

低溫丁苯橡膠的分子量分佈

程鋒時 賀智端 武義森*

(中國科學院應用化學研究所)

由於性能上的優點,生產量最大的丁苯橡膠,近年來已逐漸趨向於使用低溫聚合產物。高聚物的性質與高分子的分子量、分子量分佈以及化學結構有着密切關係,高溫聚合的丁苯橡膠分子量分佈測定的結果,從粘度數據推斷,約有 25% 的丁苯橡膠分子有顯著的支化或交聯^[1]。本工作對一個低轉化率(16%,試樣 III)和一個較高轉化率(66%,試樣 I)的低溫(5°)乳液聚合的丁苯橡膠,用分級沉澱和粘度法測定了它們的分子量分佈。

分級時用苯作溶劑,甲醇作沉澱劑在 25° 時進行重沉澱分級,詳細分級手續和高溫丁苯橡膠的分級^[1]相同。所得級份均在真空烘箱(<50°)中乾燥至恆重。各級份都以苯作溶劑,在 25±0.01° 時用稀釋式粘度計測量粘度,方法同前^[1]。流過時間均經動能改正,起始溶液的濃度由吸取定量溶液蒸發乾燥至恆重來測定,單位是克/厘米³。分級和粘度數據列在表 1 和表 2 中。各級份的分子量按低溫丁苯橡膠甲苯溶液的 $[\eta]-M$ 關係式^[2]

$$[\eta] = 2.95 \times 10^{-2} M^{0.75} \quad (1)$$

計算,所得結果也列在表 1 和表 2。未分級試樣苯和甲苯溶液的 $[\eta]$ 值很相近,以及根據高溫丁苯橡膠(級份及未分級)試樣在苯和甲苯溶液裏的 $[\eta]$ 值相一致的事實,將式(1)用於苯溶液是合適的。

表 1 試樣 III (轉化率 16%) 的分級和粘度數據

級份	W_i	$[\eta]$	k'	β	$k'+\beta$	$\bar{M}_\eta \times 10^{-4}$
1	0.074	355	0.37	0.14	0.51	27.5
2	0.203	207	0.39	0.13	0.52	13.6
3	0.159	150	0.38	0.13	0.51	8.8
4	0.206	117	0.36	0.14	0.50	6.3
5	0.091	84	0.34	0.16	0.50	4.0
6	0.132	62	0.33	0.16	0.49	2.7
7	0.135	25	0.40	0.10	0.50	0.8
未分級	—	139	0.39	0.12	0.51	7.9

表 2 試樣 I (轉化率 66%) 的分級和粘度數據

級份	W_i	$[\eta]$	k'	β	$k'+\beta$	$\bar{M}_\eta \times 10^{-4}$
1	0.206	850	0.49	0.06	0.55	88.3
2	0.323	577	0.40	0.12	0.52	52.7
3	0.056	353	0.33	0.16	0.49	27.4
4	0.293	226	0.35	0.15	0.50	15.1
5	0.122	86	0.32	0.18	0.50	4.2
未分級	—	475	0.36	0.15	0.51	40.6

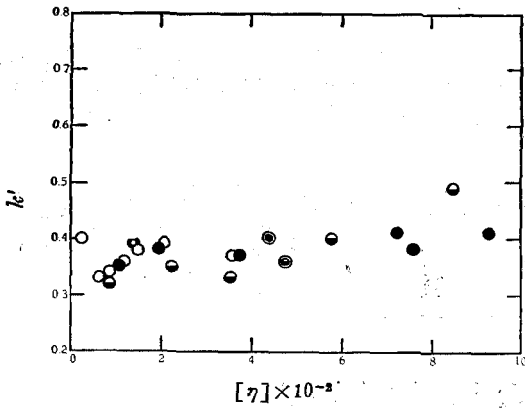
k' 值的異常增大,常用來檢察支化高分子的存在^[3], 高溫聚合的丁苯橡膠 $[\eta] > 300$ 的級份,顯示有顯著的支化或交聯^[1]。本工作得到的低溫丁苯橡膠苯溶液的粘度數據,和甲苯溶液的數據^[2]相近, k' 值變化的幅度很小,可以看作是常數(圖 1)。由加聚反應歷程的理論,說明聚合溫度愈低,支化的可能性愈小,因此可以認為,試樣中高分子的支化是可以忽略的。

從分級所得分子量分佈的累積重量分數按

$$I(M_i) = \sum W_{j, j < i} + \frac{W_i}{2} \quad (2)$$

計算。最近,董履和^[4]提出了一個含有兩個參數的分佈函數

* 東北人民大學化學系 1957 年應屆畢業生。

圖 1 低溫丁苯橡膠 $[\eta]$ 與 $[\eta]$ 的關係

○● 試樣 III 及 I, 苯溶液;
● 試樣 I, 甲苯溶液^[2];
雙圈為未分級試樣。

積分分佈曲線與實驗點相當符合。

表 3 a 和 b 的數值

試 樣	轉化率	a	b
試 樣 III	16%	3.486×10^{-6}	1.10
試 樣 I	66%	1.668×10^{-7}	1.20

低溫丁苯橡膠的分子量分佈, 在文獻裏還沒有完整的分級數據。由圖 3 的分佈曲線可以看出, 低轉化率試樣的分子量分佈較狹, 在 $M = 4 \times 10^4$ 處顯現一個高峯, 高轉化率試樣的分子分佈則很寬廣, 大部分子相當均勻地分佈在 $M = 10^5$ 以上。

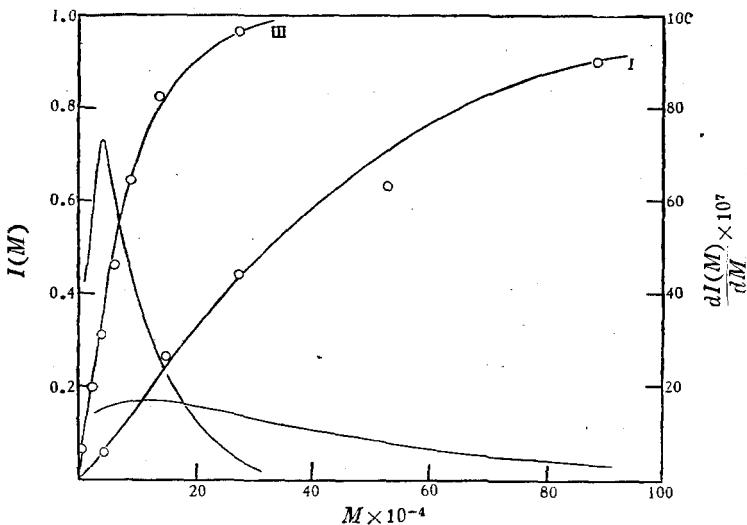


圖 3 低溫丁苯橡膠的分子量分佈

圈為實驗點, 綫為由式(3)、(4)計算而得

$$I(M) = 1 - e^{-aM^b}, \quad (3)$$

a 和 b 是兩個可以調節的參數。 $I(M)$ 對 M 微分, 得到微分分佈函數

$$dI(M)/dM = abe^{-aM^b} M^{b-1}. \quad (4)$$

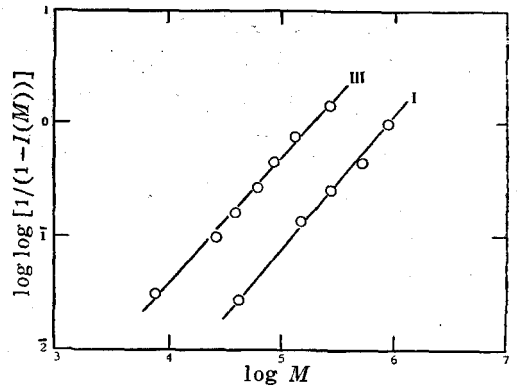
從式(3)可知, $\log \log \frac{1}{1 - I(M)}$ 對 $\log M$ 作圖

應為一直綫, 斜率為 b , 截矩為 $\log(a \log e)$ 。得到 a 和 b 的數值, 分佈函數和曲綫即可從式

(4) 計算。本工作的分級數據, $\log \log \frac{1}{1 - I(M)}$

對 $\log M$ 的圖如圖 2, 綫性相當好, 得到的 a 和 b 的數值列於表 3。由 a 和 b 的值按式(3)及

(4) 計算所得的累積和微分分佈曲綫如圖 3, 累

圖 2 低溫丁苯橡膠的 $\log \log \frac{1}{1 - I(M)}$ — $\log M$ 圖

參 考 文 獻

- [1] 錢人元、賀智端、程鎔時,化學學報, **21**, 357 (1955).
- [2] 程鎔時、阮梅娜、錢人元,即將在化學學報發表.
- [3] 程鎔時、錢人元,高分子通訊, **1**, 124 (1957).
- [4] 董履和, J. Polymer Sci., **20**, 495 (1956).