

## ЗАВИСИМОСТЬ МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОГО СОСТАВА НАИРИТА КР ОТ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ МЕХАНИЧЕСКОЙ ПЛАСТИКАЦИИ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Р. В. БАГДАСАРЯН, А. Дж. БАРСЕГЯН и Л. Г. МЕЛКОНЯН

Изучено влияние продолжительности вальцевания (при температуре 30, 70 и 100°) на молекулярно-весовой состав и пластичность наирита КР. Установлено, что растворимость невальцованных проб наирита КР в бензоле колеблется в пределах 50%. После трехминутного вальцевания наирит полностью растворяется в бензоле. С увеличением продолжительности вальцевания от 3 до 10 минут средний молекулярный вес полимера резко падает тем заметнее, чем ниже температура вальцевания. Дальнейшее вальцевание (до 60 минут) к заметному изменению молекулярного веса не приводит. Установлено, что ИК-спектр поглощения наирита КР практически остается неизменным при вальцевании (от 0 до 30 минут), кроме пробы, вальцованной при 100° выше 10 минут. При этом появляется полоса  $1730 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая группе  $\text{C}=\text{O}$ .

Регулирование молекулярно-весового состава (МВС) полимера имеет весьма важное технологическое значение.

Физико-химические и эксплуатационные свойства полимеров зависят не только от химического состава и строения их молекул, но и от МВС и степени разветвленности полимера [1].

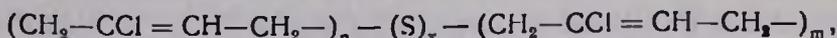
Регулирование МВС осуществляется либо применением специальных веществ (регуляторов) при синтезе полимера, что не всегда приводит к желаемым результатам, либо механической пластикацией готового полимера. Несмотря на огромное теоретическое и прикладное значение механической деструкции, она исследовалась на немногочисленных частных случаях и преимущественно с узко прикладными целями [2]. Работы последнего времени [3] свидетельствуют о возможности расширения области использования этого метода в практике переработки полимеров.

Молекулярно-весовой состав полимера в некоторых пределах можно регулировать механической пластикацией готового полимера вальцеванием [4]. Предполагается [5], что при вальцевании полихлоропрена дробление молекул полимера в основном происходит по местам полисульфидных связей, так как энергия связи  $\text{S}-\text{S}$  значительно меньше энергий связей  $\text{C}-\text{C}$  и  $\text{C}-\text{S}$ . Из сказанного следует, что предел дробления (пластикиции) должен зависеть от средней длины цепи из хлоропреновых звеньев между двумя полисульфидными участками в молекуле полимера.

Исходя из вышеизложенного, мы задались целью изучить влияние продолжительности механической пластикации при различных температурах на молекулярно-весовой состав и структуру наирита КР.

Технологические и рецептурные параметры синтеза наирита КР мало отличаются от параметров синтеза серийного наирита. При синтезе наирита КР в качестве регулятора молекулярных цепей полимера применяется смесь серы и третичного додецилмеркаптана. По

всей вероятности, основная цепь молекулы наирита КР мало отличается от основной цепи молекулы серийного наирита. Установлено, например [6], что хлоропреновые каучуки (неопрены и наириты), вырабатываемые путем эмульсионной полимеризации хлоропрена с серой, представляют собой своеобразные сополимеры, содержащие связи С—С, С—S, S—S, следующего состава:



где кратности  $n$  и  $m$  могут варьировать в пределах до 100 и более, а кратность  $x$  — в пределах от 2 до 6. Наирит КР стабилизировался бензольной эмульсией, содержащей 2,8% тиурама Е и 2% неозона Д из расчета на полимер.

### Экспериментальная часть и обсуждение

Исследовались четыре образца одновременно взятых проб производственного ленточного наирита КР, физико-механические показатели которых приведены в таблице 1. Отдельные пробы этих образцов были поставлены на растворение в бензоле, с целью определения среднего содержания геля в них. Опыты показали, что содержание геля в пробах колеблется в пределах 46—56% по весу (т. е. растворимость наирита КР в бензоле в среднем составляет 50%).

Таблица 1

Физико-механические показатели исследованных проб производственного ленточного наирита КР

Номер партии	Скорчинг стандартной смеси после нагревания 100° 50'	Физико-механические показатели					
		15'			30'		
		прочность кг/см <sup>2</sup>	относит. удлин. в %	остат. удлин. в %	прочность кг/см <sup>2</sup>	относит. удлин. в %	остат. удлин. в %
1037	0,01	226	1050	17	223	1020	15
1039	нет	226	1115	17	224	1095	16
1041	0,03	228	1022	17	230	1052	16
1042	0,02	234	1082	16	228	1062	15

Пробы тех же партий наирита КР подвергались вальцеванию от 3 до 60 минут на стандартных лабораторных вальцах 320 × 160 мм, при зазоре между валиками 0,5 мм и загрузке 300 г, при температурах 30, 70 и 100°C в атмосфере воздуха.

Молекулярно-весовые распределения определялись методом нефелометрического титрования [7], а средние молекулярные веса ( $\bar{M}$ ) вискозиметрически, по формуле [8]:

$$[\eta] = 1,30 \cdot 10^{-4} M^{0,72}.$$

Средневесовой молекулярный вес ( $\bar{M}_w$ ) определялся светорассеянием, а среднечисловой ( $\bar{M}_n$ ) рассчитан по формуле [9]:

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

где  $M_i$  — средний молекулярный вес  $i$ -той фракции,  $N_i$  — число молекул в ней  $X_i$  — весовая доля фракции. Результаты измерений приведены в таблице 2 и на рисунках 1 и 2.

При продолжительности вальцевания в 3 минуты и выше все пробы наирита КР полностью растворяются в бензоле. Исключение составляла проба, вальцованная в течение 3 минут при 100°C, в которой гель составлял 7,5%.

Молекулярно-весовые характеристики наирита КР  
(партия 1037)

Таблица 2\*

Температура вальцевания °С	Время вальцев. в мин.	Средний мол. вес $\times 10^{-3}$			Коэффициент полидисперсн. $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	Число молекул в 1 г наирита КР $N_i \cdot 10^{-16}$
		$\bar{M}_v$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$		
30	3	205	329	420	2,05	294
	5	160	212	254	1,58	376
	7	145	186	210	1,28	415
	10	122	129	140	1,14	494
	15	113	120	122	1,08	533
	20	110	115	118	1,07	547
	30	110	114	116	1,05	547
60	110	114	116	1,05	547	
70	3	255	415	548	2,13	236
	5	210	342	405	1,93	387
	10	188	270	338	1,79	320
	20	179	238	275	1,53	336
	30	175	235	250	1,43	344
	60	175	235	250	1,43	344
100	3	—	440**	—	—	—
	5	262	396	502	1,95	230
	10	240	340	435	1,81	251
	20	232	330	375	1,61	260
	30	230	325	360	1,56	262
	60	230	325	360	1,56	262

\* Подобные результаты были получены и для партий 1039, 1041 и 1042.

\*\* Молекулярный вес растворенной части, гель составляет 7,5%.

Из кривых распределения (рис. 1) видно, что у наирита КР по мере вальцевания (при температуре 30°C) исчезают фракции с большими молекулярными весами и увеличиваются доли фракций средних диапазонов молекулярных весов; при этом максимумы дифференциальных кривых незначительно перемещаются в сторону меньших молекулярных весов. Это указывает на то, что при вальцевании наирита КР в основном происходит дробление сравнительно больших молекул, т. е. молекул, содержащих большое число полисульфидных связей.

С увеличением продолжительности вальцевания от 3 до 10 минут, при температуре 30°C (рис. 2, кривая 1) средний молекулярный вес наирита КР от 330,000 падает до 130,000, при температуре вальцевания 70°C (рис. 2, кривая 2) от 415,000 до 270,000, а при температуре вальцевания 100°C (рис. 2, кривая 3) от 440,000 (растворенная часть, гель 7,5%) падает до 340,000.

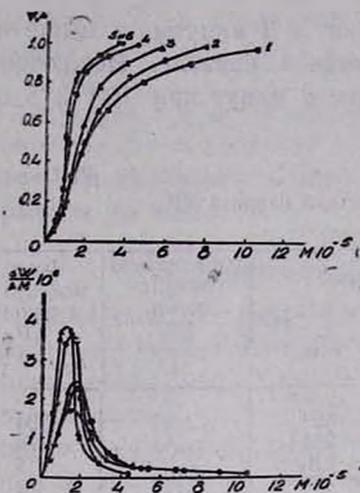


Рис. 1. Зависимость молекулярно-весового состава наирита КР от продолжительности вальцевания, при температуре 30°: 1 — после 3 минут, 2 — 5 минут, 3 — 7 минут, 4 — 10 минут, 5 — 15 минут, 6 — 20 минут вальцевания.

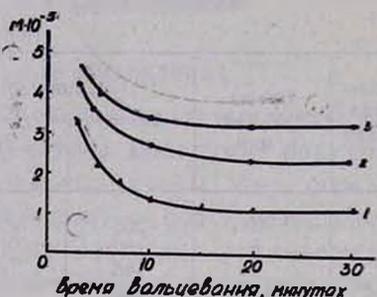


Рис. 2. Зависимость среднего молекулярного веса наирита КР от продолжительности вальцевания: 1 — 30°; 2 — 70°; 3 — 100°.

Дальнейшее вальцевание (до 60 минут) к заметному изменению молекулярного веса не приводит. Таким образом, с увеличением времени вальцевания молекулярный вес наирита КР уменьшается, стремясь к определенному значению, которое, видимо, определяется средним размером длины энергетически устойчивого отрезка в макромолекуле полимера при температуре вальцевания. Для серных наиритов длина этого среднего отрезка, видимо, в основном зависит от частоты повторения полисульфидных групп. Из сказанного следует, что предел дробления (пластикация) зависит от среднего значения „ $n$ “, т. е. от средней длины цепи ( $-\text{CH}_2-\text{CS}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ) из хлоропреновых звеньев между двумя полисульфидными участками в молекуле полимера.

Зависимость молекулярного веса наирита КР от времени вальцевания выражается соотношением:

$$\bar{M} = 1,95 \cdot 10^5 e^{\frac{0,46}{t}} \quad (\text{при } 30^\circ), \quad (1)$$

$$\bar{M} = 2,79 \cdot 10^5 e^{\frac{1,05}{\tau}} \quad (\text{при } 70^\circ), \quad (2)$$

$$\bar{M} = 2,92 \cdot 10^5 e^{\frac{1,5}{\tau}} \quad (\text{при } 100^\circ), \quad (3)$$

Как видно из рисунка 2, с повышением температуры пластикации, в пределах от  $30^\circ$  до  $100^\circ$  наблюдается уменьшение скорости пластикации, что, видимо, можно объяснить тем, что с увеличением температуры происходит повышение текучести: полимерные цепи свободно скользят друг относительно друга, не разрываясь. Наоборот, при низких температурах это скольжение затруднено, и механические деформации могут вызвать разрыв молекулярных цепей.

Параллельно с изучением изменения молекулярно-вещного состава наирита КР при механической пластикации исследовались также инфракрасные спектры поглощения проб. Спектры снимались в растворе четыреххлористого углерода в области  $3500-700 \text{ см}^{-1}$ . Изучение спектров показало, что за исключением полосы при  $1730 \text{ см}^{-1}$  (соответствующей группе  $\text{C}=\text{O}$ ), которая появляется при температуре  $100^\circ\text{C}$  после 10 минут вальцевания, в вальцованных образцах изменения спектра не наблюдается.

Из таблицы 3 видно, что рост пластичности наирита КР при вальцевании протекает симбатно с изменением среднего молекулярного веса и коэффициента полидисперсности. Из данных измерений видно также, что при вальцевании до 15 минут пластичность наирита КР возрастает, а после 15 минут остается постоянной. В этом интервале времени вальцевания остается неизменным также эластическое восстановление наирита КР (таблица 3).

На рисунке 3 приведены зависимости изменения числа молекул в 1 г полимера от времени и температуры вальцевания. Эти кривые могут быть выражены уравнением:

$$\Delta N = N_\tau - N_0 = a(1 - e^{-k\tau}), \quad (4)$$

где  $N_\tau$  — число молекул в одном г полимера после  $\tau$  минут вальцевания. Постоянные  $a$  и  $k$  уравнения (4) для каждой температуры определены из кривых рисунка 3 решением систем двух уравнений и имеют соответственно следующие значения: для температуры вальцевания  $30^\circ\text{C}$   $441,9 \cdot 10^{16}$ ;  $0,1874$ ; для  $70^\circ\text{C}$   $231 \cdot 10^{16}$ ;  $0,266$ ; а для  $100^\circ\text{C}$   $130 \cdot 10^{16}$ ;  $0,285$ .  $N_0$  — среднее число молекул в 1 г невальцованного наирита;  $\Delta N$  — приращение числа молекул полимера по ходу вальцевания.

Если учесть, что при механической пластикации происходит как деструкция, так и структурирование полимера, то, исходя из данных измерений, можно полагать, что в начале процесса вальцевания, когда число больших молекул относительно велико, деструкция преобладает над структурированием. По мере уменьшения количества высо-

комолекулярных фракций уменьшается число молекул, легко подвергаемых деструкции. По всей вероятности, после определенного времени вальцевания наступает равновесие между процессами деструкции и структурирования.

Таблица 3

Изменение пластичности и восстанавливаемости наирита КР в зависимости от времени вальцевания при различных температурах

Температура вальцевания °С	Время вальцевания в мин.	Пластичность по Карреру	Восстанавливаемость
30	3	0,46	0,90
	5	0,51	0,70
	7	0,56	0,60
	10	0,60	0,50
	15	0,67	0,40
	20	0,69	0,40
	30	0,69	0,40
70	3	0,33	0,78
	5	0,40	0,60
	10	0,45	0,50
	20	0,50	0,42
	30	0,53	0,35
	60	0,55	0,35
100	3	0,22	0,70
	5	0,30	0,55
	10	0,34	0,45
	20	0,38	0,38
	30	0,41	0,35
60	0,43	0,35	

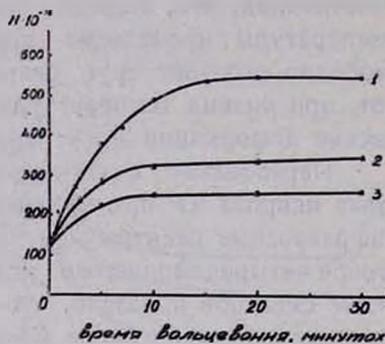


Рис. 3. Зависимость изменения числа молекул наирита КР в 1 г полимера от продолжительности вальцевания: 1 — 30°; 2 — 70°; 3 — 100°.

Научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 14 II 1966

ԿՐ ՆԱԻՐԻՏԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ-ԿՇՌԱՅԻՆ ԿԱԶՄԻ ԿԱԽՎԱՍՏՈՒԹՅՈՒՆԸ ՏԱՐՔԻՐ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆՆԵՐՈՒՄ ՄԵԽԱՆԻԿԱԿԱՆ ՊԼԱՍՏԻԿԱՑՄԱՆ ՏԵՎՈՂՈՒԹՅՈՒՆԻՑ

Ռ. Վ. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ, Ա. Զ. ԲԱՐՍԵԳՅԱՆ և Լ. Գ. ՄԵԼՔՈՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ռ մ

Ուսումնասիրված է գլանման տեղողության աղղեցությունը ԿՐ-նաիրիտի մոլեկուլային-կշռային կազմի և պլաստիկության վրա 30°, 70° և 100°C-ում: Ցույց է տրված, որ ԿՐ-նաիրիտի չգլանված նմուշների լուծելիությունը բենզոլի մեջ տատանվում է 50%-ի սահմաններում, իսկ երեք ըրպե գլանվելուց հետո այն լրիվ է լուծվում: Գլանման տեղողության մեծանալուն զուգ-

ընթաց (3—10 րոպե) պոլիմերի միջին մոլեկուլային կշիռը կտրուկ ընկնում է և այնքան պակի, որքան ցածր է գլանման շերտաստիճանը: Հետագա գլանումը (մինչև 60 րոպե) մոլեկուլային կշիռը զգալի փոփոխություն չի առաջացնում:

Յուլց է սրված, որ գլանման ժամանակ (0—30 րոպե) КР-նաիրիտի նմուշների ինֆրակարմիր կլանման սպեկտրը գործնականորեն մնում է անփոփոխ, բացի այն նմուշներից, որոնք գլանված են 100°C-ում, 10 րոպեից պակի տեղով թվաբար: Այդ դեպքում կլանվում է 1730 սմ<sup>-1</sup> տիրույթում, որը համապատասխանում է C=O խմբին:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, АН СССР, Москва, 1952; П. П. Кобеко, Аморфные вещества, АН СССР, Ленинград, 1952; С. Я. Френкель, УФН. 53. 160 (1954); Х. С. Багдасарян, Теория радикальной полимеризации, АН СССР, Москва, 1959, стр. 15.
2. Фарберов, Ю. Марголина, Ж. резин. прсм. № 3, 230 (1935); П. П. Жуков, В. А. Комаров, К. И. Грибова, Н. Л. Селиванова. Синтетический каучук № 4 (1936); Б. Кармин, Б. Бетц, Исследования в области высокомолекулярных соединений, АН СССР, Москва, 1949, стр. 129—137.
3. M. Pike, W. F. Watson, J. Pol. Sci., 9, 229 (1952); С. М. Липанов, М. С. Шульман, Тр. Всесоюзн. коллоидн. хим., АН СССР, Москва, 1959, стр. 272—283; Д. В. Шарковский, С. М. Липанов, Изв. АН БССР, 5, 115 (1953).
4. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Госхимиздат, Москва, 1953, стр. 63; Б. А. Догадкин, Химия и физика каучука, Химтехиздат, Москва, Ленинград, 1947, стр. 283; Г. С. Уитби, Синтетический каучук, Госхимиздат, Москва, Ленинград, 1957, стр. 759.
5. С. И. Зурабян, Н. Г. Карапетян, А. Н. Любимова, Изв. АН АрмССР, ХН, 12, 15 (1959).
6. W. E. Mochel, I. B. Nichols, C. I. Meghton, J. Am. Chem. Soc., 70, 2185 (1948); A. L. Klebanski, N. Ja. Zukerman, L. P. Fomina, J. Pol. Sci., 30, 363 (1958).
7. Л. Г. Мелконян, Н. С. Лебедев, А. Г. Сукиасян, Р. В. Багдасарян, Г. Г. Бадалян, Научно-технический сборник ГНТК Совета Министров АрмССР, серия: Химия и химическая технология, № 1, стр. 20, 1961; Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 333 (1956).
8. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, А. В. Геворкян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 483 (1964).
9. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. АН СССР, Москва, 1963, стр. 7.