

has been investigated. Polyvinylacetate thus obtained shows high molecular weight and minor amount of acetate groups.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авт. свид. 654626 (1979), СССР/Сорокин А. Я., Кузнецова В. А., Сироткина В. И., Никитина С. Г. — Бюлл. изобр. № 12 (1979).
2. Сорокин А. Я., Кузнецова В. А., Никитина С. Г. — Пластмассы, 1974, № 5, с. 63.
3. Николаев А. Ф., Белгородская К. В., Дервакина Н. И. — ВМС, 1962, т. VI Б, № 1Ц, с. 844.
4. Чалтыкян О. А., Бейлерян Н. М. — Изв. АН АрмССР, 1961, т. 14, с. 203.
5. Гукасян Т. Т., Мхитарян Р. П., Бейлерян Н. М. — Уч. зап. ЕГУ, 1977, № 3, с. 69.
6. Кузаев А. И., Колесникова С. Д., Брикентштейн А. А. — ВМС, 1975, т. 17А, № 6, с. 1327.

Армянский химический журнал, т. 40, № 11, стр. 723—729 (1987 г.)

УДК 678—473

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ КОНВЕРСИИ ХЛОРОПРЕНОВОГО КАУЧУКА НА СВОЙСТВА КЛЕЕВ

С. А. КРОЯН, О. А. КОСЯН, С. Ц. ПАПИКЯН, Г. В. МОВСИСЯН,
Л. И. БАЛАЯН, Н. С. БОШНЯКОВ и В. П. ФОКИН

Научно-производственное объединение НПО «Полимерклея», Кировакан

Поступило 22 IV 1986

Изучена зависимость физико-механических свойств и жизнеспособности клеевых композиций на основе хлоропренового каучука (ХК) НТ от степени конверсии и времени его пластикации.

Наилучшие показатели имеют клеевые композиции на основе ХК со степенью конверсии 90%, индексом полидисперсности, равным 2,3, и оптимальным временем пластикации $40 \pm \Delta t$ мин. Дальнейшее увеличение степени конверсии и времени пластикации приводит к сужению ММР, увеличению молекулярно-массовых и ухудшению прочностных характеристик клеевых соединений.

Рис. 4, табл. 1, библи. ссылки 7.

Быстрыми темпами расширяются области применения хлоропреновых каучуков (ХК) в различных отраслях народного хозяйства благодаря комплексу ценных свойств: относительной огнестойкости, высокой прочности и стойкости к различным видам старения, а также воздействию агрессивных сред. Эти и ряд других свойств сделали ХК незаменимыми и в клеевых композициях.

Однако наряду с гаммой положительных свойств хлоропреновые каучуки имеют большой недостаток—нестабильность при переработке и хранении. Это часто приводит к невоспроизводимости адгезионных, технологических и других свойств клеев.

Очевидно, что свойства каучуков и композиций на их основе можно стабилизировать и улучшить оптимизацией технологических режимов переработки полимера, молекулярной массы (ММ), молекулярно-массового распределения (ММР), распределения по типу функциональности (РТФ) и др.

В данной работе решалась задача определения рациональных молекулярно-массовых характеристик каучука НТ клеевого назначения, а также оптимального времени пластикации ХК путем изучения закономерностей изменения молекулярных параметров.

Наиболее легко регулируемые параметрами технологического процесса получения ХК, непосредственно ответственными за молекулярную массу и ММР каучуков, является время полимеризации, определяющее степень конверсии мономера. Поэтому, на наш взгляд, наиболее целесообразной являлась оценка влияния ММ и ММР полимера на свойства каучуков и клеев на их основе, варьированием именно степени конверсии мономера. При этом другие условия синтеза (температура, природа и количество регуляторов) оставались неизменными.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования взяты партии ХК № 130, 58, 59 со степенями конверсии, близкими к 100%, и партии № 1, 2, 3 со степенями конверсии 80, 90, 100%, соответственно, полученные из НПО «Наирит».

Влияние молекулярно-массовых характеристик, а также режима пластикации на адгезионные свойства изучались на примере клея ГИПК-219 (ТУ 6-05-251-21-78).

Пластикацию наирита проводили на промышленных вальцах марки СмПД-1500 (фракция 1:1,14) при водяном охлаждении валиков. Загрузка вальцовой смеси во всех опытах равнялась 30 кг.

Выбор оптимального времени пластикации осуществляли по изменению прочности клея при отслаивании ПВХ—окрашенная сталь, через 3 и 48 ч после склеивания согласно ТУ 6-05-251-21-78. Вязкость клея измеряли по Брукфильду РВТ при 25°. Вязкость растворов вальцованных хлоропреновых каучуков с различными степенями конверсии измеряли в модифицированном вискозиметре Уббелоде с висющим уровнем при температуре $25 \pm 0,05^\circ$ в бензоле. Измерение вязкости проводили для 4 и 6 концентраций в диапазоне 0,2—2,0 г/дл и двойной графической экстраполяцией $\eta_{\text{прив}}$ и $\ln \eta_{\text{отн}}/C$ находили характеристическую вязкость. Для определения ММ использовали уравнение [1].

$$[\eta] = 1,76 \cdot 10^{-4} \cdot M_w^{-0,73}$$

Интегральные кривые ММР исследованных партий каучука НТ сняты по данным седиментации [2, 3]. Опыты проводили на ультрацентрифуге 3170 (фирма МОМ, Венгрия) при температуре ротора $25 \pm 0,1^\circ$ в бензоле и скорости его вращения 50000 об/мин. Дифференциальные кривые вычислены по методике числового дифференцирования [4].

Средневесовую $\overline{M}_w$, среднечисловую молекулярные массы $\overline{M}_n$, а также $\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$ определяли из данных седиментационного анализа и фракционирования по формулам:

$$\overline{M}_w = \sum M_i W_i, \quad \overline{M}_n = \frac{1}{\sum \frac{W_i}{M_i}}$$

где M_i , W_i — молекулярная масса и массовая доля фракций, соответственно.

Фракционирование исследуемых образцов ХК проводили методом распределения полимера между двумя жидкими фазами в системе бензол—растворитель, ацетон—осадитель.

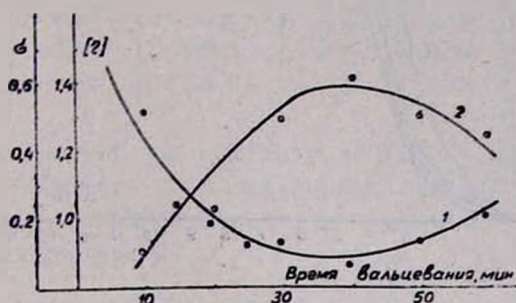


Рис. 1. Зависимость прочности склеивания (кр. 1) клеем ГИПК-219 и характеристической вязкости (η) наиритового раствора (кр. 2) от времени вальцевания шпирита.

Как следует из приведенной на рис. 1 зависимости, прочность клея экстремально изменяется с увеличением времени пластикации каучука, причем максимум достигается при 40-минутной продолжительности процесса.

Экстремальный характер наблюдается также на зависимостях характеристической вязкости (рис. 1) и индекса полидисперсности, который уменьшается от 3,9 до 1,95 в интервале времени 20—40 мин и увеличивается до 2,7 при 50 мин и более.

Такой характер указанной зависимости свидетельствует о том, что в исследуемом промежутке времени изменение прочности, вязкости и полидисперсности определяется влиянием на них по крайней мере двух противоположных факторов.

Известно, что на ранних стадиях вальцевания превалирует процесс деструкции макромолекул, приводящий к понижению вязкости, молекулярной массы, индекса полидисперсности и сужению ММР [5] при условии сохранения линейной структуры.

В данном случае, очевидно, что таким промежутком времени для исследованных трех партий наирита является время $40 \pm \Delta t$ мин*.

Уменьшение прочности и увеличение молекулярно-массовых характеристик при более длительной пластикации свидетельствуют о нарушении линейности структуры. Подтверждением этого является увеличение индекса полидисперсности больше двух, что является отклонением от «наиболее вероятного» распределения, характеризующего конечный

* Значение Δt является погрешностью при воспроизведении процесса пластикации и определяется конкретными условиями производства.

этап деструкции с любым исходным ММР [6], а также изменения кривых распределения по константам седimentации (рис. 2).

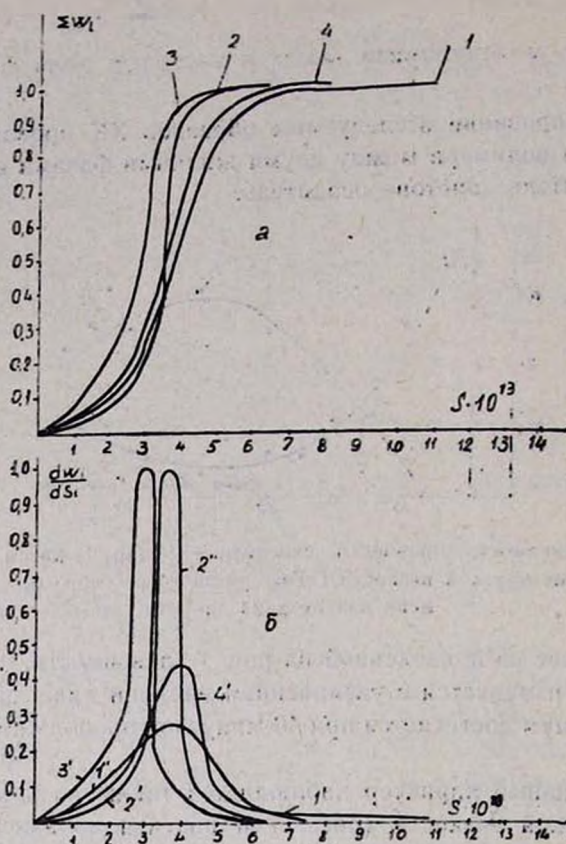


Рис. 2. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые ММР ХК. Вальцевание, мин: 1, 1' — 20, 2, 2' — 30, 3, 3' — 40, 4, 4' — 50.

Из рис. 2 следует, что до 40 мин пластикация имеет место сужение кривых распределения, что соответствует процессу деструкции. При пластикации более 40 мин наблюдается расширение кривой.

Нарушение линейности структуры может быть обусловлено процессом структурирования полихлоропрена, широко освещенного в ряде работ [5, 7].

Таким образом, оптимальное время пластикации исследованных промышленных партий полихлоропренового каучука составило 40 мин, оно и было выбрано для пластикации ХК с различными степенями конверсии.

В таблице представлены некоторые молекулярно-массовые характеристики исследованных образцов, а также прочностные характеристики клеев, полученных на их основе.

Представленные данные относятся к пластицированным ХК, т. е. непластицированные ХК содержат определенное количество гель-фракции, что лишает смысла определение их молекулярно-массовых характеристик в растворе.

Результаты получены на пленке ПВХ марки 04Т по ТУ 6-05-1630-73 и стали марки 0,8КП, окрашенной синтетической эмалью марки МЛ-197.

Таблица

№№ обр. партии	Степень конвер- сии, %	$[\eta]$, дл/г	$\overline{M}_n$, 10^{-3}	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$	Прочность		
					при сдвиге, МПа	при отслаивании, кН/м	
						через 3 ч	через 48 ч
1(6)	80	0,68	82,0	2,21	0,09	0,5	0,85
2(8)	90	0,80	102,5	2,3	0,12	0,9	0,90
3(10)	100	0,94	128,0	2,05	0,09	0,65	0,65

Из таблицы следует, что партии каучуков с различными степенями конверсии отличаются по молекулярным массам, при этом, как и следовало ожидать, молекулярная масса монотонно возрастает с увеличением степени конверсии.

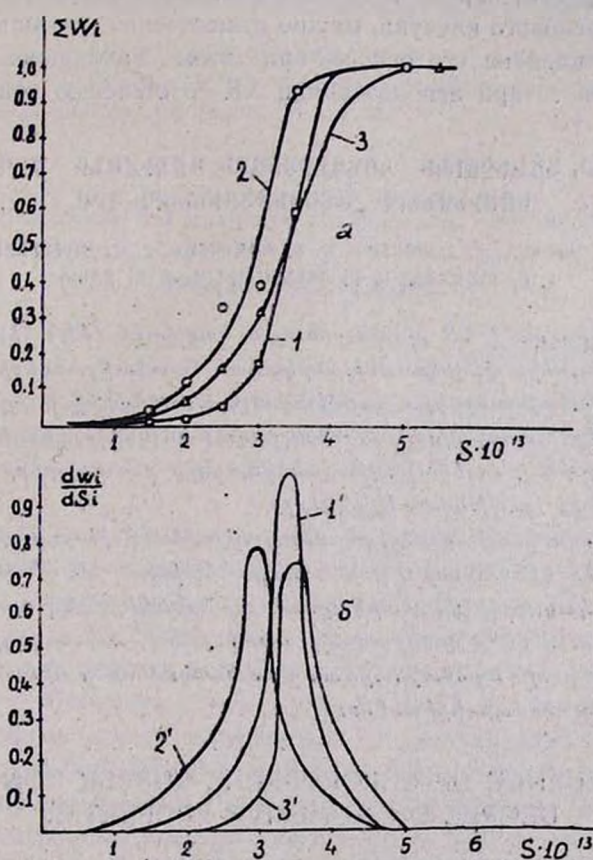


Рис. 3. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые ММР ХК с различными степенями конверсии (%): 1, 1' — 80, 2, 2' — 90, 3, 3' — 100.

Иная картина наблюдается на кривых ММР (по константам седиментации) (рис. 3). Полидисперсность каучука возрастает до 90% конвер-

сии, далее при достижении 100% кривая ММР сужается. Индексы полидисперсности при этом изменяются от 2,05 до 2,3 (табл.).

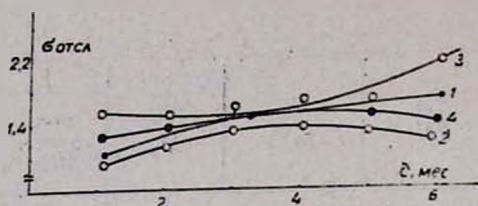


Рис. 4. Зависимость прочности (σ отсл.) клея ГИПК-219 во времени (в месяцах), изготовленного на основе каучука НТ: 1 — $p=58$, 2 — $p=80$, 3 — $p=90$, 4 — $p=100\%$.

Из рис. 4 следует, что каучук со степенью конверсии 90% является оптимальным как по прочности отслаивания, так и по жизнеспособности клея, т. к. повышенная прочность клея, изготовленного на этом каучуке, сохраняется в течение шести месяцев после изготовления.

Таким образом, варьируя степень конверсии хлоропрена при получении хлоропренового каучука, можно существенно улучшить адгезионные свойства клея на его основе, при этом наилучших показателей можно достигнуть при использовании ХК со степенью конверсии 90%.

ՔԼՈՐՈՊՐԵՆԱՅԻՆ ԿԱՌՆՉՈՒԿԻ ԿՈՆՎԵՐՍԻԱՅԻ ԱՍՏԻՃԱՆԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՍՈՍԻՆՁՆԵՐԻ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Ս. Ա. ԿՈՒՅԱՆ, Օ. Հ. ՔՈՍՅԱՆ, Ս. Ց. ՊԱՊԻԿՅԱՆ, Հ. Վ. ՄՈՎՍՍԻՅԱՆ,
Լ. Ի. ԲԱԼԱՅԱՆ, Ն. Ս. ԲՈՇՆԻԱԿՈՎ և Վ. Պ. ՖՈԿԻՆ

Ուսումնասիրված է ՆՏ քլորոպրենային կաուչուկի (ՔԿ) հիմքով սոսնձային կոմպոզիցիաների ֆիզիկա-մեխանիկական հատկությունների և կենսունակության կախվածությունը նրա կոնվերսիայի աստիճանից և պլաստիկացման ժամանակից: Այս նպատակով ուսումնասիրված են կոնվերսիայի տարբեր աստիճան ունեցող ՔԿ-ի մոլեկուլային-զանգվածային բնութագրերը և մոլեկուլային-զանգվածային բաշխվածությունները:

Ցույց է տրված, որ սոսնձային միացությունների շիրտազատման ամրությունը և սոսնձի կենսունակությունն էապես կախված են ՔԿ-ի կոնվերսիայի աստիճանից և կաուչուկի պլաստիկացման ժամանակից, ընդ որում լավագույն ցուցանիշներ ունեն 90% կոնվերսիայի աստիճանով, 2,3 պոլիդիսպերսության ինդեքսով և 40 բույս պլաստիկացման ժամանակով ՔԿ-ի հիման վրա ստեղծված սոսնձային կոմպոզիցիաները:

THE INFLUENCE OF CHLOROPRENE RUBBER CONVERSION DEGREE ON ADHESIVE PROPERTIES

S. A. KROYAN, O. H. KOSIAN, S. Ts. PAPIKIAN, H. V. MOVSISSIAN,
L. I. BALAYAN, N. S. BOSHNIKOV and V. P. FOKIN

Dependence of mechanical and physical properties as well as spreading life of adhesive compositions based on NT chloroprene rubber (CR) on its conversion degree has been studied. Molecular-weight character-

ristics and MWD for commercial samples of CR with various conversion degrees have been studied by methods of viscosimetry, sedimentation analysis and fractionation.

It has been shown that peeling strength of adhesive-bonded joints and spreading life of adhesive (GIPK-219) depend essentially on CR conversion degree and rubber plasticization time; the adhesive compositions based on CR with conversion degree 90%, polydispersity index 2.3 and optimum plasticization time ($40 \pm t$) min. have the best characteristics. Further increase of conversion degree leads to narrowing of MWD, increasing of molecular weight, and consequently worsens the strength characteristics of adhesive-bonded joints.

ЛИТЕРАТУРА

1. Геворкян А. В., Карапетян Р. А. — Арм. хим. ж., 1968, т. 21, № 11, с. 921.
2. Gosting L. J. — J. Am. Chem. Soc., 1952, vol. 74, p. 1548.
3. Miller J. Ham F. Y. — Phys. Chem., 1953, vol. 57, p. 110.
4. Telchgraber M. — Faserforsch und Textiltechn., 1968, vol. 249, p. 19.
5. Захаров Н. Д. — Хлоропреновые каучуки и резины на их основе. М., Химия, 1978, с. 272.
6. Nanda V. S., Patria R. K. — Proc. Roy. Soc., 1962, vol. A-14, p. 270.
7. Пиотровский К. Б., Тарасова З. Н. — Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов. М., Химия, 1980, с. 264.

Армянский химический журнал, т. 40, № 11, стр. 729—730 (1987 г.)

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.314.2 : 542.952.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЦЕТИЛЕНА НА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{—NaBH}_4$

По результатам анализа электронных спектров изучен процесс полимеризации ацетилен в диметилформамиде (ДМФА) и пропиленкарбонате (ПК) на каталитической системе $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{—NaBH}_4$ в интервале температур $-20 \div -5^\circ$. Обнаружено, что каталитический комплекс дает поглощение с максимумом в области 520 нм, в присутствии ацетилен он смещается в область 570 нм (рис. кр. 1, 2). В процессе полимеризации появляются полосы поглощения со следующими максимумами: 295, 305, 320, 340, 365, 385, 410 нм (кр. 3). Это свидетельствует об образовании блоков сопряжения с меньшим числом двойных связей. В дальнейшем в электронных спектрах суспензии в ДМФА начинают проявляться полосы поглощения в области 585 и 720 нм, соответствующие *цис*- и *транс*-структурам. Однако в образовавшемся полимере доля *транс*-структуры не превышает 15%, поэтому однозначно объяснить появление в процессе реакции поглощения в электронных спектрах 720 нм невозможно (кр. 4). При проведении синтеза в ПК обнаружены также