

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

III. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ НА МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС ХЛОРИРОВАННОГО СИНТЕТИЧЕСКОГО ИЗОПРЕНОВОГО КАУЧУКА

К. А. ТОРОСЯН, Э. С. ВОСКАНЯН, Г. М. МКРЯН и Н. Г. КАРАПЕТЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных продуктов, Ереван

Поступило 4 IV 1974

Изучено влияние исходной пластичности каучука, температуры хлорирования, содержания связанного хлора, дневного света, наличия в системе ренацита и кислорода на изменение молекулярного веса (МВ) хлорированного газообразным хлором СКИ-3П (ХСКИ). Показано, что МВ хлорированного каучука сильно зависит от указанных факторов. Изменение их позволяет регулировать МВ и получить ХСКИ с широким интервалом МВ.

Табл. 3, библиограф. ссылок 5.

Одним из основных факторов, определяющих область применения хлорированных каучуков, является их молекулярный вес. Как известно, во время хлорирования изопреновых каучуков наблюдается падение МВ от 300000 до 30000 [1]. Однако до настоящего времени изучению влияния условий реакции и различных добавок на изменение МВ хлоркаучука уделено недостаточное внимание:

Более подробно этот вопрос для НК и эмульсионного полиизопрена изучил Д'Иани [2], предлагавший подвергать старению растворы полиизопрена в присутствии кислорода или перекиси бензоила. В патенте [3] предлагается до или во время хлорирования обрабатывать растворы каучука иодом, ацетилхлоридом или хлоридом алюминия. Однако эти способы малоэффективны, а в последнем предусматривается введение в реакционную массу галондсодержащих веществ, отрицательно влияющих на качество продукта.

В продолжение наших исследований по разработке промышленного способа получения хлорированных каучуков на основе полиизопренового каучука [1] в настоящей работе изучена возможность регулирования МВ ХСКИ с помощью изменения исходной пластичности каучука, температуры хлорирования, содержания связанного хлора и введения деструкционных агентов.

Экспериментальная часть

Во всех опытах исходным образцом служил синтетический изопре-новый каучук марки СКИ-3П, освобожденный от примесей экстрагиро-ванием бензолом в приборе Сокслетта и переосажденный метанолом из бензола.

Хлорирование СКИ проводилось в 4—5% растворе четыреххлори-стого углерода избытком газообразного хлора. Подробная методика хло-рирования описана в [1]. Для определения влияния исходной пластич-ности каучука, температуры хлорирования, деструкционных агентов на МВ хлоркаучука растворы каучука хлорировались до одинакового со-держания связанного хлора, дегазировались азотом, высаживались и определялись соответствующие показатели.

Средневесовой МВ ($\bar{M}_w$) хлоркаучука определяли вискозиметри-ческим методом [4].

Для определения влияния содержания связанного хлора на МВ хлор-каучука в конце хлорирования через определенные промежутки времени отбирались пробы, осаждались этанолом, и в них определялось содержа-ние связанного хлора по методу Шенигера [5]. В некоторых случаях определялась только кинематическая вязкость 20% растворов ХСКИ в ксилоле при 20°, названная условно стандартной вязкостью.

Результаты и их обсуждение

Рассмотрение табл. 1 показывает, что увеличение пластичности ис-ходного каучука (уменьшение МВ) от 0,68 до 0,88 приводит к падению средневесового МВ ХСКИ примерно в 3 раза.

Таблица 1

МВ* СКИ	Пластичность по Карреру	Содержание хлора, %	Стандартная вязкость, сст	$\bar{M}_w$
150000	0,68	68,3	125,4	94320
130000	0,72	67,4	68,6	68540
105000	0,80	65,8	36,4	53000
88500	0,88	66,2	22,6	36000

* МВ каучука определен после экстрагирования бензолом и осаждения.

Так как широкое применение находят хлоркаучуки со стандартной вязкостью 10—60 сст, то оптимальная пластичность выбиралась в преде-ле 0,72—0,90. Для получения низковязкого ХСКИ надо иметь СКИ с пластичностью выше 0,90. Однако это требует длительного вальцевания, кроме того, работа с таким каучуком из-за его мягкости и липкости свя-зана с неудобствами. Поэтому изучалась возможность деструкции каучу-ка в растворе до и во время хлорирования деструкционными агентами—кислородом и ренацитом (трихлортиофенол). Оказалось, что пропуска-

ние кислорода через раствор каучука при нагревании (50—60°) и перемешивании в течение 6 час. приводит к падению вязкости раствора в 1,5 раза. Аналогично влияет и добавление ренацита в количестве 1—2% от веса каучука в раствор до и во время хлорирования.

Изучение окислительной деструкции каучука кислородом в условиях хлорирования показало существенное влияние последнего на МВ ХСКИ. В табл. 2 приведены результаты двух опытов хлорирования СКИ с одинаковой пластичностью, но с подачей кислорода в последние 2 часа в один из них. Деструкция кислородом оказалась более эффективной, т. к. варьированием времени его подачи можно легко регулировать МВ. По-видимому, какое-то количество кислорода входит в полимерную цепь, образуя более слабые связи, чем обычные, и при подаче хлора разрываются именно эти связи, приводя к значительному уменьшению МВ хлоркаучука.

Таблица 2

Время хлорирования, час.	Без кислорода		С кислородом	
	содержание хлора, %	стандартная вязкость, сст	содержание хлора, %	стандартная вязкость, сст
3,5	65,5	85,00	65,7	80,50
4,25	68,5	61,70	68,8	21,56
5,5	70,5	27,45	70,3	8,87

В табл. 3 приведены результаты опытов, показывающие зависимость МВ ХСКИ от содержания связанного хлора в хлоркаучуке. Введение последних 2—4% хлора в молекулу хлоркаучука протекает весьма трудно и, по-видимому, сопровождается сильной деструкцией.

Таблица 3

Содержание хлора, %	Стандартная вязкость, сст	$\bar{M}_w$	Примечание
62,2	108,30	71800	В опыте использован СКИ с пластичностью 0,88
63,6	63,13	68540	
65,5	51,28	59000	
66,5	32,50	50000	
67,2	23,65	36600	

Изучалось также влияние дневного света на МВ хлоркаучука. Оказалось, что дневной свет в процессе хлорирования значительно способствует деструкции каучука. Хлорирование СКИ с пластичностью 0,86 в темноте и при дневном освещении приводит к ХСКИ со стандартной вязкостью 58 и 24,57 сст, соответственно. Поэтому в промышленных условиях для получения низкомолекулярных хлоркаучуков необходимо увеличение времени подачи кислорода или применение ренацита.

Можно было полагать, что повышение температуры хлорирования также приведет к некоторому уменьшению МВ ХСКИ. Однако, изучая зависимость МВ от температуры хлорирования в интервале $45-72^\circ$, мы установили, что она практически не влияет на МВ ХСКИ. По-видимому, в температурном интервале $45-72^\circ$ деструкция каучука главным образом протекает под воздействием света, воздуха и хлора.

Таким образом, на основании проведенного исследования установлено, что МВ хлоркаучука зависит от многих факторов, изменение которых позволяет регулировать МВ и получить ХСКИ с желаемым молекулярным весом.

ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

III. ՄԻ ՔԱՆԻ ՀԱՎՏՈՐՆԵՐԻ ԱՋԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՔԼՈՐԱԾ ՍԻՆԹԵՏԻԿ ԻՋՈՊՐԵՆԱՅԻՆ ԿԱՌԵՑՈՒԿԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԿՇՈՒ ՎՐԱ

Կ. Ա. ԹՈՐՈՍՅԱՆ, Է. Ս. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Գ. Մ. ՄԿՐՅԱՆ և Ն. Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ պլաստիկության աճը բերում է քլորացված սինթետիկ իզոպրենային կաուչուկի (ՔՍԻԿ) մոլեկուլյար կշռի անկման: Նույն ազդեցությունն են ունենում նաև կաուչուկի լուծույթում թթվածնի և տրիքլորիդիոֆենոլի առկայությունը, ինչպես նախքան քլորելու, այնպես էլ քլորման ընթացքում:

ՄԿ-ի վրա խիստ կերպով ազդում է ցերեկային լույսը և քլորկաուչուկում կապված քլորի պարունակության աճը: Հավաքույն արդյունք է տալիս քլորման ընթացքում քլորի հետ միաժամանակ թթվածին տալը և, որ փոփոխելով թրթվածնի սրման ժամանակը, հնարավոր է կարգավորել ՔՍԻԿ-ի ՄԿ, Հաստատված է, որ փոփոխելով վերը նշված ֆակտորները կարելի է ստանալ ցանկացած ՄԿ-ով քլորկաուչուկ:

CHEMICAL TRANSFORMATIONS OF POLYMERS

III. THE INFLUENCE OF CERTAIN FACTORS ON THE MOLECULAR WEIGHT OF CHLORINATED SYNTHETIC ISOPRENE RUBBER

K. A. TOROSSIAN, E. S. VOSKANIAN, G. M. MKRIAN and N. G. KARAPETIAN

The influence of initial plasticity of the rubber, chlorination temperature, chlorine content, daylight, renacite and oxygen content in the system as destructive agents on the molecular weight of chlorinated isoprene rubber has been studied.

It has been shown, that by changing these factors chlorinated rubber with desired molecular weight may be produced.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. А. Торосян, Э. С. Восканян, Г. М. Мкрян, Н. Г. Карапетян, Арм. хим. ж., 26, 413 (1973); Н. Г. Карапетян, Г. М. Мкрян, К. А. Торосян, Авт. свид. СССР № 292991, Бюлл. изобр., № 5, 1971.
2. D. D. Ianni, F. J. Naples, Ind. Eng. Chem., 38, 1175 (1946).
3. Пат. США, 2571. 346 (1951); [С. А., 48, 3317 (1952)].
4. А. В. Геворкян, Л. Х. Симонян, К. А. Торосян, А. Ш. Сафаров, Высокомол. соед., 16 А, 385 (1974).
5. Н. В. Соколова, В. А. Арестова, Н. А. Николаева, ЖАХ, 4, 472 (1959).