

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНОДЕСТРУКЦИИ  
НА МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС И МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОЕ  
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СОПОЛИМЕРА ХЛОРОПРЕНА  
С ДИХЛОРБУТАДИЕНОМ**

**Д. Г. Гелецян, Р. В. Багдасарян, С. П. Хачикян,  
Ю. К. Кабалян**

Физико-химические и эксплуатационные свойства полимеров, как известно [1], определяются двумя статистическими параметрами, средним молекулярным весом  $\bar{M}$  и степенью полимолекулярности, двумя структурными параметрами — степенью разветвленности и гибкостью цепочек.

Средний молекулярный вес и полимолекулярность можно регулировать с помощью механодеструкции полимера на вальцах [2].

В связи с этим в данной работе изучено влияние времени механодеструкции в различных средах и температурах на молекулярно-весовое распределение (МВР) сополимера хлоропрена с дихлорбутадиеном (до 40%).

Сополимеры на основе хлоропрена и 2,3-дихлорбутадиена-1,3 можно получать при соотношении компонентов 0 : 1 — 1 : 0 [3]. Это дает возможность широко регулировать свойства получаемого сополимера для использования в различных отраслях промышленности [3, 4]. При этом технологические свойства получаемого сополимера зависят не только от соотношения компонентов (хлоропрен, дихлорбутадиен), но и от МВР.

### Экспериментальная часть

Сополимер хлоропрена с 2,3-дихлорбутадиеном-1,3 был получен эмульсионной copolimerizацией при  $20 \pm 2^\circ$  и использовании в качестве регулятора трет.додецилмеркаптана.

Сополимер был стабилизирован стабилизатором П-23. Механодеструкцию проводили на лабораторных микровальцах ( $80 \times 200$ ), закрытых специальным герметическим кожухом. Азот, очищенный от кислорода, подавали под избыточным давлением 0,8 ат;  $\bar{M}$  определяли вискозиметрически в растворе бензола при  $20^\circ$  по формуле  $[\eta] = 0,16 \cdot 10^{-4} \bar{M}^{0.7}$  [5]; МВР определяли методом нефелометрического титрования [7].

### Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 1, механодеструкция сополимера в среде азота сопровождается падением молекулярного веса с определенной закономерностью, характерной для большинства эластомеров.

Такой процесс механодеструкции может быть представлен уравнением вида [2]

$$\bar{M} = \bar{M}_0 - A_2 (1 - e^{-k_2 t}),$$

где  $\bar{M}_0$  — средний молекулярный вес полимера до механодеструкции, равный  $3,7 \cdot 10^5$  для данного полимера;  $A_2$  и  $k_2$  — константы, характеризующие скорость механодеструкции.

Значения констант  $A_2$  и  $k_2$ , определенные из экспериментальных данных механодеструкции сополимера в среде азота, приведены в табл. 1.

Как видно из рис. 1 и табл. 1, процесс пластикации сополимера в среде азота сопровождается как деструкцией, так и структурированием. В начале процесса вальцевания, когда число больших молекул относительно велико, деструкция преобладает над структурированием. Однако уже через 5—10 мин. вальцевания равенство скоростей процессов деструкции и структурирования приводит к постоянству значения среднего молекулярного веса исследованного сополимера. При этом предел деструкции сополимера в среде азота с ростом температуры уменьшается, так что при температу-

ре  $95^\circ$  уже нельзя получить сополимер со средним молекулярным весом ниже 300 000. Такой результат является следствием уменьшения межмолекулярных взаимодействий, при этом облегчается движение больших отрезков макромолекул относительно друг друга без отрыва.

В табл. 1 приведены также рассчитанные согласно [2] данные по общему количеству свободных макрорадикалов ( $Z$ ), которые образуются в процессе механодеструкции сополимера. В среде азота механодеструкция сополимера сопровождается образованием свободных первичных макрорадикалов, количество которых с ростом температуры уменьшается.

При механодеструкции сополимера в среде воздуха (рис. 1) скорость процесса деструкции вначале больше и поэтому средний молекулярный вес уменьшается.

Наличие кислорода намного ускоряет процесс деструкции сополимера. При этом, по всей вероятности, кислород облегчает обрыв цепей и одновременно предотвращает рекомбинацию образовавшихся радикалов. Аналогичный процесс наблюдается также при механодеструкции предельных полимеров [6] и натурального каучука [2].

Снижение молекулярного веса сополимера при механодеструкции в среде воздуха происходит до определенного предела ( $\bar{M}_\infty$ ). В отличие от эластомеров, рассмотренных в работах [2, 7], для сополимера наблюдается рост молекулярного веса после достижения  $\bar{M}_\infty$ , т. е. скорость структурирования начинает преобладать над деструкцией. При этом величина  $\bar{M}_\infty$  сильно зависит от температуры механодеструкции. При  $25^\circ$  макрорадикал достигает минимального размера, равного  $1,4 \cdot 10^5$ , через 15—16 мин., а при  $95^\circ$  —  $2,1 \cdot 10^5$  через 19—21 мин.

Механодеструкцию сополимера в среде воздуха также можно представить в виде уравнения, приведенного выше, константы которого сведены

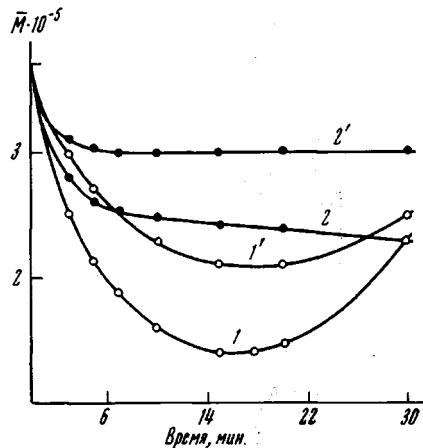


Рис. 1. Зависимость среднего молекулярного веса сополимера от времени пластикации при  $25^\circ$  в среде воздуха (1, 1') и азота (2, 2') при  $95^\circ$

Таблица 1  
Некоторые характеристики процесса механодеструкции сополимера

Среда	Темпера- тура, $^\circ\text{C}$	$A_2 \cdot 10^{-5}$	$k_2$	$\bar{M}_\infty \cdot 10^{-5}$	$Z \cdot 10^{-20}$
Азот	25	1,4	0,21	2,3	1,40
	95	0,7	0,60	3,0	0,72
Воздух	25	2,3	0,24	1,4	4,80
	95	1,6	0,20	2,1	2,40

в табл. 1. Однако уже после начала роста молекулярного веса в процессе механодеструкции сополимера в среде воздуха это уравнение не соблюдается.

Для начального процесса механодеструкции сополимера в среде воздуха рассчитано общее количество свободных макрорадикалов. При этом рост температуры приводит к снижению параметра  $Z$ , так же как и при проведении механодеструкции в среде азота.

На рис. 2 приведены зависимости МВР сополимера от среды и температуры. Механодеструкция сополимера не только снижает средний молекулярный вес, но и приводит к сужению МВР.

Проведение процесса механодеструкции сополимера в среде воздуха при 25° в течение 10 мин. дает возможность получить очень узкое МВР

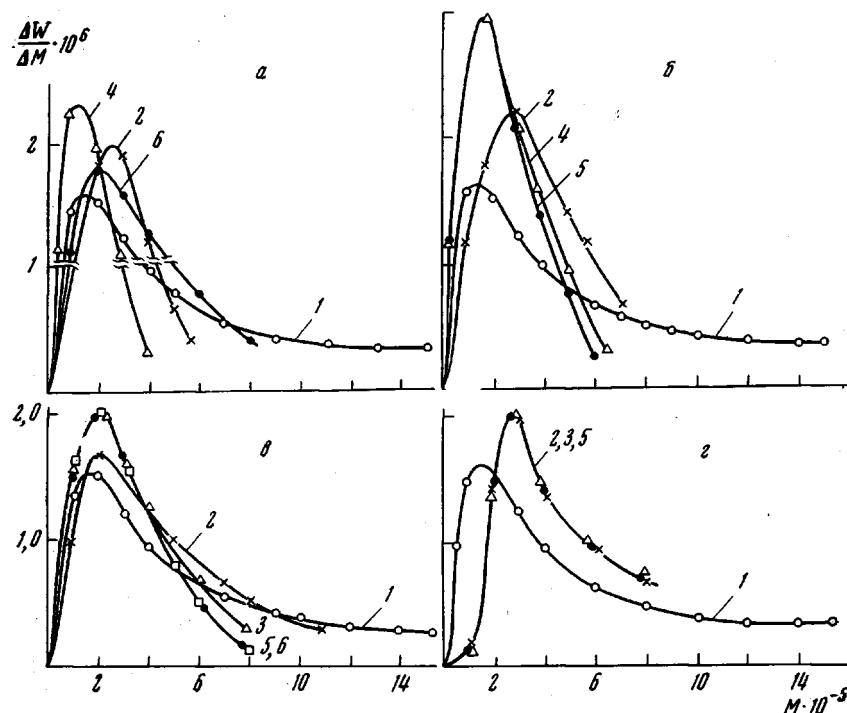


Рис. 2. Зависимость МВР сополимера от времени пластикации в среде воздуха при 25° (a) и 95° (б) и в среде азота при 25° (с) и 95° (д): 1 — 0; 2 — 3; 3 — 7; 4 — 10; 5 — 20; 6 — 30 мин.

(рис. 2, a). При этом сужение МВР происходит за счет уменьшения высокомолекулярной фракции сополимера. Увеличение времени вальцевания выше 10 мин. при 25° приводит к расширению МВР, по всей вероятности, за счет реакций разветвления и преобладания скоростей структурирования над деструкцией.

Проведение процесса механодеструкции сополимера в среде воздуха при 95° приводит к сужению МВР (рис. 2, б) до определенного предела.

Таблица 2

Молекулярно-весовые характеристики сополимера

Среда	Время, мин.	Температура, °C					
		25°			95°		
		$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$
Воздух	0	200	450	2,25	200	450	2,25
	3	170	300	1,72	205	385	1,87
	10	135	170	1,26	150	245	1,63
	20	—	—	—	150	240	1,60
	30	175	340	1,94	—	—	—
Азот	3	205	360	1,75	250	410	1,64
	7	190	350	1,66	250	410	1,64
	20	170	280	1,64	250	410	1,64
	30	170	280	1,64	—	—	—

Аналогичные результаты наблюдаются также при проведении процесса механодеструкции в среде азота при 25 и 95° (рис. 2, в, г). При этом, как видно из табл. 2, аналогично изменяются и молекулярные веса и полимолекулярность ( $\bar{M}_w / \bar{M}_n$ ) сополимера, рассчитанная согласно [8].

Таким образом, изменения температуру и среду проведения процесса механодеструкции, можно в определенных пределах регулировать как средний молекулярный вес, так и МВР сополимера хлоропрена с дихлорбутадиеном.

### Выводы

1. Показано, что при механодеструкции сополимера в среде воздуха и азота при 25 и 95° изменяется как средний молекулярный вес, так и молекулярно-весовое распределение.

2. Получены соотношения, связывающие средний молекулярный вес с продолжительностью механодеструкции.

3. Рассчитаны показатели степени деструкции сополимера в зависимости от времени, среды и температуры механодеструкции.

ВНИИПолимер

Поступила в редакцию  
13 XI 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1962.
2. Н. К. Барамбайм, Механохимия полимеров, Ростехиздат, 1961.
3. Н. Г. Карапетян, И. С. Бощняков, А. С. Маргарян, Высокомолек. соед., 7, 1963, 1965.
4. К. А. Асланин, В. Н. Никитин, Изв. АН АрмССР, Физика, 4, 40, 1969.
5. А. В. Геворкян, Е. С. Егиян, Н. Г. Оганесян, Р. В. Багдасарян, Высокомолек. соед., А12, 1078, 1970.
6. Н. К. Барамбайм, Ж. физ. химии, 32, 1049, 1958.
7. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Изв. АН АрмССР. Химич. науки, 18, 333, 1965.
8. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963.

УДК 541.64:678.675:538.113

### ЭПР-ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДЫХ ПРОДУКТОВ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИИМИДА

*Л. А. Бикбулатова, П. Е. Мессерле*

Механизм термодеструкции (ТД) ароматических полииimidов был предметом целого ряда исследований [1—3]. Выводы о механизме в основном основывались на результатах анализа летучих продуктов и ИК-спектров твердого остатка. Было установлено, что при 450—500° преобладает гетеролитический механизм деструкции полииimidов, а при более высоких температурах (>500°) — гомолитический. Исходя из этого, в работе [2] был предложен метод высокотемпературной стабилизации полииimidов введением галоидированных фрагментов в цепь полимера. Поскольку на второй стадии ТД полииimidов преобладают свободно-радикальные процессы, то детальное изучение ЭПР-характеристик твердых остатков ТД может дать дополнительную информацию о механизме ТД и стабилизации.

### Экспериментальная часть

Объектом исследования служили образцы поли-(4,4'-дифенилоксид)пиromеллитимида (ППМИ), выдержаные в вакууме  $10^{-3}$  мм в течение 1 часа при различных температурах, и образцы того же полимера, содержащие 1 мол. % бромированных фрагментов пиromеллитового диангидрида (ППМИ-1), термообработанные в аналогичных условиях.