

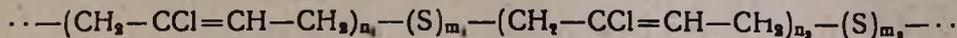
С. И. Зурабян, Н. Г. Карапетян и А. Н. Любимова

О фракционном составе синтетического каучука „наирит“

Сообщение II. Влияние щелочного созревания на фракционный состав наирита

Одной из необходимых стадий технологического процесса при эмульсионном производстве полихлоропренового каучука „наирит“ является процесс щелочного созревания, заключающийся в том, что застabilизированный тиурамом Е (тетраэтилтиурамдисульфид) α -латекс наирита с $\text{pH} > 10$ перед выделением каучука хранится некоторое время. Работами ЦНИЛ завода им. Кирова показано, что при этом протекает основной процесс регулировки пластичности наирита. Механизм этого процесса изучался Мочелем и Петерсоном [1] с применением атомов меченой серы, а более подробно—Клебанским с сотрудниками на примерах более низкомолекулярных соединений, моделирующих основные типы структуры полихлоропренового каучука.

По представлениям указанных авторов, при полимеризации хлоропрена с применением в качестве регулятора серы получается своего рода сополимер хлоропрена и серы, содержащий связи С—С, S—S и С—S и имеющий примерно следующий вид:



где n меняется в пределах значений до 100 и более, а m —в пределах до 6.

При стабилизации тиурамом Е латекса, содержащего указанный тип сополимера хлоропрена с серой, согласно воззрениям тех же авторов, происходит взаимодействие тиурама с полимером, вызывающее распад последнего по местам полисульфидных связей.

Работами ЦНИЛ завода им. Кирова показано, что при щелочном созревании протекают одновременно два процесса: деструкция и структурирование молекул полимера, причем в первый период процесса преобладает деструкция, а в дальнейшем—структурирование. Этими же исследованиями показано, что энергия активации процесса структурирования больше энергии активации деструкции. Поэтому с повышением температуры процесса щелочного созревания структурирование ускоряется в значительно большей степени, чем деструкция.

Процессы структурирования и деструкции полимера, протекающие при щелочном созревании, приводят к изменению фракционного состава наирита. Изучение этих изменений является предметом данного исследования.

Методика исследования приведена в нашем первом сообщении [2].

Экспериментальная часть

Изучен фракционный состав образцов наирита, приготовленных лабораторным путем по стандартному производственному рецепту и подвергнутых щелочному созреванию в течение 0, 24, 48 и 93 часов. Так как образцы с малым временем созревания растворялись в бензоле плохо и неполностью, то все они перед растворением в течение 10 минут подвергались механической пластикации на стандартных холодных лабораторных вальцах.

Результаты эксперимента сведены в таблицу 1 и изображены соответствующими кривыми на рисунках 1, 2 и 3.

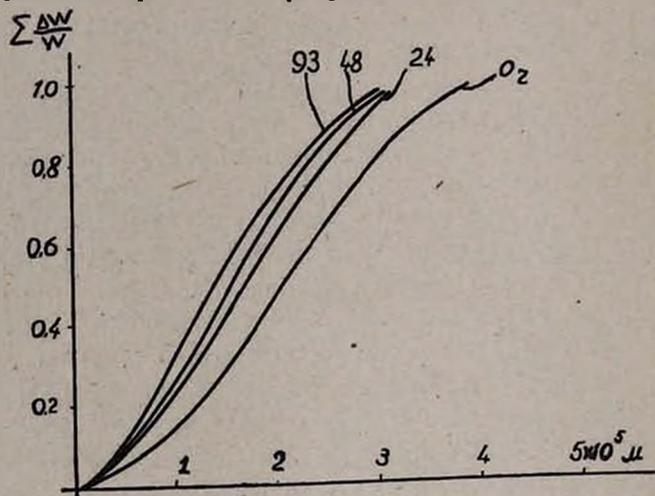


Рис. 1. Интегральная кривая распределения.

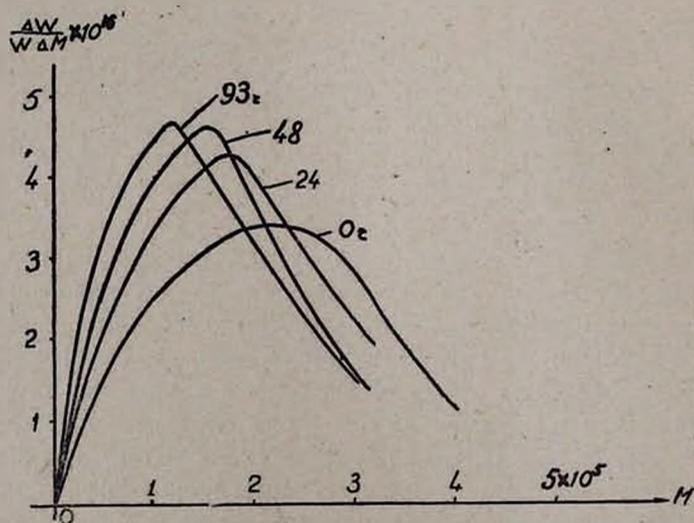


Рис. 2. Дифференциальная кривая распределения.

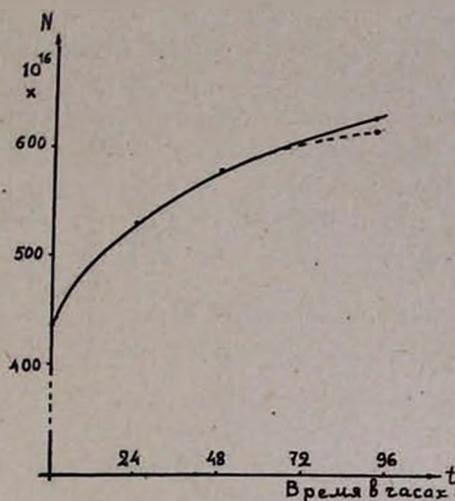


Рис. 3.

Таблица 1

Молекулярные характеристики образцов

Щелочное созревание в часах	Средний мол. вес первой фракции	Средний весовой мол. вес	Средний числовой мол. вес	Кoeffициент полидисперсности	Удельное число молекул
0	388300	216220	138500	1,56	$435,3 \cdot 10^{16}$
24	321400	177860	113780	1,56	$530,2 \cdot 10^{16}$
48	310500	161750	104070	1,55	$578,5 \cdot 10^{16}$
93	307600	149620	95850	1,56	$628,3 \cdot 10^{16}$

Обсуждение результатов

По кривым рисунка 1 видно, что с увеличением времени щелочного созревания интегральные кривые распределения, имеющие одинаковые формы, все более круто отходят от оси молекулярных весов. При этом кривая для наирита, выделенного без щелочного созревания, расположена значительно правее и ниже остальных кривых, а кривые распределения для наиритов, выделенных после щелочного созревания, группируются вместе. Такая же картина наблюдается и для максимумов дифференциальных кривых распределения на рисунке 2. Это показывает, что основные изменения во фракционном составе наирита, вносимые щелочным созреванием, происходят в течение первых 20—30 часов этого процесса.

По таблице 1 видно, что в течение исследованного времени щелочного созревания средние числовые и средние весовые молекулярные веса непрерывно уменьшаются, удельные числа молекул (число молекул)

кул в 1 г „наирита“) непрерывно возрастают, а коэффициенты полидисперсности, с точностью до второго десятичного знака, практически остаются постоянными. По-видимому, при прочих равных условиях коэффициент полидисперсности определяется рецептурой и режимом процесса полимеризации, а время щелочного созревания в пределах 90 часов существенного влияния на полидисперсность не оказывает. Возможно, что и существовала некоторая разница в величинах коэффициентов полидисперсности, но она была нивелирована 10-минутным вальцеванием.

Для определения зависимости удельного числа молекул от времени щелочного созревания нами предложено уравнение следующего вида:

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

в котором N_0 — число молекул в 1 г чистого наирита, выделенного без щелочного созревания, t — продолжительность щелочного созревания в часах, „ a “ и „ k “ — постоянные параметры, равные, по нашим расчетам:

$$„a“ = 193,6 \cdot 10^{16}, \quad „k“ = 0,0283.$$

На графике рисунка 3 сплошной линией показана кривая этого уравнения, а пунктирной — кривая, полученная по данным эксперимента. Как видно по рисунку, имеется хорошее совпадение экспериментальной кривой с расчетной.

При сравнении этого уравнения с ранее предложенным нами (показывающим связь удельного числа молекул со временем механической пластикации [2]) можно отметить их полное совпадение как по внешнему виду, так и по физическому содержанию. Разница только в величинах постоянных параметров „ a “ и „ k “. Это указывает на то, что при механической пластикации, кроме других (механических, электростатических) процессов, протекают и такие, которые аналогичны процессам при щелочном созревании, и что последние при определенных условиях вальцевания являются доминирующими.

Ереванский политехнический институт

им. К. Маркса
Завод им. Кирова

Поступило 4 II 1959

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

«ՆԱԻՐԻՏ» ՍԻՆՏԵՏԻԿ ԿԱՈՒՉՈՒԿԻ ՖՐԱԿՑԻՈՆ ԿԱԶՄԻ ՄԱՍԻՆ

Հաղորդում II. Ալիպլիական ճասուճացման ազդեցությունը
ճաիրիտի ֆրակցիոն կազմի վրա

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրել ենք պոլիքլորոպրենային սինթետիկ կաուչուկի՝ նաիրիտի մոլեկուլների ըստ մոլեկուլային կշիռների մեծության բաշխման կախումը հիմնային ճասուճացման ժամանակի տևողությունից:

Հիմնալին հասունացման ընթացքում նախրիտի α -լատեքսի մեջ ստաբիլացնող էմուլսիայում մտցրած թիուրամ E-ի (տետրաէթիլթիուրամդիսուլֆիդ) և պոլիմերի մոլեկուլների միջև տեղի է ունենում այնպիսի փոխազդում, որի հետևանքով նախրիտի մոլեկուլները արոհվում են պոլիսուլֆիդիային կապերի տեղերում:

Փորձերը կատարված են 0, 24, 48 և 98 ժամ տեղում թլամբ հիմնալին հասունացման ենթարկված նմուշների վրա: Նմուշների ֆրակցիանների բաժանումը կատարված է կոտորակային նստեցման միջոցով, իսկ մոլեկուլային կշիռներն ըստ ֆրակցիանների որոշված են վիսկոզիմետրիկ եղանակով:

Պարզվել է, որ հիմնալին հասունացման ընթացքում նախրիտի ֆրակցիոն բաղադրության փոփոխությունները հիմնականում տեղի են ունենում այդ պրոցեսի առաջին 20—30 ժամվա ընթացքում: Համապատասխան կորով արտահայտված է 1 գ մաքուր նյութում պարունակվող մոլեկուլների թվի կախումը հիմնալին հասունացման ժամանակի տեղում թլամբ և այդ կախումն արտահայտված է հետևյալ հավասարումով՝

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

որում a -ն և k -ն հաստատուն պարամետրներ են, իսկ t -ն հասունացման տեղում թլամբն է ժամերով:

Քանի որ նախրիտի 1 կշռային միավորում պարունակվող մոլեկուլների թվի կախումը մեխանիկական պլաստիկացիայի ընթացքից ըստ մեր հետազոտությունների արտահայտվում է նման հավասարումով, ապա սրանից բխում է, որ մեխանիկական պլաստիկացիայի ժամանակ ուրիշ երևույթներից բացի (մեխանիկական, էլեկտրաստատիկ), տեղի են ունենում այնպիսի քիմիական երևույթներ, որոնք համընկնում են հիմնալին հասունացման ընթացքում կատարվող երևույթների հետ և որ այդ քիմիական երևույթները մեխանիկական պլաստիկացիայի պայմաններում առավել զերակշռող են հանդիսանում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. E. Mochel, J. H. Peterson, J. Am. Chem. Soc. 71, 1426 (1949).
2. С. И. Зурабян, Н. Г. Карапетян, А. Н. Любимова, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 15 (1959).