

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

О фракционном составе синтетического каучука „наирит“

Сообщение III. Влияние дозировок тетраэтилтиурамдисульфида (тиурам E)
на фракционный состав „наирита“

Основные рабочие свойства высокомолекулярных полимеров, а в частности каучуков, зависят, как известно, от структуры их молекул и от распределения их по молекулярным весам, т. е. от молекулярно-фракционного состава. В целях получения требуемой структуры молекул и желаемого фракционного состава в производстве каучуков применяют разные регуляторы, которые обеспечивают образование линейных молекул с требуемым диапазоном молекулярных весов.

В производстве наирита в качестве регулятора процесса полимеризации применяется сера, а в качестве регулятора фракционного состава — тетраэтилтиурамдисульфид (тиурам E), служащий также для осуществления обрыва процесса полимеризации и стабилизации наирита при хранении и при переработке.

В то время как механизм взаимодействия тиурама E с молекулами наирита изучен сравнительно хорошо [1—3], вопрос о влиянии дозировок тиурама E на фракционный состав наирита не изучался. Этот вопрос разбирается в данной статье.

Экспериментальная часть

Лабораторным путем, по стандартному производственному рецепту, были приготовлены образцы наирита с дозировками тиурама E 0,7; 1,0; 1,5; 2 и 2,5%₀. Все полученные образцы не были полностью растворимыми в бензоле. Как и следовало ожидать, особенно плохо растворялись образцы с малыми дозировками тиурама E (0,7; 1,0; 1,5%₀). Поэтому перед растворением все образцы подверглись механической пластикации на стандартных холодных лабораторных вальцах в течение 10 минут [2]. Однако даже после такой, сравнительно продолжительной, пластикации образец наирита с дозировкой тиурама E 0,7%₀ в бензоле полностью не растворялся, а первая фракция образца с дозировкой тиурама E 1%₀ выделилась в виде нерастворимого геля. Поэтому образец с дозировкой тиурама E 0,7%₀ в дальнейшем нами не изучался; остальные же образцы подвергались обычному фракционированию методом дробного осаждения при постоянной температуре $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$ [2].

Средний молекулярный вес по каждой фракции определялся вискозиметрически по уравнению Марка: $[\eta] = KM^a$. Результаты эксперимента изображены кривыми на рисунках 1–3, а также сведены в таблицы 1 и 2.

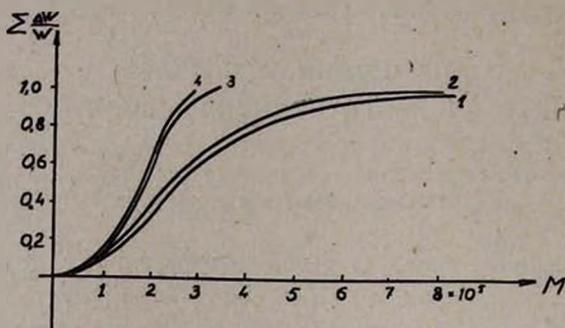


Рис. 1. Интегральные кривые распределения.

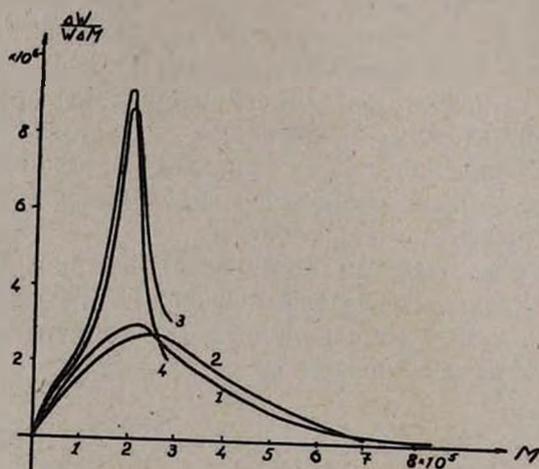


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения.

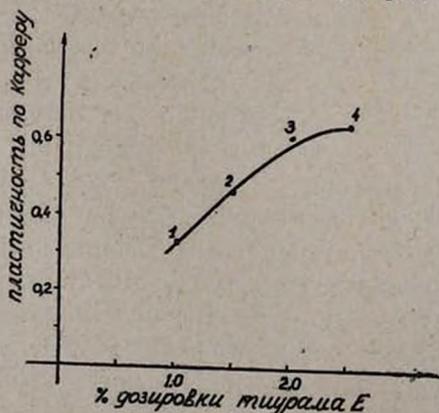


Рис. 3. Зависимость пластичности от дозировки тиурама E.

Таблица 1

Результаты фракционирования образцов наирита с дозировками тетраэтилтиурамдисульфида 1; 1,5; 2 и 2,5%.

№№ фракций	Образец № 1, дозировка 1%			Образец № 2, дозировка 1,5%			Образец № 3, дозировка 2%			Образец № 4, дозировка 2,5%		
	вес фракции в г	характеристическая вязкость	мол. вес	вес фракции в г	характеристическая вязкость	мол. вес	вес фракции в г	характеристическая вязкость	мол. вес	вес фракции в г	характеристическая вязкость	мол. вес
1	1,720	—	800 000	0,65	2,90	770 000	2,335	1,32	262 500	0,660	1,33	265 300
2	0,452	2,63	675 000	1,48	2,27	551 800	1,025	1,28	251 700	5,437	1,26	246 300
3	1,342	2,24	541 700	1,89	1,95	448 100	0,960	1,19	227 800	1,171	1,22	235 600
4	4,070	1,90	432 400	2,29	1,74	383 300	2,076	1,16	220 000	1,834	1,15	217 400
5	1,320	1,80	401 500	2,30	1,62	347 500	2,250	1,12	209 600	1,956	1,08	199 400
6	4,260	1,44	296 000	2,23	1,51	315 600	3,650	1,08	199 400	2,658	0,97	172 100
7	1,805	1,38	279 100	2,28	1,40	284 700	1,246	1,05	191 900	3,238	0,94	164 900
8	1,820	1,20	230 400	2,54	1,19	227 800	1,512	1,02	184 400	1,303	0,90	155 300
9	2,062	1,10	204 500	1,85	1,07	194 900	2,130	0,99	176 900	0,700	0,82	136 800
10	1,961	1,01	181 900	2,12	0,95	167 300	1,390	0,96	169 800	1,259	0,79	129 900
11	0,905	0,97	172 100	2,53	0,80	132 200	1,040	0,86	146 000	0,833	0,70	110 100
12	1,285	0,91	157 700	0,70	0,70	110 100	1,140	0,825	137 900	0,729	0,64	97 400
13	0,620	0,80	132 200	0,40	0,61	91 100	1,000	0,740	118 800	0,296	0,58	85 100
14	0,450	0,60	89 100	0,70	0,48	65 700	0,780	0,65	99 500	1,092	0,52	73 300
15	0,978	0,565	82 100	0,67	0,46	61 900	0,238	0,60	89 100	0,359	0,48	65 700
16	0,667	0,50	69 500	0,90	0,36	44 300	0,739	0,54	77 100	0,502	0,44	58 300
17	40,73	0,31	36 100	—	—	—	0,172	0,42	54 700	0,455	0,36	44 300
18	—	—	—	—	—	—	6,295	0,36	44 300	0,695	0,27	29 900
19	—	—	—	—	—	—	1,008	0,30	34 500	—	—	—

Так как первая фракция образца наирита с дозировкой тиурама Е 1% выделялась в виде нерастворимого геля в количестве 1,72 г, т. е. 6,6% от массы исследованного образца, то средний молекулярный вес этой фракции нами определен ориентировочно методом графической экстраполяции.

Таблица 2

Молекулярные характеристики и пластичность образцов

№ образцов	Содержание тиурама Е в %	Молекулярный вес			Кoeffициент полидисперсности	Пластичность		
		максимальная величина	средний весовой	средний числовой		после 10-минутного вальцевания	стандартной смеси	то же, после 50 минут нагрева при 100 С
1	1,0	800 000	305 000	198 800	1,54	0,33	0,56	0,51
2	1,5	770 000	278 800	188 900	1,48	0,46	0,60	0,59
3	2,0	280 000	177 000	140 500	1,26	0,61	0,67	0,65
4	2,5	265 300	173 000	135 200	1,28	0,64	0,70	0,66

Обсуждение результатов

Перед выделением все образцы, как это полагалось по стандартному производственному рецепту, были подвергнуты щелочному созреванию [3]. При одинаковой глубине полимеризации и одинаковой продолжительности щелочного созревания растворимость образцов в бензоле оказалась далеко не одинаковой: они растворялись тем хуже, чем меньше была доза заданного тиурама Е, и ни один из образцов полностью не растворялся. При этом растворимость образцов с дозировкой тиурама Е 0,7, 1,0 и 1,5% была значительно ниже, чем образцов с дозировкой 2 и 2,5%. Следовательно, при больших дозировках тиурама Е щелочное созревание протекало значительно быстрее, чем при малых. Поэтому к моменту выделения наирита из латекса процесс щелочного созревания в образцах с малыми дозировками тиурама Е не был доведен до требуемой полноты. В связи с этим фракционный состав этих образцов уже значительно отличался от состава остальных образцов.

То обстоятельство, что образец с дозировкой тиурама Е 0,7%, даже после механической пластикации в течение 10 минут, оказался частично растворимым в бензоле, говорит о том, что такая малая дозировка недостаточна для получения растворимого продукта, в то время как 1%-ная дозировка уже обеспечивает возможность иметь растворимый продукт.

Недостаточность дозировок тиурама Е (в образцах с малой дозировкой) привела также и к тому, что в процессе механической пластикации дальнейшая деструкция молекул протекала значительно медленнее, чем в образцах с большими дозировками, а разница во фракционном составе еще более увеличилась.

В результате этих процессов (щелочное созревание и механическая пластикация) исследуемые образцы разделились на две группы с резко различающимися фракционными составами.

Действительно, по данным таблиц видно, что молекулярный вес первой фракции образца № 1 (с 1%-ной дозировкой тиурама Е) определен в размере 800 000, а молекулярный вес первой же фракции образца № 2 (с 1,5%-ной дозировкой) в размере 770 000. Эти значения мало отличаются от молекулярного веса первой фракции стандартного производственного наирита, не подвергнутого механической пластикации (750 000). Отсюда следует, что при таких малых дозировках тиурама Е в результате суммарного действия щелочного созревания и механической пластикации деструкция молекул доходит до предела, достигаемого при нормальных дозировках тиурама Е одним лишь щелочным созреванием.

Далее молекулярные веса первых фракций образцов № 3 и № 4 (с дозировками тиурама Е 2 и 2,5%) соответственно определены в размерах 262 500 и 265 300. Несколько меньшая величина молекулярного веса первой фракции образца № 3 по сравнению с молекулярным весом первой же фракции образца № 4 объясняется тем, что эта фракция была выделена грубо и по весу оказалась относительно большой. При более аккуратной работе она, несомненно, выделилась бы в виде двух фракций с разными молекулярными весами. При введении соответствующей поправки методом графической экстраполяции молекулярный вес первой части этой фракций определяется приблизительно в размере 280 000. Но даже эта величина почти в 2,75 раза меньше молекулярных весов первых фракций образцов № 1 и 2. Так как молекулярный вес первой фракции образца № 3 мало отличается от молекулярного веса первой же фракции стандартного производственного наирита, пластицированного на вальцах в течение 10 минут, то отсюда следует, что дозировки тиурама Е 2% и выше уже достаточны для нормального протекания процессов щелочного созревания и последующей механической пластикации.

Разделение исследованных образцов на две группы с резко отличающимися фракционными составами наглядно видно по графикам рисунков 1 и 2. Как видно по интегральным кривым распределения, группы образцов № 1 и 2 имеют весьма сходные фракционные составы. Группа образцов № 3 и 4 также имеет весьма сходные фракционные составы. Однако фракционные составы двух этих групп весьма различны: диапазон молекулярных весов образцов первой группы значительно шире диапазона образцов второй группы. Это в свою очередь обуславливает разные степени коэффициентов полидисперсности двух этих групп, приведенных в таблице 2.

Как и следовало ожидать, изменения во фракционном составе, вносимые разными по величине дозировками тиурама Е, приводят также и к соответствующим изменениям пластичности наирита, что иллюстрируется данными таблицы 2 и соответствующей кривой на

рисунке 3. По ней видно, что постепенное увеличение дозировки тиурама Е от 1 до 2% приводит к пропорциональному увеличению пластичности. При увеличении же дозировки свыше 2% рост пластичности резко замедляется. Такой перелом роста пластичности косвенным образом показывает, что минимально необходимая дозировка тиурама Е, обеспечивающая нормальную скорость как щелочного созревания, так и последующей механической пластикации, весьма близка к значению 2%.

В ы в о д ы

1. Минимальная дозировка тиурама Е для получения растворимого наирита находится в пределах 0,7—1,0%. Такая дозировка еще не достаточна для обеспечения необходимой скорости щелочного созревания и последующей механической пластикации.

2. Минимально необходимая дозировка тиурама Е, обеспечивающая полное щелочное созревание и достаточную скорость механической пластикации, составляет около 2%.

3. Для точного выбора дозировки тиурама Е следует учитывать также и необходимое минимальное количество этого продукта, обеспечивающее требуемую стабильность наирита при хранении и при переработке.

Ереванский политехнический институт
им. К. Маркса

Завод им. С. М. Кирова

Поступило 9 IV 1959

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

«ՆԱԻՐԻՏ» ՍԻՆՅԵՏԻԿ ԿԱՌԻՉՈՒԿԻ ՖՐԱԿՑԻՈՆ ԿԱԶՄԻ ՄԱՍԻՆ

Հաղորդում III. Տեորաթիլտիուրամգիսուլֆիդի (տիուրամ E) դոզավորման կազմակերպումը նախնական ֆրակցիոն կազմի վրա

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրած է պոլիքլորոպրենային «Նաիրիտ» սինթետիկ կաուչուկի ըստ մոլեկուլային կշիռների բաշխման կախումը, նրա ֆրակցիոն կազմի կառուցման վրա՝ տետրաէթիլտիուրամգիսուլֆիդի (տիուրամ E) դոզավորումից: Նաիրիտն արտադրելիս տիուրամ E-ն ծառայում է նաև քլորոպրենի պոլիմերացման պրոցեսը պահանջվող մոմենտում ընդհատելու համար, բացի դրանից պահելիս և մշակելիս այն հանդիսանում է նաիրիտի ստաբիլիզատոր:

Ուսումնասիրված նմուշները պատրաստված են լաբորատոր եղանակով, ըստ ընդունված ստանդարտ ռեցեպտի և պարունակում էին 0,7; 1,0; 1,5; 2,0 և 2,5% տիուրամ E: Նմուշները ֆրակցիանների են բաժանված կոտորակային նստեցման միջոցով, իսկ մոլեկուլային կշիռներն ըստ ֆրակցիանների որոշված են վիսկոզիմետրիկ եղանակով:

Պարզվել է, որ լուծելի նաիրիտ ստանալու համար տիուրամ E-ի անհրաժեշտ մինիմալ դոզավորումը գտնվում է 0,7 և 1,0⁰/₀-ի միջև: Ալդպիսի դոզավորումը դեռ չի ապահովում հիմնալին հասունացման և մեխանիկական պլաստիկացման անհրաժեշտ արագութիւնը: Տիուրամ E-ի մինիմալ դոզավորումը, որն ապահովում է հիմնալին հասունացման լրիվութիւնն և մեխանիկական պլաստիկացման բավարար արագութիւնը, կազմում է մոտ 2⁰/₀:

Տիուրամ E-ի դոզավորումը ճիշտ ընտրելու համար պետք է նկատի ունենալ նաև այդ նյութի այն անհրաժեշտ մինիմալ քանակութիւնը, որը կարող է ապահովել նաիրիտի կալունութիւնը պահելու և մշակելու ընթացքում:

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Б. Литвин, Технология синтетических каучуков. Ленинград—Москва, 1948.
2. С. И. Зурабян, Н. Г. Карапетян, А. Н. Любимова, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 15 (1959).
3. С. И. Зурабян, Н. Г. Карапетян, А. Н. Любимова, там же 12, 159 (1959).