из которого методом высаждения из 5%-ного раствора в бензоле получали пленки толщиной 50 мкм. Исследовали окисление ненаполненных пленок каучука на под-

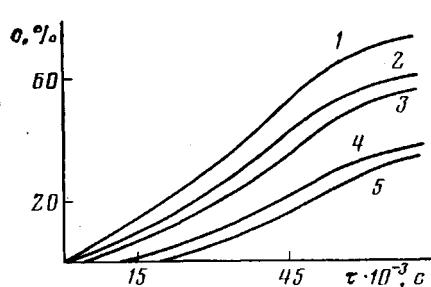


Рис. 1

Рис. 1. Изменение содержания с нерастворимой фракцией в пленках полизопренового каучука в зависимости от продолжительности их окисления при 383 К на подложках из меди (1), латуни (2), цинка (3), стали (4) и алюминия (5)

Рис. 2. Изменение содержания с меди (1, 2), цинка (3, 4) и железа (5) в пленках полизопренового каучука в зависимости от продолжительности их окисления при 383 К на подложках из меди (1), латуни (2, 4), цинка (3) и стали (5)

ложках из латуни (Л63, ГОСТ 2208-75) и ковара (29НК, ГОСТ 10994-74), а также однокомпонентных металлов. Пленку каучука, отделенную после окисления от подложки, озоляли в муфельной печи, и зольный остаток анализировали на содержание металлов полярографическим методом.

Определение микроколичеств металлов проводили без их разделения и концентрирования [3]. Измерения проводили на отечественном полярографе ППГ-1 в трапециoidalном режиме с ртутным капающим электродом с периодом капания 3,2 с, анодом служила донная ртуть. Медь и цинк в пленках каучука, окисленного на латуни, определяли на 0,1 м. аммонийно-аммиачном фоне для меди при pH ~4, для цинка при pH ~8,5. На полярограмме рабочих растворов получали четко выраженные пики при -0,35 В (для меди) и при -1,2 В (для цинка).

Для определения компонентов ковара в зольном остатке пленок каучука в качестве фонового электролита использовали 0,1 м. раствор соляной кислоты с оксалатом аммония (для определения железа) и 0,1 м. хлоридно-аммиачный раствор (для определения кобальта и никеля). Потенциал восстановления для железа - 1,2 В, никеля - 0,85 В и кобальта - 1,4 В. Количественное определение исследуемых металлов проводили методом калибровочных кривых и методом стандартных добавок.

Параллельно определяли содержание металлов на атомно-абсорбционном спектрофотометре С-302.

Результаты, полученные полярографическим и атомно-абсорбционным методами, совпадали, стандартное отклонение не превышало 0,20 (для  $n=6$ ).

Растворение металлов оценивали также визуально по уменьшению диаметра сферической частицы металла, находящейся в объеме окисляющегося каучука. Размер частиц измеряли при комнатной температуре, прерывая процесс окисления каучука. Использовали микроскоп «Фертиаль», снабженный окулярным микрометром с ценой деления 0,2 мкм.

Процесс окисления полизопренового каучука на металлической подложке сопровождается деструкцией и структурированием его макромолекул.

Деструкция макромолекул проявляется в уменьшении удельной вязкости раствора каучука на стадии индукционного периода окисления. Скорость деструкции пленок зависит от природы подложки. Так, например, пленки полизопренового каучука на медной подложке деструктируют быстрее, чем на алюминиевой. Ниже представлено изменение удельной вязкости  $\eta$  раствора полизопренового каучука в зависимости от продолжительности окисления  $\tau$  пленки каучука на подложке из меди (в числителе) и алюминия (в знаменателе) при 383 К.

$\tau \cdot 10^{-3}, \text{ с}$	0	0,60	1,20	1,80	2,40
$\eta$	1	0,74	0,28	0,04	0,04
	1	0,88	0,48	0,18	0,10

Окислительное структурирование макромолекул каучука, характеризуемое величиной нерастворимой фракции, фиксируется на более поздней стадии окислительного процесса. На кинетических зависимостях по накоплению нерастворимой фракции в пленках полизопренового каучука, окисляемых на различных подложках, участок быстрого нарастания нерастворимой фракции сменяется участком относительно медленного ее увеличения (рис. 1). По-видимому, чем выше каталитическая активность подложки к окислению каучука, тем с более высокой скоростью идет структурирование его макромолекул и более высокие значения нерастворимой фракции достигаются. Каталитическая активность металлических подложек к структурированию каучука убывает в ряду медь > латунь > цинк > железо > алюминий. Латунная подложка по активности к окислительному структурированию каучука занимает промежуточное положение между медной и цинковой (рис. 1, кривые 1-3).

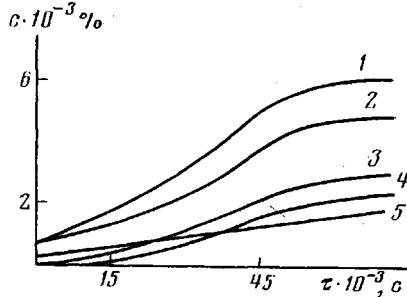


Рис. 2

**Изменение содержания с металлов в пленках полизопренового каучука  
в зависимости от продолжительности их окисления на коваре при 383 К**

$\tau \cdot 10^{-3}$	с·10 <sup>4</sup> , %			$\tau \cdot 10^{-3}$	с·10 <sup>4</sup> , %			$\tau \cdot 10^{-3}$	с·10 <sup>4</sup> , %		
	Fe	Co	Ni		Fe	Co	Ni		Fe	Co	Ni
0	—	2	—	10,8	1	10	5	32,4	8	24	17
3,6	—	5	2	21,6	3	18	11	43,2	1,2	24	20

При окислении полизопренового каучука в контакте с катализически активными металлами происходит растворение подложки и перенос металла в объеме пленки (рис. 2). Результаты полярографического анализа подтверждаются визуальными наблюдениями за изменением размеров частиц металла. Так, частицы меди, находящиеся в окисляющем каучуке, растворяются быстрее, чем частицы цинка. Изменение диаметра  $d/d_0$  частиц меди (в числителе) и цинка (в знаменателе), находящихся в пленке полизопренового каучука, в зависимости от продолжительности ее окисления при 383 К представлено ниже.

$\tau \cdot 10^{-3}$ , с	0	10,80	21,60	32,40	43,20	50,0
$d/d_0$	1	0,90	0,80	0,74	0,64	0,58
	1	0,96	0,90	0,84	0,80	0,78

По данным полярографического анализа при окислении пленок полизопренового каучука на подложках из этих металлов, медь накапливается быстрее (рис. 2).

При окислении полизопренового каучука на латуни растворяются оба компонента сплава — цинк и медь (рис. 2, кривые 2, 4), причем скорости растворения компонентов сплава ниже, чем скорости растворения этих же металлов при окислении каучука на однокомпонентных подложках. В пленках полизопренового каучука, окисленных на коваре, растворяются все три компонента сплава: кобальт, никель и железо (таблица). Повышение температуры окисления приводит к увеличению скоростей деструкции и фиксируемого в последующем окислительного структурирования макромолекул каучука, при этом относительная катализическая активность подложек сохраняется. Одновременно с ростом скоростей деструкции и структурирования увеличивается скорость накопления в объеме каучука катализически активных металлов.

Возможно, что как и при контактном окислении ПЭ [4, 5], процесс переноса металла в каучуке связан с диффузией низкомолекулярных карбоксилатов, образующихся в контактной зоне в результате взаимодействия низкомолекулярных жирных кислот (продуктов окисления каучука) с металлической подложкой.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пац Р. Г., Васильева Л. Н. Методы анализа с использованием полярографии переменного тока. М.: Металлургия, 1967, с. 27.
2. Лапицкая С. К., Свириденко В. Г. Журн. анализ. химии, 1982, т. 37, № 11, с. 2007.
3. Свириденко В. Г., Лин Д. Г., Лапицкая С. К. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1983, т. 26, № 10, с. 1178.
4. Белый В. А., Егоренков Н. И., Плескачевский Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1970, т. 12, № 9, с. 643.
5. Белый В. А., Егоренков Н. И., Лин Д. Г. Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, № 10, с. 787.
6. Елисеева И. М., Егоренков Н. И., Лин Д. Г. Изв. АН БССР. Сер. хим. наук, 1984, № 6, с. 110.

Гомельский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
26.VIII.1985

#### APPLICATION OF ALTERNATING-CURRENT VOLTAMMETRY TO STUDY THE METALS TRANSFER IN ISOPRENE RUBBER OXIDIZED ON ALLOYS

Yeliseeva I. M., Sviridenko V. G., Lin D. G.

#### S u m m a r y

The alternating-current voltammetry method is applied to study the metals transfer in isoprene rubber oxidized on alloys (brass and Kovar). The contact oxidation is accompanied by simultaneous accumulation of catalytically active alloy components in the rubber.