

С. И. Зурабян, Н. Г. Карапетян и А. Н. Любимова

## О фракционном составе синтетического каучука „наирит“

Сообщение I. Влияние механической пластикации

Известно, что высокомолекулярные полимеры в отношении молекулярных весов не гомогенны. Гетерогенность полимеров и распределение вещества по молекулярным весам связаны не только с природой мономера, но и со способом полимеризации, с технологией производства. Знание закономерностей и факторов, влияющих на распределение вещества по молекулярным весам высокомолекулярных соединений, в частности каучуков, весьма важно, т. к. этим распределением определяются основные физико-механические свойства полимеров. Целесообразным изменением этого распределения можно менять свойства полимеров в желаемом направлении.

Имеется ряд методов для выявления этого распределения. Однако в настоящее время наиболее стандартным и часто применяемым методом является метод фракционного (дробного) осаждения из разбавленных растворов с последующим определением молекулярных весов по каждой фракции в отдельности. По данным фракционирования составляют соответствующие интегральные и дифференциальные кривые распределения, вычисляют средние молекулярные веса и определяют соответствующие коэффициенты, которые характеризуют данное вещество по его фракционно-молекулярному составу.

Величина среднего молекулярного веса в каждой фракции, определяемая любым методом, будет находиться в некотором прочежутке значений между  $M$  и  $M + \Delta M$  и будет зависеть от методов определения молекулярного веса. При этом чем уже фракция, т. е. чем меньше промежуток  $\Delta M$ , тем более гомогенна сама фракция и тем менее отличаются друг от друга молекулярные веса, определяемые разными методами. Поэтому при исследовании молекулярных распределений, как правило, следует стремиться к тому, чтобы каждая выделяемая фракция была по возможности узкой. При соблюдении этого условия наиболее удобным и поэтому наиболее часто применяемым методом определения молекулярных весов высокомолекулярных полимеров является метод вискозиметрии. По этим соображениям в наших исследованиях молекулярно-фракционного состава синтетического полихлоропренового каучука наирита мы использовали метод дробного осаждения из его разбавленных бензольных растворов с последующим определением средних молекулярных весов по фракциям методом вискозиметрии.

Первой задачей наших исследований явилось изучение влияния механической пластикации на молекулярно-фракционный состав производственного ленточного наирита. При механической пластикации происходит перетирание вещества между двумя валиками, вращающимися в противоположных направлениях с разными скоростями. Это перетирание происходит в присутствии воздуха и при наличии некоторого электрического заряда, образующегося при трении. При этом пластичность наирита возрастает.

По вопросу о механизме такой пластикации имеются разные представления [1].

Как предполагает Мочель [2], в молекуле наирита и аналогичной ему молекуле неопрена сегменты полихлоропреновых цепочек взаимно присоединены полисульфидными связями. По данным Эйринга [3], энергия полисульфидных связей составляет 27,5 ккал/моль, энергия же связей С—С или С—S более чем в два раза больше. Поэтому очевидно, что при вальцевании наирита происходит дробление его молекул в основном по местам полисульфидных связей, что не исключает возможности дробления их также и по местам связей С—С или С—S. Дробление молекул приводит к изменению фракционного состава и обуславливает увеличение пластичности продукта.

### Экспериментальная часть

Была взята проба производственной партии ленточного наирита, выработанного по стандартному рецепту и режиму. Отдельные порции продукта перед растворением подвергались вальцеванию на стандартных лабораторных холодных вальцах при зазоре между валиками в 0,5 мм и загрузке в 300 г. Молекулярно-фракционный состав определялся для невальцованного и вальцованного наирита в течение 5, 10 и 60 минут. Около 30 г каждого образца после очистки растворялось в химически чистом, сухом бензоле, не содержащем тиофена. Готовились приблизительно 1%-ные растворы с последующим точным определением концентрации и массы растворенного вещества. В качестве осадителя применялся химически чистый, сухой синтетический метиловый спирт.

Для осаждения очередной фракции колба с раствором помещалась в термостат, температура жидкости в нем поддерживалась  $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , а к раствору в колбе — при непрерывном перемешивании — медленно, по каплям, прибавлялся метиловый спирт до появления устойчивой мути. Узость выделенной фракции регламентировалась тем, что при повышении температуры раствора в колбе до  $25^\circ$  муть исчезала, а при медленном понижении до  $20^\circ$  — вновь появлялась. Как повышение, так и понижение проводилось при слабом перемешивании.

После появления мути перемешивание прекращалось. С течением времени (от 2-х до 5-ти час.) муть оседала на дно колбы, и тогда осажденную фракцию отделяли декантированием и два раза тща-

но промывали раствором бензола в метаноле такой концентрации, что и маточный раствор.

Средний молекулярный вес фракции определялся вискозиметрически по формуле Марка:

$$[\eta] = KM^a,$$

где  $K = 1,46 \cdot 10^{-4}$ ,  $a = 0,73$ ,  $[\eta]$  „характеристическая вязкость“ фракции, т. е. „приведенная вязкость“ при бесконечном разбавлении.

Для расчета характеристических вязкостей определялись относительные вязкости (по отношению к вязкости бензола) растворов приблизительно следующих концентраций: 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25% для высокомолекулярных фракций и 0,10; 0,20; 0,30; 0,40 0,50% для низкомолекулярных, с точным расчетом концентраций путем разбавления на аналитических весах и определения величин сухих остатков. Для каждого раствора рассчитывались приведенные вязкости, и соответствующие значения наносились на график зависимости приведенной вязкости от концентрации (рис. 1).

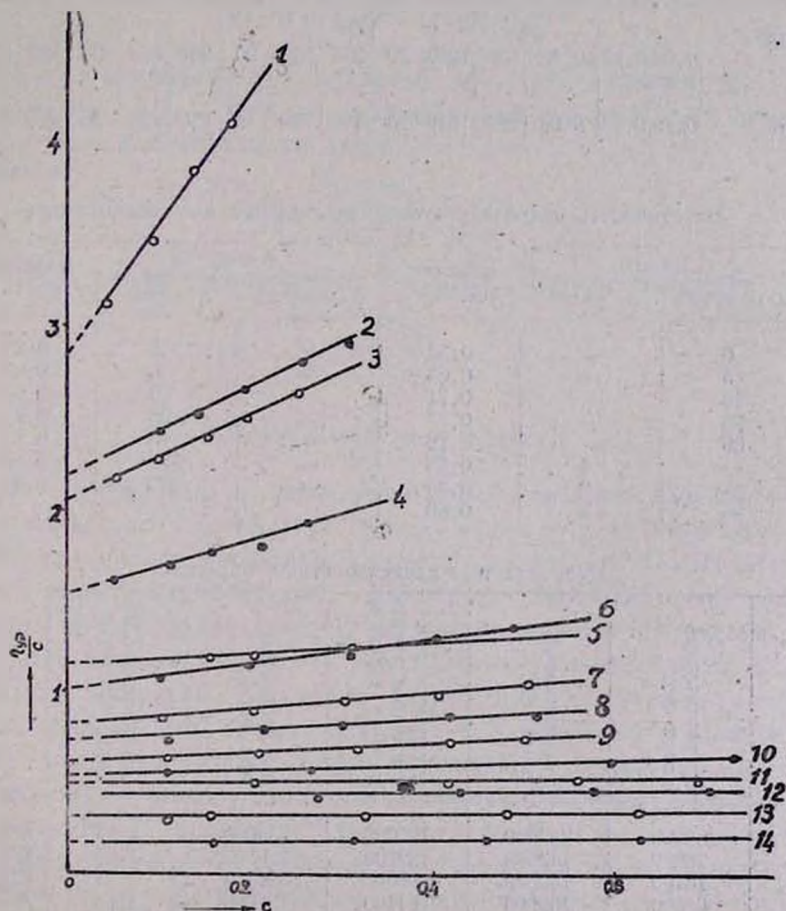


Рис. 1. График зависимости приведенных вязкостей от концентрации.

Этот график вследствие малости взятых концентраций в соответствии с законом Эйнштейна имеет вид прямой линии. Характеристические вязкости определялись экстраполяцией этих прямых до нулевой концентрации.

Кроме фракционирования, по всем исследованным образцам определялись также и физико-механические показатели,\* и в том числе — пластичность.

Таблица 1  
Физико-механические показатели производственного ленточного наирита

|                | Пластичность                                     |                                            |      | Вулканизация (время в минутах) |                             |                          |                                |                             |                          |                                |                             |                          |                                |                             |                          |
|----------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------|------|--------------------------------|-----------------------------|--------------------------|--------------------------------|-----------------------------|--------------------------|--------------------------------|-----------------------------|--------------------------|--------------------------------|-----------------------------|--------------------------|
|                | после 10 минутного вальцевания стандартной смеси | после нагрева до 100° С в течение 50 минут |      | 15                             |                             |                          |                                | 30                          |                          |                                |                             | 45                       |                                |                             |                          |
|                |                                                  |                                            |      | прочность в кг/см <sup>2</sup> | относительное удлинение в % | остаточное удлинение в % | прочность в кг/см <sup>2</sup> | относительное удлинение в % | остаточное удлинение в % | прочность в кг/см <sup>2</sup> | относительное удлинение в % | остаточное удлинение в % | прочность в кг/см <sup>2</sup> | относительное удлинение в % | остаточное удлинение в % |
| До старения    | 0,68                                             | 0,72                                       | 0,73 | 255                            | 1000                        | 20                       | 245                            | 910                         | 20                       | 265                            | 853                         | 20                       | 249                            | 810                         | 20                       |
| после старения | 0,73                                             | 0,73                                       | 0,68 | 283                            | 1040                        | 20                       | 190                            | 780                         | 16                       | 250                            | 825                         | 15                       | 235                            | 805                         | 15                       |

Таблица 2

Пластичность наирита в зависимости от времени вальцевания

| Время     |         | Пластичность | Время     |         | Пластичность |
|-----------|---------|--------------|-----------|---------|--------------|
| в минутах | в часах |              | в минутах | в часах |              |
| 0         | —       | 0,34         | —         | 5       | 0,89         |
| 5         | —       | 0,63         | —         | 8       | 0,89         |
| 10        | —       | 0,71         | —         | 16      | 0,90         |
| 20        | —       | 0,77         | —         | 25      | 0,93         |
| 30        | —       | 0,79         | —         | 40      | 0,93         |
| —         | 1       | 0,83         | —         | 100     | 0,92         |
| —         | 2       | 0,86         | —         | 130     | 0,84         |
| —         | 3       | 0,86         |           |         |              |

Таблица 3

Молекулярные характеристики образцов

| время вальцев. | среднечисловой молек. вес | средневесовой молек. вес | средний молек. вес, опред. эксприм. по вязкости | максимальный молек. вес | коэффициент полидисперсности | число молекул в 1 г наирита |
|----------------|---------------------------|--------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| 0              | 88200                     | 253200                   | 165000                                          | 750000                  | 2,87                         | $682,8 \cdot 10^{16}$       |
| 5              | 78200                     | 143600                   | 122000                                          | 359300                  | 1,84                         | $778,9 \cdot 10^{16}$       |
| 10             | 73100                     | 130500                   | 95000                                           | 320000                  | 1,74                         | $824,2 \cdot 10^{16}$       |
| 60             | 65800                     | 109900                   | 81100                                           | 192000                  | 1,65                         | $903,1 \cdot 10^{16}$       |

\* Эти определения производились резиновой лабораторией завода п/я 1/1.

Результаты исследований сведены в таблицы 1, 2, 3 и иллюстрированы графиками на рисунках 2, 3.

В таблице 3 приведен ряд молекулярных характеристик этих образцов. Среднечисловые молекулярные веса образцов рассчитаны по формуле:

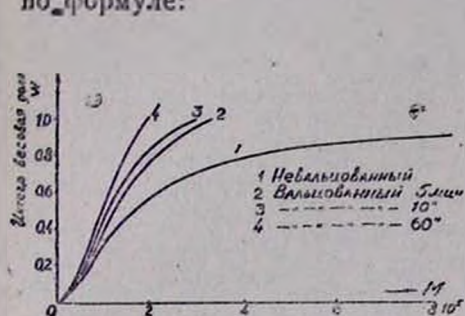


Рис. 2.

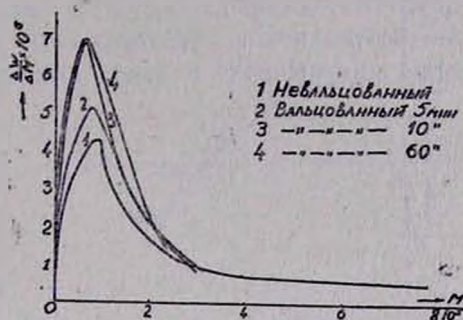


Рис. 3.

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{1}{\sum X_i / M_i},$$

в которой  $M_i$  — средний молекулярный вес  $i$ -той фракции,  $N_i$  — число молекул в ней, а  $X_i$  — весовая доля фракции. Средние весовые молекулярные веса рассчитаны по формуле:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \sum M_i X_i.$$

Коэффициенты полидисперсности рассчитаны по формуле:

$$\gamma = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$$

### Обсуждение результатов

По интегральным и дифференциальным кривым распределения наирита по весовым долям (рис. 2 и 3) видно, что по мере вальцевания исчезают фракции с большими молекулярными весами и увеличиваются доли фракций средних диапазонов молекулярных весов, а максимумы дифференциальных кривых незначительно перемещаются в сторону меньших молекулярных весов. Это указывает на то, что при вальцевании наирита происходит деструкция его молекул, причем дробятся в основном самые большие, т. е. молекулы, содержащие большое число мест полисульфидных связей, и увеличивается количество молекул с малым числом мест полисульфидных связей.

На рисунке 4 показана связь между величиной пластичности и средним числовым молекулярным весом в зависимости от времени вальцевания. По графикам рисунка, а также по таблице 2 видно, что рост пластичности наирита при вальцевании протекает симбатно с изменением среднего молекулярного веса и коэффициентами полидиспер-

сности. При сопоставлении зависимости пластичности наирита от времени вальцевания видно, что за первые 5 минут вальцевания пластичность наирита резко возрастает. В дальнейшем этот рост все более замедляется. В течение первых 25 часов вальцевания пластичность растет от 0,34 (по Карреру) до 0,93. Эта последняя величина пластичности при вальцевании свыше 25 часов вплоть до 100 часов остается без изменения. При вальцевании же свыше 100 часов пластичность начинает падать и к 130 часам вальцевания доходит до 0,84. В свете сказанного выше такие результаты вальцевания возможны вследствие того, что при вальцевании имеет место не только деструкция, но и структурирование — образование крупных молекул путем соединения более мелких.

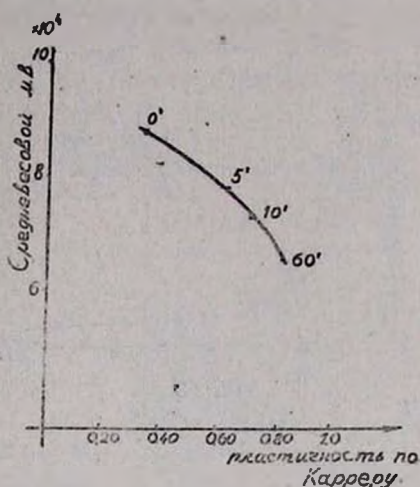


Рис. 4.

На первых порах процесса вальцевания, когда число больших молекул, т. е. молекул с большим числом мест полисульфидных связей, относительно велико, деструкция преобладает над структурированием. По мере уменьшения молекул с молекулярными весами высших порядков уменьшается также и число молекул, легко подвергаемых деструкции. Вместе с тем с увеличением числа молекул с низкими молекулярными весами улучшаются условия и возможности структурирования новых, более крупных молекул из мелких. В связи с этим результативный процесс — деструкция — замедляется, а затем и полностью прекращается. Наступает период равновесия между деструкцией и структурированием. В дальнейшем структурирование начинает преобладать над деструкцией, и пластичность вновь начинает падать. Однако при этом уменьшается также и прочность наирита. Это указывает на то, что структура молекул, подвергшихся деструкции, разнится от структуры молекул, воссоединившихся в результате структурирования.

Ввиду отсутствия соответствующих исследований для нас представляло некоторый интерес распределение вещества наирита по числовым долям молекул фракций. Для удобства число молекул в каждой фракции нами определялось из расчета на 100 г общего количества осажденного вещества. После определения в граммах веса каждой фракции и веса средней молекулы фракции простым делением первого числа на второе определялись средние числа молекул по каждой фракции в отдельности, а суммированием этих чисел определялось общее число молекул.

Отношение числа молекул во фракции к общему числу молекул определяло числовую долю молекул во фракции. По числовым долям и по соответствующим значениям молекулярных весов строились интегральные кривые распределения молекул наирита, а затем строились также и дифференциальные кривые в полулогарифмических координатах. При этом по оси абсцисс откладывались молекулярные веса, а по оси ординат логарифмы весовых долей в промежутках молекулярных весов  $\Delta M$  (рис. 5).

Весьма показательно, что в случае невальцованного наирита соответствующие точки ложатся на прямую, вплоть до значений молекулярных весов 240000—280000, что составляет до 95% от общего числа молекул исследуемого образца. Что касается наирита, вальцованного от 5 до 60 минут, все точки для этих образцов ложатся на соответствующую прямую. Это указывает на то, что 95% молекул невальцованного и все молекулы вальцованного наирита распределены по экспоненциальному закону:

$$\frac{\Delta N}{N} = ae^{-bx}$$

выводимому по экспериментальным данным, в котором „a“ — постоянная величина, в нашем случае равная 0,472, а „b“ — переменная, зависящая от времени вальцевания, N — число молекул в узком диапазоне молекулярных весов, находящемся между значениями M и M +  $\Delta M$ .

Зависимость величины „b“ от времени вальцевания с достаточной точностью определяется по формуле

$$b = ct^k + d_0$$

также полученной по эмпирическим данным. В нашем случае  $c = 0,0000119$ ,  $k = 0,183$ ,  $d_0 = 0,000016$ , t — время вальцевания.

По нашим исследованиям, в 1 г невальцованного наирита число молекул составляет  $681,8 \cdot 10^{16}$ . После 5 минутного вальцевания в результате процессов деструкции и структурирования это число делается равным  $778,9 \cdot 10^{16}$ , увеличивается до  $832,1 \cdot 10^{16}$  при 10 минутном вальцевании, достигая 903,1 при вальцевании в течение 60-ти минут. На графике рисунка 6 сплошной линией показана зависи-

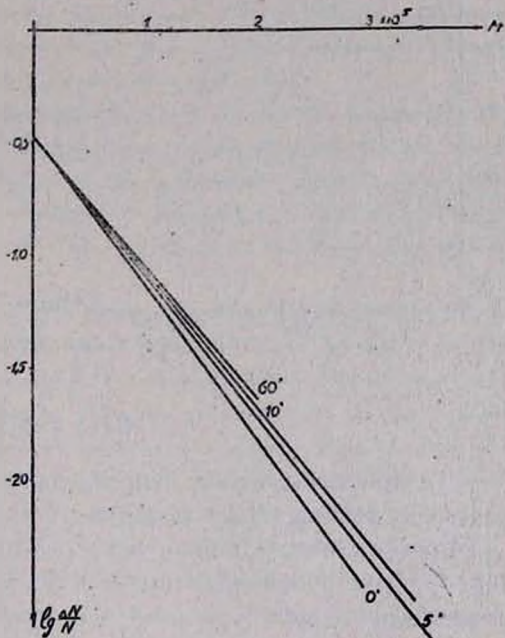


Рис. 5

мость числа молекул в 1 г наирита от времени вальцевания. Уравнение этой кривой имеет вид:

$$N_t = a(1 - e^{-kt}) + N_0,$$

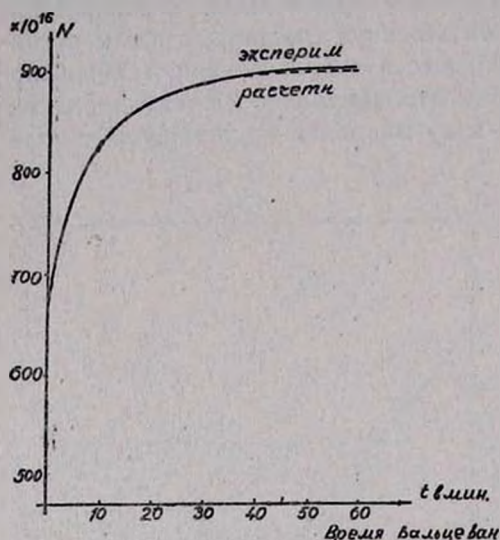


Рис. 6

в котором  $N_t$  — число молекул в 1 г вещества к моменту  $t$  — времени вальцевания, а  $k$  — постоянные параметры, определяемые по данным эксперимента,  $N_0$  — число молекул в 1 г невальцованного наирита. В нашем случае  $a = 214,8 \cdot 10^{16}$ ,  $k = 0,1249$ . На том же рисунке пунктиром дан вид кривой, полученной по этой формуле. Как видно из рисунка, эти кривые достаточно близко совпадают.

## Выводы

1. При вальцевании наирита одновременно с деструкцией его молекул протекает также и структурирование новых молекул. Деструкция протекает замедленно, а структурирование ускоренно. По истечении определенного времени вальцевания (25 ч.) наступает равновесие между деструкцией и структурированием.

2. По истечении периода равновесия (75 ч.) структурирование начинает преобладать над деструкцией. При этом в значительном количестве образуются разветвленные молекулы, что ведет к снижению пластичности.

3. Распределение молекул наирита по молекулярным весам не подчиняется Гауссовскому распределению. Для распределения молекул наирита по величине молекулярных весов предложена эмпирическая формула:

$$\frac{\Delta N}{N} = ae^{-bx}$$

Для величины  $b$ , входящей в эту формулу, предложена формула:

$$b = ct^k + d_0$$

4. Для числа молекул в 1 г чистого наирита в зависимости от времени вальцевания предложена формула:

$$N_t = a(1 - e^{-kt}) + N_0$$

Ս. Ի. Զուրաբյան, Ն. Գ. Կարապետյան և Ս. Ն. Լյուբիմովա

# «ՆԱԻՐԻՏ» ՍԻՆՏԵՏԻԿ ԿԱՈՒՋՈՒԿԻ ՖՐԱԿՏԻՈՆ ԿԱԶՄԻ ՄԱՍԻՆ

## Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրել ենք «Նաիրիտ» պոլիքլորոպրենային սինթետիկ կաուչուկի մոլեկուլների՝ ըստ մոլեկուլային կշիռների բաշխման կախումը գլանման ժամանակի տեղոթյունից: Բաշխումը հետազոտել ենք միևնույն արտադրական ժապավենային նաիրիտի 4 նմուշների վրա, որոնք նախօրոք ենթարկված են եղել գլանման 0,5, 10 և 60 րոպե տեղոթյունի:

Ուսումնասիրվող նմուշների ֆրակցիաների բաժանումը կատարել ենք կոտորակային նստեցման միջոցով: Յուրաքանչյուր ֆրակցիայի միջին մոլեկուլային կշիռը հաշվել ենք վիսկոզիմետրիկ եղանակով: Հաշվել ենք նաև յուրաքանչյուր ֆրակցիայում պարունակվող մոլեկուլների միջին թիվը և այդ տվյալներով որոշել յուրաքանչյուր նմուշի 1 գ մաքուր նյութում պարունակվող մոլեկուլների թիվը:

Ստացված տվյալների հիման վրա կառուցել ենք մոլեկուլների բաշխման ինտեգրալ և դիֆերենցիալ կորերը ըստ ֆրակցիաների կշռային բաժինների, դիֆերենցիալ կորերը կիսալոգարիթմական կոորդինատներում կառուցել ենք ըստ ֆրակցիաների մոլեկուլների թվային բաժինների: Հալոսնաքերել ենք և համապատասխան կորով արտահայտել 1 գ մաքուր նյութի մեջ սլարունակվող մոլեկուլների թվի կախումը գլանման ժամանակից: Այդ կախումն արտահայտված է  $N_t = a(1 - e^{-kt}) + N_0$  էմպիրիկ հավասարումով, որում  $a$ -ն և  $k$ -ն հաստատուն պարամետրներ են, իսկ  $t$ -ն՝ գլանման տեղոթյունը:

Ցույց ենք տվել, որ գլանման ժամանակ նաիրիտում տեղի են ունենում իրար հակադիր երկու պրոցեսներ՝ մոլեկուլների կոտորակում (դեստրուկցիա) և նոր մոլեկուլների ստրուկտուրավորում:

Նաիրիտի մոլեկուլների՝ ըստ մոլեկուլային կշիռների բաշխման համար առաջարկված է հետևյալ էմպիրիկ բանաձևը՝

$$\frac{dN}{N} = ae^{-bm}$$

որում  $a$ -ն հաստատուն պարամետր է, իսկ  $b$ -ի մեծությունը կախում ունի գլանման ժամանակից, ըստ հետևյալ բանաձևի՝

$$b = c^{kt} + d_0$$

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Догадкин, Химия и физика каучука. Химтехиздат. Москва—Ленинград, 1947
2. Mochel, Peterson, J. Am. Chem. Soc. 71, 4, 1427 (1949).
3. Догадкин и Тарасова, ДАН СССР 85, 5, 1069 (1952); Я. К. Сыркин, ЖФХ 17, 347 (1953).