

УДК 541.24+678.762.3+678.016-7+678.41

ВЛИЯНИЕ СРЕДНЕГО МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА, МВР И
РАЗВЕТВЛЕННОСТИ ПОЛИХЛОРОПРЕНА НА ФИЗИКО-
МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ
СВОЙСТВА ЕГО ВУЛКАНИЗАТОВ

Р. В. БАГДАСАРЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный
институт полимерных продуктов (Ереван)

Поступило 2 XII 1972

Показано, что с увеличением среднего молекулярного веса полихлоропрена закономерно увеличивается его прочность на разрыв и уменьшается исходная пластичность, но при одинаковых средних молекулярных весах чем больше разветвленность, тем ниже прочность на разрыв, исходная пластичность и тем хуже технологические свойства. Установлено, что пробы, имеющие одинаковые молекулярные веса, и выделенные при одинаковых степенях конверсии обладают неодинаковой разветвленностью. Пробы, синтезированные с применением в качестве регулятора трет-додецилмеркаптана, имеют примерно в 2 раза большую разветвленность, чем синтезированные с нормальным меркаптаном.

Табл. 1, библиограф. ссылки 7.

Несмотря на то, что характер влияния МВР и разветвленности на свойства полимеров и количественные закономерности этого влияния с достаточной определенностью еще не установлены, однако установлено, что МВР оказывает большое, порою определяющее влияние на физико-механические свойства полимера. Между тем, немногочисленные экспериментальные данные о зависимости физико-механических и эксплуатационных свойств каучуков и резин, опубликованные в литературе, освещают вопросы влияния исходного молекулярного веса полимера [1] и лишь незначительно—влияние МВР.

В этой связи установление количественной зависимости между физико-механическими и эксплуатационными свойствами макромолекул от их полидисперсности и разветвленности представляет значительный практический и теоретический интерес. С этой целью нами проведены некоторые исследования на примере полихлоропрена меркаптанового регулирования [2].

Экспериментальная часть и обсуждение

Полимеризация хлоропрена проводилась таким образом, чтобы получить полимеры приблизительно одинакового среднего молекулярного веса, применяя при этом в качестве регуляторов нормальные и третич-

ные додецилмеркаптаны и смесь нормальных меркаптанов C_7-C_{11} со средним молекулярным весом 170 [2]. Пробы, выделенные при разных степенях конверсии (45, 75 и 96—98%), стабилизировались 2,4,6-трет-бутилфенолом (11—23) и выделялись этиловым спиртом. Полимеры промывались и высушивались при 50° и остаточном давлении 100 мм рт. ст.; определялись средние молекулярные веса проб полимера и его полидисперсность.

Разветвленность проб оценивали по соотношению, приведенному в работе [3]:

$$g^{1/2} = [\eta]_g / [\eta]_l = (\bar{R}^2_g)^{1/2} / \bar{R}^2_l, \quad (1)$$

где индексы g и l относятся соответственно к разветвленным и линейным полимерам разного коэффициента полимеризации.

Число узлов разветвлений m рассчитывали, исходя из трифункциональной модели [3]:

$$g^n = \left[\left(1 + \frac{m}{7} \right)^{1/2} + \frac{4m}{9\pi} \right]^{-1/2}, \quad (2)$$

а число мономерных единиц, входящих в одну ветвь, — по формуле

$$n = \bar{M}_w / M_0 (1 + 2m), \quad (3)$$

где M_0 — молекулярный вес мономерного звена, $\bar{M}_w$ — средневесовой молекулярный вес, определенный методом светорассеяния.

Из данных, приведенных в таблице, видно, что пробы, имеющие одинаковые молекулярные веса и выделенные при одинаковых степенях конверсии, обладают неодинаковой разветвленностью. Пробы, синтезированные с применением в качестве регулятора трет-додецилмеркаптана, имеют, примерно, в 2 раза большую разветвленность. С увеличением молекулярного веса полихлоропрена закономерно уменьшается пластичность, но при одинаковых молекулярных весах чем больше разветвленность, тем ниже пластичность и тем хуже технологические свойства полимеров.

Высокая исходная пластичность наирита, регулируемая смесью меркаптанов C_7-C_{11} или $n-C_{12}$, обуславливает лучшие его технологические свойства по сравнению с наиритом, регулируемым трет-додецилмеркаптаном. Высокая исходная пластичность способствует получению более однородных резиновых смесей, уменьшению тепловыделения при смешении наирита с компонентами и позволяет сократить время, необходимое для смешения каучука с ингредиентами резиновой смеси.

Для определения прочности на разрыв, относительного и остаточного удлинения вулканизатов готовились ненаполненные смеси на основе наиритов меркаптанового регулирования. Из данных таблицы видно, что с увеличением среднего молекулярного веса полихлоропрена закономерно увеличивается прочность на разрыв, но при одинаковых средних молекулярных весах чем больше разветвленность, тем ниже прочность

на разрыв. Это можно объяснить представлением Флори [4], развитым Догадкиным, Сандомирским [5], Касаточкиным и Лукиным [6], согласно которому механическая прочность на разрыв зависит, прежде всего, от количества предельно ориентированных молекулярных цепей к моменту разрыва и энергии межмолекулярного взаимодействия.

При деформации растяжения количество предельно ориентированных молекулярных цепей и их число в единице объема будет тем больше, чем меньше в вулканизате свободных концов, не вошедших в сетку.

При данном содержании поперечных связей структура молекулярной сетки вулканизата разветвленных полимеров должна обладать большим количеством изъянов, обусловленных наличием значительного числа свободных концов межмолекулярных цепей, не ориентирующихся при растяжении [4]. Эти изъяны являются, по-видимому, механически наиболее слабыми местами в молекулярной сетке вулканизатов и обуславливают разрыв образцов при сравнительно небольших напряжениях [7].

При увеличении степени полимеризации длина основной цепи макромолекул разветвленных полимеров растет сравнительно медленно; поэтому увеличение прочности полимера вследствие роста молекулярных цепей и большей способности их к ориентации [6] может не компенсировать ослабления сетки вулканизатов, обусловленного возникновением новых изъянов в ее структуре. Это обстоятельство, по-видимому, является причиной низкой прочности вулканизатов полихлоропрена, синтезированного *трет*-додецилмеркаптаном (концентрация 0,7% по мономеру), выделенного при 98% конверсии.

Эластические свойства каучуков проявляются в величине усадки резиновых смесей. Определение усадки производилось путем измерения калибра каландрованной смеси спустя 40 мин. после снятия ее с каландра. Зазор между валками 1 мм, температура валков каландра 40°; оценка его поверхности производилась визуально. Результаты указанных определений приведены в таблице.

Как видно из таблицы, чем меньше средний молекулярный вес, полидисперсность, разветвленность и высокомолекулярный хвост фракций на МВР полихлоропрена [2], тем меньше усадка, являющаяся одной из основных показателей, характеризующая технологические свойства каучука.

Данные исследования показывают, что отсутствие поперечных связей, низкая степень разветвленности и полидисперсности полимерных цепей, а также сравнительно низкая усадка наирита, легко достигаемая при применении смесей *n*-меркаптанов со средним молекулярным весом 170+20, повышают стабильность и исходную пластичность полимера. Поэтому такой метод регулирования вышеуказанных параметров наирита, по-видимому, является весьма перспективным, поскольку повышенная стабильность и относительно высокая исходная пластичность являются основными параметрами, обеспечивающими хорошие технологические свойства полимера при его обработке и эксплуатации.

Таблица

Зависимость среднего молекулярного веса и разветвленности полихлоропрена на физико-механические и эксплуатационные свойства их вулканизатов

% задаваемого меркаптана на мономер	Конверсия, %	Средний весовой мол. вес, $M_w \cdot 10^{-3}$	Полидисперсность, M_w/M_n	m	n	Исходная пластичность по Картеру	Физико-механические показатели			Усадка, %
							прочность на разрыв, кг/см ²	относительное удлинение, %	остаточное удлинение, %	
Регулятор $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$										
0,32	45	300	2,05	7	226	0,41	240	1020	14	—
	75	455	2,25	8	302	0,39	267	980	14	150
	98	805	3,20	16	275	0,35	252	920	12	220
0,35	45	221	1,67	6	192	0,44	224	1050	16	—
	75	308	1,95	7	232	0,43	255	1080	16	100
	95	442	2,26	11	212	0,41	254	1000	14	170
0,40	45	172	1,55	4	216	0,50	195	1120	16	—
	75	205	1,78	4	258	0,50	210	1120	16	70
	97	250	2,05	9	149	0,48	215	1100	16	85
Регулятор $\text{трет-C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$										
0,70	45	318	2,54	15	115	0,32	218	825	10	—
	75	405	2,70	16	138	0,30	250	820	8	190
	96	830	3,98	22	208	0,20	235	780	8	280
0,90	45	262	1,52	8	174	0,45	228	930	12	—
	75	310	1,65	9	180	0,42	250	950	12	120
	97	550	2,95	15	200	0,36	235	910	12	220
1,0	45	203	1,39	6	176	0,48	198	1020	12	—
	75	240	1,55	8	152	0,47	225	1050	12	75
	98	310	1,92	12	140	0,45	207	980	12	120
Регулятор $n\text{-C}_7\text{-C}_{11}$										
0,22	45	260	1,85	5	266	0,45	234	920	12	—
	75	345	2,08	6	300	0,42	260	960	12	120
	98	765	2,75	10	406	0,38	280	910	12	180
0,25	45	235	1,75	4	296	0,45	224	938	12	—
	75	290	1,86	4	365	0,44	240	970	12	75
	96	405	2,17	8	296	0,41	250	920	12	100
0,30	45	205	1,65	2	463	0,50	205	1050	10	—
	75	240	1,76	2	542	0,48	235	1000	10	50
	98	287	1,98	4	362	0,46	240	990	8	60

ՊՈԼԻՔԼՈՐԱՊՐԵՆԻ ՄԻՋԻՆ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԿՇՈՒ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱ-ԿՇՈՒԱՅԻՆ ԵՎ ՃՅՈՒՂԱՎՈՐՎԱԾՈՒԹՅԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՆՐԱ ՎՈՒԼԿԱՆԻԶԱՏԻ ՖԻԶԻԿԱ-ՄԵԽԱՆԻԿԱԿԱՆ ԵՎ ՇԱՀԱԳՈՐԾՄԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Ռ. Վ. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ պոլիքլորապրենի միջին մոլեկուլային կշռի մեծանալուն զուգընթաց աճում է նրա կտրման ամրությունը, նվազում է նախնական պլաստիկությունը, սակայն միևնույն միջին մոլեկուլային կշռն ունեցող նրա մոլեկուլներում որքան շատ է շղթայի ճյուղավորվածությունը, այնքան փոքր է կտրվելու ամրությունը և վատ են տեխնոլոգիական հատկությունները:

Ապացուցված է, որ որպես մոլեկուլային կշռի կարգավորիչ երրորդային դոդեցիլմերկապտանն օգտագործելիս սինթեզված պոլիմերը մոտավորապես 2 անգամ ավելի ճյուղավորված է լինում, քան առաջնայինի օգնությամբ սինթեզվածը, շնայած նրան, որ պոլիմերներն անշատված են փոխարկման (կոնվերսիայի) և ունեն միևնույն միջին մոլեկուլային կշիռները:

THE EFFECT OF AVERAGE MOLECULAR WEIGHT, MOLECULAR-WEIGHT DISTRIBUTION AND BRANCHING OF POLYCHLOROPRENE ON THE PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF ITS VULCANIZATES

R. V. BAGDASSARIAN

It has been shown, that increasing of the average molecular weight of polychloroprene increases the tensile strength and decreases the initial plasticity of the polymer. In case of equal molecular weights of polymers, the more the branching, the less in its tensile strength. It is found that polymers, which have the same molecular weights and which are precipitated at the same conversion may have different branchings. Depending on the type of sulfur containing compounds used i. e. dodecylmercaptane leading too a twice higher degree of branching compared to ordinary mercaptane.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. L. Zapp, F. B. Batdwin, Ind. Eng. Chem., 38, 948 (1946); B. L. Johnson, Ind. Eng. Chem., 40, 351 (1948); J. A. Janke, J. Polymer Sci., 3, 576 (1948); И. Я. Поддубный, В. Н. Рейх, Е. И. Старовойтова, В. Г. Назаров, Каучук и резина, № 2, 6 (1958); А. С. Новиков, М. Б. Хайкина, Т. Б. Дорохина, М. И. Архангельская, Колл. ж., 15, 51 (1953).
2. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Р. А. Карапетян, Арм. хим. ж., 19, 733 (1966).
3. В. Н. Zimm, R. W. Kilb, J. Polymer. Sci., 37, 19 (1959).
4. P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc., 69, 2893 (1947).
5. Б. А. Догадкин, Д. М. Сандомирский, Колл. ж., 13, 267 (1950).
6. Б. В. Лукин, В. Касаточкин, Сб. «Исследования по физике и химии каучука и резины». Госхимиздат, 1950, стр. 74; Б. В. Лукин, ЖТФ, 21, 663 (1951); А. П. Александров, Ю. С. Лазурин, ДАН СССР, 45, 308 (1944).
7. Г. И. Бартнев, ДАН СССР, 84, 487 (1952).