

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

СОЕДИНЕНИЯ

1965

М9

УДК 678.01:53+678

**МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВЫЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БУТАДИЕНСТИРОЛЬНЫХ
КАУЧУКОВ**

*M. Кальфус, Е. Копытовски, З. Скупинска,
С. Лесняк*

Молекуллярновесовое распределение (МВР) бутадиенстирольных каучуков изменяется с изменением степени конверсии. Эти изменения, особенно значительные при конверсиях выше 50—60%, сопровождаются ухудшением пластических свойств каучука. Из-за неудовлетворительных пластических свойств каучуков Буна S 3, СНС-30 и КерС 3012, получаемых при высоких конверсиях, необходима их термопластикация. Это увеличивает себестоимость получаемых из них резин. Вследствие этого приходится вести процесс полимеризации до некоторой оптимальной степени конверсии. В этих условиях неизбежные колебания параметров производственного процесса могут вызывать существенные изменения МВР и свойств каучука.

Таблица 1

Характеристика МВР различных типов бутадиенстирольных каучуков, содержащих 24—25% связанного стирола

Каучук	M_n	M_w	$\sigma_n \cdot 10^{-3}$	Содержание фракции, вес. %		
				$M < 5 \cdot 10^4$	$M > 5 \cdot 10^5$	$M > 5 \cdot 10^6$
Америпол 1500	26800	202800	6,9	27,5	6,5	0
Буна Хальс 15	25100	292200	8,2	22,0	17,0	3,25
Крилен NS	56700	252300	10,65	29,0	13,25	1,25
Кер С 3012 термопластицированный	34200	259000	7,9	17,0	11,0	0,2

Проведенное исследование имело целью не только определить колебания МВР при нормальном режиме производства бутадиенстирольного каучука КерС 3012 и их влияние на физико-механические свойства каучуков и вулканизатов, определяемые стандартными методами контроля, но также получить исходные данные для экспериментальной разработки оптимального МВР. Кроме того, различные типы производимых в настоящее время бутадиенстирольных каучуков значительно отличаются друг от друга по своим характеристикам. Немногочисленные публикации по этому вопросу [1—6] не содержат необходимых данных. Это видно из данных по МВР (табл. 1), полученных нами при помощи ультрацентрифуги Е. Спинко.

МВР определяли по методу Поддубного и сотр. [6] в 0,2%-ных растворах каучуков в *n*-октане (θ -растворитель при 21°). Молекулярные веса (*M*) рассчитывали по уравнению:

$$S_{0,2} = 2,19 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0,46}, \quad (1)$$

где $S_{0,2}$ — константа седиментации при концентрации 0,2%.

Так как для многих образцов средневесовые молекулярные веса M_w оказались меньше вискозиметрических средних M_v , рассчитанных по характеристической вязкости $[\eta]$ в бензole при 25° согласно уравнению этих же авторов:

$$[\eta] = 3,72 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,70}, \quad (2)$$

возникла необходимость проверки применимости уравнений (1), (2) к каучуку КерС 3012. Гидродинамические свойства разбавленных растворов каучука КерС 3012 могли отличаться от свойств растворов каучука СКС-30, исследованного в работе [6], из-за иной разветвленности [7]. Следует отметить, что, видимо, по этим причинам в случае другого типа бутадиенстирольного каучука в том же растворителе для характеристической вязкости получено иное уравнение (2):

$$[\eta] = 5,4 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,66}, \quad (3)$$

из которого для тех же $[\eta]$ получаются существенно другие величины M . Недавняя публикация Поддубного и Гречановского [8] создала возможность расчета констант седиментации S по коэффициентам седиментации $S_{0,2}$:

$$1/S = 1/S_{0,2} - 0,0174 \quad (4)$$

и расчета M_w по полученным таким образом величинам S и $[\eta]_0$, измеренным в *n*-октане при 21° , с применением соответственно видоизмененного уравнения Флори — Манделькерна [7]:

$$M^{2/3} = 534 \cdot \bar{S} \cdot S \cdot [\eta]_0^{1/3},$$

где 534 — коэффициент, рассчитанный по результатам Поддубного и сотр. [6].

В табл. 2 представлены данные для 8 образцов каучука КерС 3012, а в табл. 3 — для его фракций. В табл. 3 приведены также M_w , полученные методом Арчибальда. Данные табл. 2 и 3 показывают удовлетворительное согласие M_w , рассчитанных по уравнениям (1) и (5), и ввиду универсальности уравнения Флори — Манделькерна показывают применимость уравнения (1) к каучуку КерС 3012, а следовательно, надежность представляемых ниже данных по МВР. Из этого же факта вытекает

Таблица 2
Молекулярные веса, разветвленность и скорость термопластикации каучука
КерС 3012

Образец	$[\eta]_0$, 100 мл/с	\bar{S}	$M_w \cdot 1000$		$[\eta]$, 100 мл/с	α^*	$M_v \cdot 1000$		Пластичность по Дефф., с	Скорость термо- пластикации, с/мин
			уравнение (1)	уравнение (5)			C_8H_{16}	C_8H_4		
1 _т *	0,516	6,81	184,5	157,5	2,336	2,65	101,5	249,0	670	—
1	0,735	7,29	211,0	206,5	2,61	2,33	206,0	314,0	1900	22,6
2 _т	0,439	6,21	153,3	126,3	1,905	2,66	73,6	199,5	640	—
2	0,795	7,92	248,3	245,0	3,07	2,46	242,0	393,5	2240	45,0
3 _т	0,762	7,05	197,6	201,5	1,983	1,88	222,0	211,0	730	—
3	0,96	10,50	406,0	401,2	2,945	2,11	352,0	371,5	2060	23,3
4 _т	0,81	7,38	216,5	220,5	2,02	1,84	250,5	217,0	770	—
4	0,946	7,99	253,3	271,0	3,02	2,16	342,0	385,5	1700	31,0

* т — каучук термопластицированный.

непригодность уравнения (2) для описания поведения растворов исследуемого каучука. Следует отметить, что при сравнении приведенных в табл. 2 коэффициентов набухания α (расчитанных по $[\eta]$ и $[\eta]_0$ для близких величин M_w) обнаружаются существенные различия в разветвленности образцов каучука КерС 3012. Однако в θ -растворителе эти раз-

Таблица 3

Средневесовые молекулярные веса фракций каучука КерС 3012, полученные по методу Арчибальда (А), из уравнений (1) и (5)

\bar{S}	$[\eta]_0, 100 \text{ мл/г}$	$M_w \cdot 1000$		
		(А)	(5)	(1)
7,25	0,905	210	230	208
4,41	0,517	82	82	78
4,42	0,526	81	83,5	78

личия не влияют заметно на $S_{0,2}$ или S . Следует отметить также, что хотя уравнение (2) неприменимо к каучуку КерС 3012, что видно также из табл. 2, но уравнение этих же авторов для θ -растворителя [6]:

$$[\eta]_0 = 1,62 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,50} \quad (6)$$

дает удовлетворительные результаты (табл. 2). Забегая несколько вперед, отметим, что нет заметного влияния степени разветвленности на пластичность по Део D и скорость термопластикации $\Delta D / t$, приведенные в табл. 2.

Была обнаружена зависимость МВР от режима введения регулятора полимеризации — дипроксида, что показано в табл. 4. Однако МВР были сравнены главным образом с физико-механическими свойствами каучуков и вулканизатов. Исследовалась пластичность по Део, скорость термопластикации, сопротивление на разрыв R , эластичность E , количество циклов в тесте Де Маттиа и максимальная температура t_D в тесте DPGi. Всего было исследовано 52 образца, для которых отклонение значений перечисленных выше характеристик от средних значений, определенных по результатам 10 испытаний, было явно больше погрешности измерений. Эти образцы отбирали через 72 часа за период 5 месяцев при нормальном течении полимеризации. МВР определяли для 32 из них, при этом некоторые образцы были термопластицированы до Део 700 ± 100 г. Стати-

Таблица 4
Влияние способа введения регулятора на МВР

Содержание фракции, вес. %			
$M < 5 \cdot 10^4$	$M > 10^6$	$M > 2 \cdot 10^6$	$M > 5 \cdot 10^5$
Дипроксид вводили в автоклав			
12	14	31	55
10	20	35	45
Дипроксид вводили в автоклавы № 2, 5 и 7			
5	27	42	31
5	17	47	36

Таблица 5

Статистическая характеристика МВР каучука КерС 3012

Параметры МВР	Каучуки сырье			Каучуки термопластицированные		
	средняя	σ	$\sigma_{\text{ср}}, \%$	средняя	σ	$\sigma_{\text{ср}}, \%$
$\sigma_n \cdot 10^{-3}$	9,3	2,1	22,5	6,27	2,5	40,0
Фракция с $M < 5 \cdot 10^4, \%$	21,0	9,0	43,0	29,9	11,0	36,8
Фракция с $M > 5 \cdot 10^5, \%$	16,0	15,0	94	5,85	7,0	120

гистические характеристики полученных данных по МВР представлены в табл. 5.

При помощи графиков и электронносчетной машины ZAM-2 была установлена связь МВР, а главным образом его численного стандартного отклонения σ_n с отдельными физико-механическими показателями. Хотя пределы изменений МВР, а также пластичности по Дефо и скорости термопластикации исследованных образцов достаточно широки (до 100%), зависимость двух последних физико-механических характеристик от МВР

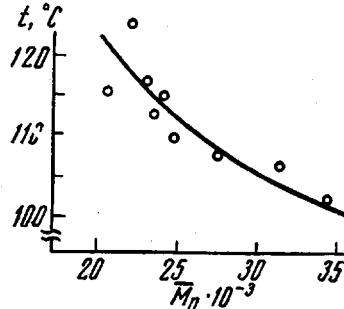


Рис. 1. Зависимость максимальной температуры в тесте DPGi от M_n

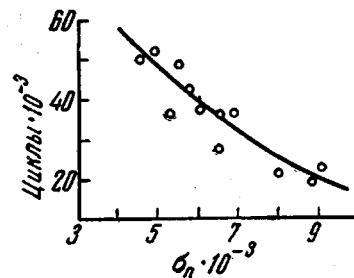


Рис. 2. Зависимость количества циклов в тесте Де Маттиа от σ_n

не обнаружена. Например, коэффициенты корреляции их с σ_n были соответственно 0,38 и 0,33. Учитывая упомянутое выше отсутствие зависимости указанных характеристик от степени разветвленности макромолекул, остается предположить, что процесс термопластикации в меньшей степени зависит от МВР, чем от каталитически активных примесей каучука КерС 3012.

На рис. 1 показана зависимость между максимальной температурой t_D в тесте DPGi и M_n . С t_D связана эластичность (E) образцов (коэффициент корреляции 0,72):

$$t_D = 171,6 - 158 E. \quad (7)$$

Для сопротивления на разрыв R была получена (при коэффициенте корреляции 0,72) зависимость:

$$R = 70 + 0,024 \sigma_n. \quad (8)$$

Противоположная зависимость от σ_n для количества циклов в teste Де Маттиа приведена на рис. 2.

Показанные примеры противоположных зависимостей отдельных физико-механических свойств вулканизатов от МВР каучука указывают на необходимость оптимализации МВР. Оптимальное МВР можно рассчитать на электронносчетной машине, исходя из соответствующих зависимостей свойств от МВР, полученных путем статистического анализа достаточно многочисленных экспериментальных данных с целью устранения влияния второстепенных факторов. Рассчитав оптимальное МВР, можно разработать соответствующий режим полимеризации.

Выводы

1. Установлено, что соотношения между $[\eta]$, S и M , полученные для каучука СКС-30 в θ -растворителе, применимы и к каучуку КерС 3012, хотя последний является разветвленным.

2. Охарактеризованы различия молекулярновесового распределения бутадиенстирольных каучуков различных форм.

3. При помощи статистического анализа были обнаружены противоположные зависимости отдельных физико-механических свойств каучуков от МВР и необходимость разработки оптимального МВР.

Освенцимский химический
комбинат, Польша

Поступила в редакцию
10 XI 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. E. B. Stor e y, Rubber Chem. and Technol., 34, 1402, 1961.
2. J. A. Yank o, J. Polymer Sci., 3, 576, 1948.
3. G. Chom el, Rev. gén. caoutchouc, 40, 383, 1963.
4. H. Blum el, Kautschuk und Gummi, 16, 571, 1963.
5. В. А. Каargin, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд. МГУ, 1960.
6. И. Я. Поддубный, В. А. Гречановский, М. И. Мосевич, А. В. Подалинский, Высокомолек. соед., 5, 1042, 1963.
7. M. Kalfus, Polimery-Tw. Wielkoszorst, 10, 104, 1965.
8. И. Я. Поддубный, В. А. Гречановский, Докл. АН СССР, 153, 1122, 1963.

THE MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION AND PHYSICOMECHANICAL PROPERTIES OF BUTADIENE-STYRENE RUBBERS

M. Kalfus, E. Kopytowski, Z. Skupinska, S. Lesniak

Summary

Butadiene-styrene rubbers obtained under different conditions display different hydrodynamic properties in good solvents. In a θ solvent, however, the rubber KerS 3012 obeys the equation for the dependence of $[\eta]$ and S on M derived for the rubber SKS - 30. It has been shown that the MWD of similar butadiene - styrene rubbers from different firms differs. Dependence of some physicochemical properties of vulcanizates on the MWD parameters and the necessity of establishing an optimal MWD has been shown.
