

УДК 678.763 2:678.023:541.12.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ СТАБИЛИЗАТОРОВ ПРИ МЕХАНО- ДЕСТРУКЦИИ НА МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС И ВЯЗКО- ПЛАСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХЛОРОПРЕНОВОГО КАУЧУКА

Д. Г. ГЕОЛЕЦЯН, Ю. К. КАБАЛЯН и Н. Д. ЗАХАРОВ

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
полимерных продуктов, Ереван

Ярославский политехнический институт

Поступило 27 XI 1973

Изучено влияние стабилизаторов (бисалкофен БП, неозон Д и П-23) на молекулярный вес и вязкость по Муни наирита П в ходе пластикации в среде воздуха при 25°

Показано, что стабилизатор бисалкофен БП (НГ-2246) дает возможность изменять молекулярный вес и вязкость по Муни наирита П в широких пределах. Использование неозона Д и П-23 в наирите П ограничивает возможность изменения молекулярного веса.

Выведено соотношение, связывающее молекулярный вес наирита П с вязкостью по Муни.

Рис. 3. табл. 1, библиограф. ссылки 5.

Основным следствием механо-химического превращения (механо-деструкции) полимеров является падение молекулярного веса с определенной закономерностью, что, в свою очередь, приводит к изменению вязко-пластических свойств полимеров [1—4].

Задача состоит в том, чтобы по мере возможности замедлить химические процессы, приводящие к разрушению полимера, что достигается использованием стабилизаторов.

В настоящей работе изучено влияние различных стабилизаторов: фенил-β-нафтиламина (неозон Д), бис-(2-окси-5-метил-3-трет-бутилфенил)-метана (бисалкофен БП) и 2,4,6-три-трет-бутилфенола (П-23) на молекулярный вес и вязко-пластические свойства хлоропренового каучука—наирита П.

Экспериментальная часть

Наирит П, полученный эмульсионной полимеризацией хлоропрена, характеризуется высокой стабильностью свойств при хранении из-за отсутствия в основной макроцепи сульфидных и полисульфидных связей.

Для исследования был использован наирит П без стабилизатора с исходным средним молекулярным весом 340000. Пластикация каучука проводилась на лабораторных микровальцах.

Стабилизатор в количестве 2% вводился в каучук в процессе пластикации и изучалась кинетика изменения молекулярного веса, вязкости и пластичности.

Молекулярный вес исследуемого каучука определялся вискозиметрически в бензоле при 20° по формуле [5].

$$[\eta] = 0,16 \cdot 10^{-4} \bar{M}^{0,70}.$$

Вязкость каучука определялась на вискозиметре типа Муни при 100°.

Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 1, при пластикации без стабилизатора (кр. 1) молекулярный вес уменьшается, что свидетельствует о преобладании скорости деструкции над скоростью структурирования. Образовавшиеся при пластикации макрорадикалы стабилизируются кислородом воздуха и молекулярный вес уменьшается. Введение стабилизатора НГ-2246 в наирит П незначительно сказывается на скорости изменения молекулярного веса (рис 1, кр. 2). При деструкции стабилизатор взаимодействует с образовавшимися в процессе пластикации макрорадикалами, образуя стабильную макромолекулу с одновременным отщеплением нового свободного радикала. В данном случае стабилизатор и кислород воздуха расходуются в основном на стабилизацию макрорадикала.

При применении стабилизаторов П-23 (кр. 4) и неозона Д (кр. 3) наблюдаются аналогичные закономерности изменения молекулярного веса.

В начале процесса пластикации, когда число больших молекул относительно велико, деструкция преобладает над структурированием и молекулярный вес уменьшается. Однако уже через 12—15 мин. пластикации значение среднего молекулярного веса не изменяется, что можно объяснить равенством скоростей деструкции и структурирования. Стабилизаторы (П-23 и неозон Д) при этом уже частично участвуют в стабилизации образовавшихся макрорадикалов, что сказывается на среднем молекулярном весе наирита П.

Исходя из этого можно сказать, что стабилизаторы П-23 и неозон Д при пластикации наирита П на воздухе при 25° уменьшают эффективность деструкции (кр. 3 и 4).

На рис. 2. приведена зависимость вязкости по Муни наирита П с различными стабилизаторами (НГ-2246, неозон Д, П-23) от времени пластикации в воздухе при 25°, откуда видно, что в течение всего времени пластикации наирита П без стабилизатора и со стабилизатором НГ-2246 значение вязкости по Муни снижается (кр. 1,2).

При введении неозона Д и П-23 вязкость по Муни наирита П принимает свое определенное минимальное значение после 12—15 мин. пластикации (кр. 3,4).

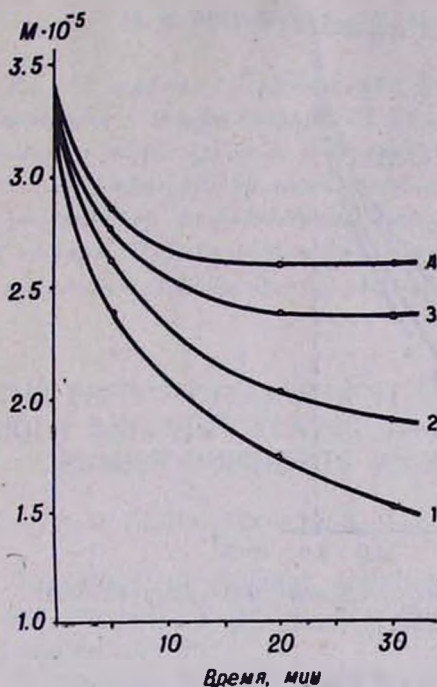


Рис. 1. Изменение среднего молекулярного веса наирита П при пластикации в присутствии разных стабилизаторов: 1 — без стабилизатора, 2 — НГ-2246, 3 — неозон Д, 4 — П-23.

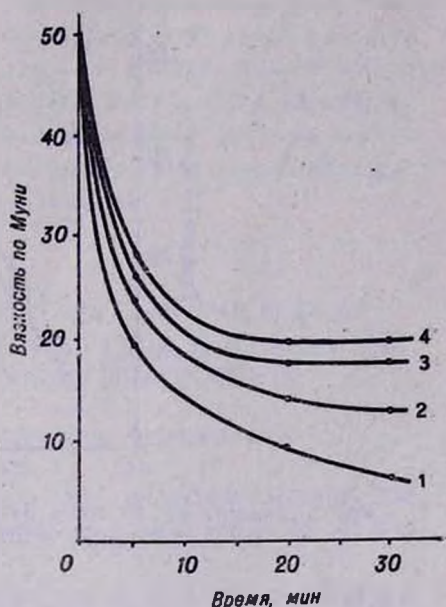


Рис. 2. Зависимость вязкости по Муни наирита П от времени пластикации в присутствии разных стабилизаторов: 1 — без стабилизатора, 2 — НГ-2246, 3 — неозон Д, 4 — П-23.

Полученные результаты свидетельствуют о наличии корреляции между молекулярным весом и вязкостью по Муни для наирита П, заправленного различными стабилизаторами. В связи с этим на рис. 3 приведена зависимость вязкости по Муни от среднего молекулярного веса наирита П, которая может быть описана уравнением

$$M_r = M_{\infty} + A_1 e^{k \ln \frac{\mu_r - \mu_{\infty}}{A_2}}$$

где M_{∞} — минимальный молекулярный вес полимера, A_1 , A_2 — постоянные для полимера данного молекулярного веса, μ_{∞} — минимальная вязкость по Муни данного полимера, k — константа скорости деградации.

Данное уравнение выведено при использовании зависимостей молекулярного веса и вязкости по Муни от времени вальцевания согласно [1].

Значения констант уравнения, рассчитанные из экспериментальных данных (рис. 3) на электронно-вычислительной машине «Наирн», приведены в таблице.

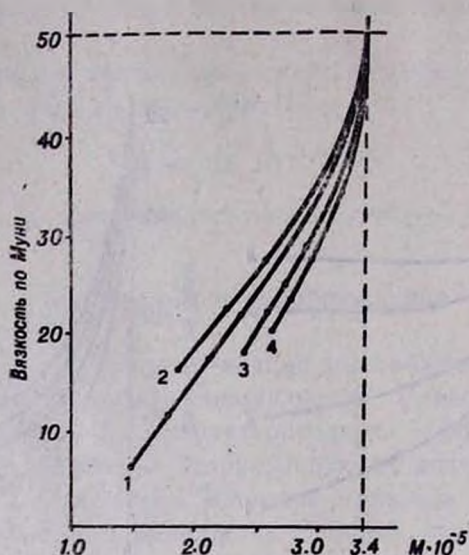


Рис. 3. Зависимость вязкости по Муну от среднего молекулярного веса: 1 — без стабилизатора, 2 — НГ-2246, 3 — неозон Д, 4 — П-23.

Как видно из приведенной таблицы, экспериментальные данные существенно различаются от рассчитанных на ЭВМ.

Таблица

Сравнение экспериментальных данных с расчетными

Стабилизатор	M_0	$M \cdot 10^{-5}$		$A_1 \cdot 10^{-5}$		μ_0	μ_0		A_2		k
		эксп.	расч.	эксп.	расч.		эксп.	расч.	эксп.	расч.	
Без стабилизатора	3,4	1,5	1,73	1,9	1,70	48	5,0	7,73	43,0	40,02	0,88
НГ-2246	3,4	1,9	1,93	1,5	1,44	48	13,0	14,50	35,0	32,50	0,63
Неозон Д	3,4	2,4	2,40	1,0	1,04	48	17,5	17,48	30,5	29,60	0,87
П-23	3,4	2,6	2,61	0,8	0,82	48	20,0	19,10	28,0	28,00	0,84

Выведенное уравнение имеет большое практическое значение, т. к. облегчает выбор режима переработки для получения полимера с заданным средним молекулярным весом.

ՄԵԽԱՆԱ-ԴԵՄՏՐՈՒԿՑԻԱՅԻ ԺԱՄԱՆԱԿ ՏԱՐՐԵՐ ԿԱՅՈՒՆԱՑՈՒՑԻՉՆԵՐԻ
ԱՁԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՓԼՈՐԱՊՐԵՆԱՅԻՆ ԿԱՌԻՉՈՒԿԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ
ԿՇՌԻ ԵՎ ՄԱԾՈՒՑԻԿՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Ձ. Գ. ԳՅՈԼԵՏԻԱՆ, ՅԱՆ. Կ. ԿԱԲԱԼԻԱՆ և Ն. Դ. ԶԱԽԱՐՈՎ

Ցույց է տրված, որ բխակոֆեն ԲՊ (ՈԴ-2246) կայունացուցիչը հնարավորություն է տալիս նախիրիտ Պ-ի պլաստիկացիայի ընթացքում փոփոխել նրա մոլեկուլային կշիռը և մածուցիկությունը ըստ Մոմիի նեոզոն «Դ» և Պ-23 կայունացուցիչների օգտագործման դեպքում նախիրիտ Պ-ի վերահիշյալ հատկությունների փոփոխման սահմանը խիստ փոքրանում է: Դուրս է բերված նախիրիտ Պ-ի մոլեկուլային կշռի և մածուցիկության կապը՝ վերահիշյալ կայունացուցիչների օգտագործման պայմաններում:

THE EFFECT OF DIFFERENT STABILIZERS ON MOLECULAR WEIGHT AND VISCOELASTIC PROPERTIES OF A CHLOROPRENE RUBBER DURING ITS MECHANICAL DESTRUCTION

D. G. GEOLETSIAN, Yu. K. KABALIAN and N. D. ZAKHAROV

The effect of different stabilizers on the molecular weight and Mooney viscosity of Nalrit P in the course of plasticization in air has been studied at 25°C.

Bisalkophen BP (NG-2246) has been shown to change the molecular weight and Mooney viscosity of Nalrit P over a wide range. The use of Neozone D and P-23 in Nalrit P limits the changes of molecular weight.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. К. Барамбойм, Механохимия высокомолекулярных соединений, Изд. «Химия», М., 1971, стр. 42.
2. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Изд. «Химия», М., 1968, стр. 56.
3. Д. Г. Геолецян, Р. В. Багдасарян, С. П. Хачикян, Ю. К. Кабалян, Высокомол. соед., 14, 466 (1972).
4. Д. Г. Геолецян, Ю. К. Кабалян, Каучук и резина, 11, 17 (1972).
5. А. В. Геворкян, Е. С. Егиян, Н. Г. Оганесян, Р. В. Багдасарян, Высокомол. соед., А12, 1078 (1970).