

丁吡橡胶的特性粘数分子量关系

程 餘 时 戴 裕 昆 阮 梅 娜

丁吡橡胶(丁二烯—2-甲基5-乙炔基吡啶共聚物)是最近发展起来的合成橡胶的一个新品种^[1], 它的特性粘数分子量关系, 文献中尚无报道。作者等用丁二烯与2-甲基5-乙炔基吡啶(聚合配料比是75:25)在5°进行乳液共聚所得试样^[2], 经丙酮提取后, 在甲苯溶液中以甲醇作沉淀剂連續进行了三次沉淀分級, 选取其中六个級份溶于甲苯, 在25.0°作渗透压和粘度測量, 实验方法同前^[3-5]。渗透压数据用 $(\pi/C)^{1/2}$ 对C作图法^[4,5]处理, 如图1, 这样得到的分子量和第二維利系数值列于表1; 粘度数据仍按通用的处理方法, 得到的結果也列在表1。

表 1 丁吡橡胶各級份的渗透压和粘度数据

(25.0°C, 甲苯溶液, 浓度单位: 克/毫升)

級 分	分級標記	$\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$	$A_2 \cdot 10^3$	$[\eta]$	k'	β
3	$\Delta \frac{3}{2} P \frac{1}{2} \frac{2}{3}$	57.5	0.77	498	0.47	0.07
4	$\Delta \frac{4}{3} P \frac{1}{2} \frac{2}{3}$	51.6	0.74	459	0.30	0.18
5	$\Delta \frac{5}{6} P \frac{1}{2} \frac{2}{3}$	28.1	0.95	299	0.41	0.11
6	$\Delta \frac{6}{4} P \frac{1}{2} \frac{2}{3}$	25.8	1.02	261	0.47	0.08
7	$\Delta \frac{7}{8} P \frac{1}{2} \frac{1}{3}$	14.7	1.27	177	0.39	0.12
8	$\Delta \frac{8}{9} P \frac{1}{2} \frac{2}{3}$	7.6	1.34	114	0.45	0.08

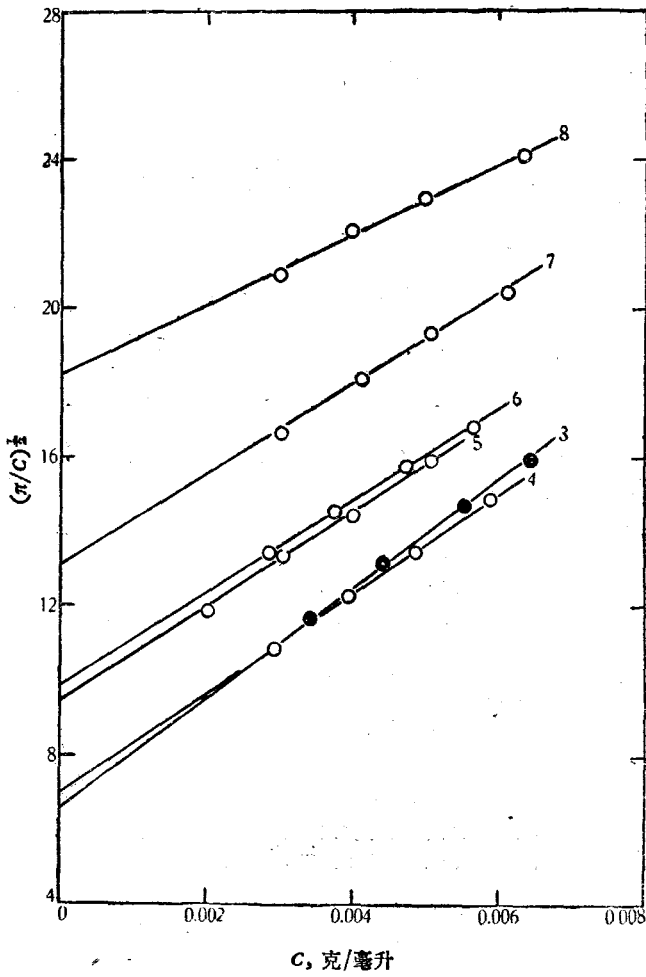


图 1 丁吡橡胶各級份甲苯溶液的 $(\pi/c)^{1/2}-c$ 图, 25°

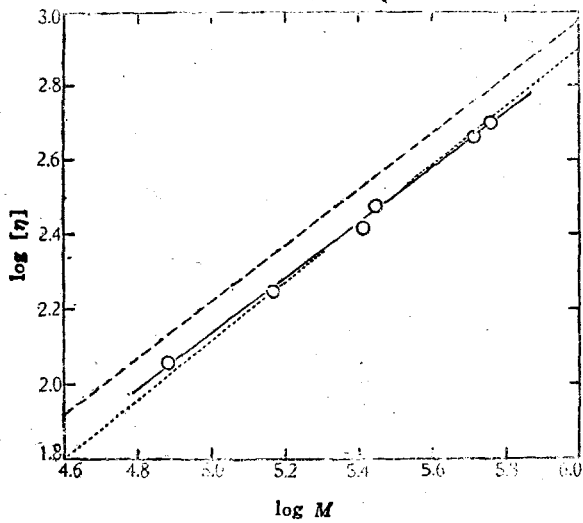


图 2 丁吡橡胶和丁苯橡胶的 $\log [\eta]-\log M$ 图

—○— 丁吡橡胶, 本工作; 高温丁苯橡胶^[4]; ---- 低温丁苯橡胶^[4].

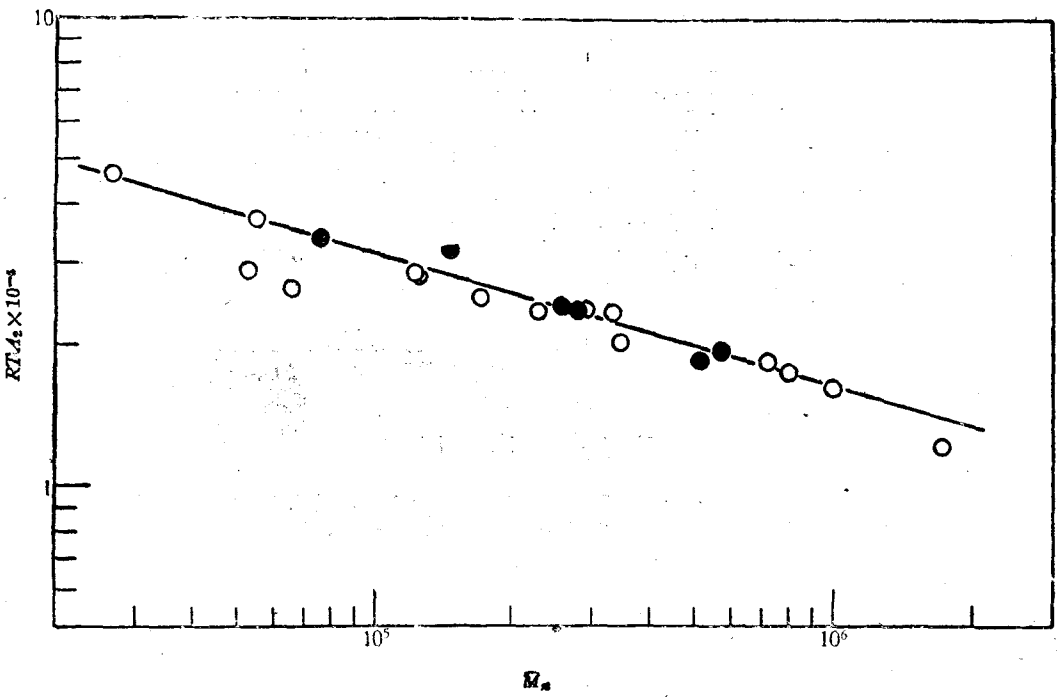


图 3 丁吡橡胶和丁苯橡胶第二维利系数的分子量依赖性, 甲苯溶液, 25°
● 丁吡橡胶, 本工作; ○ 丁苯橡胶^[4,5].

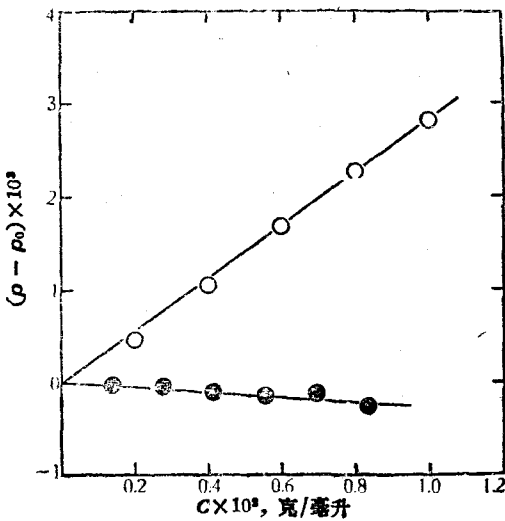


图 4 丁吡橡胶和丁苯橡胶甲苯溶液密度的浓度依赖性, 25°
● 丁吡橡胶; ○ 丁苯橡胶。

各級份特性粘数和分子量的对数图如图 2 所示,从图上的直綫得到

$$[\eta] = 2.72 \times 10^{-2} M^{0.74} (\text{毫升/克, 甲苯溶液, } 25^\circ).$$

比較丁吡橡胶和丁苯橡胶在甲苯溶液里的溶液性質,饒有兴趣。从图 2 可以看出,丁吡橡胶的特性粘数分子量关系,与高温丁苯橡胶的特性粘数分子量关系^[4]几乎完全重合,可見吡啶核的极性对分子鏈的远程結構並沒有显著的影响。另一方面,丁吡橡胶分子与高温和低温聚合的丁苯橡胶分子在甲苯溶液中的第二維利系数分子量关系完全相符,如图 3,服从的同一

$$RTA_2 = 7.41 \times 10^5 \bar{M}_n^{-3.275} \quad [5]$$

依賴关系,也指示吡啶核与苯核对高分子鏈段間和鏈段与甲苯溶剂分子間的远程相互作用沒有显著差別。但是,溶液密度的浓度依賴性却有很大的不同,如图 4。丁苯橡胶甲苯溶液的 $d\rho/dc = 0.28_1$,而丁吡橡胶甲苯溶液的 $d\rho/dc = -0.02_8$,显示丁吡橡胶与甲苯混合时产生体积膨胀。

参 考 文 献

- [1] 参閱 В. Л. Цайлингольд и др., Каучук и Резина, **1958**, (9) 1; **1959**, (3) 6; W. B. Reynolds et al., Rubber chem. Tech., **30**, 338, 351 (1957); H. E. Railsback and C. C. Biard, Ind. Eng. Chem., **49**, 1043 (1957).
- [2] 該試样經紫外吸收光譜的分析, 2-甲基 5-乙炔基吡啶的含量是 26.36%。
- [3] 錢人元, 賀智端, 程鎔时, 化学学报, **21**, 357 (1955).
- [4] 錢人元, 秦汶, 程鎔时, 化学学报, **22**, 249 (1956); Колл. Ж. **19**, 515 (1957).
- [5] 程鎔时, 阮梅娜, 錢人元, 化学学报, **24**, 217 (1958).