

Савицкая Т.Ю., Вишневский К.В. (БГТУ)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ГПХ ДЛЯ ОЦЕНКИ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НК РАЗЛИЧНЫХ ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ

Гельпроникающая хроматография (ГПХ) – это особый тип жидкостной хроматографии, который подходит для анализа натуральных и синтетических каучуков и позволяет разделять различные компоненты полимера в зависимости от размера молекулы, получать данные о молекулярно-массовом распределении (ММР) каучука (или его полидисперсности).

ММР влияет на многие физические характеристики полимеров: увеличение молекулярной массы ведет к увеличению прочности полимеров и, следовательно, к улучшению эксплуатационных свойств материала, в то время как увеличение ширины распределения (полидисперсности) ведет к ухудшению эксплуатационных свойств, но улучшает обрабатываемость материала.

В процессе пластикации или смешения при температурах выше 100 °С, происходит изменение молекулярной массы каучука, что обусловлено протеканием в полимере термоокислительных процессов. Деструкция каучука при вальцевании отрицательно сказывается на молекулярном весе и механических свойствах пленки каучука. В результате пластикации полимер нагревается, средняя молекулярная масса уменьшается и его физико-механические свойства, как правило, ухудшаются.

Методом ГПХ для натурального каучука различных производителей получены экспериментальные значения средневесовых молекулярных масс образцов полимера, подвергнутых механической и термической обработке.

Исследование ММР натурального каучука различных производителей методом ГПХ проведено с использованием рефрактометрического детектора; в качестве элюента – тетрагидрофуран (ТГФ); скорость элюирования – 1 мл/мин при температуре 45°С; концентрация растворов \square 1,5 мг/мл, объем вводимой пробы – 20 мкл. Величины M_n и M_w полимеров рассчитаны по кривым элюирования, основанным на калибровочных зависимостях, полученных с применением полистирольных стандартов EasiVial.

С целью оценки изменения ММР для каждой анализируемой партии каучука подготавливались пробы следующим образом:

- образец № 1 – невальцованный каучук;
- образец № 2 – пробу НК массой (250 ± 5) г пропустили 6 раз через вальцы с зазором между валками $(1,69 \pm 0,17)$ мм при температуре валков, поддерживаемой на уровне комнатной;
- образец № 3 – (20 ± 2) г образца № 2 пропустили 2 раза между валками при температуре $(27 \pm 2)^\circ\text{C}$, сложили вдвое, прогнали через зазор, отрегулированный таким образом, чтобы конечная толщина листа составляла $(3,4 \pm 0,2)$ мм;
- образец №4 – образец № 3 состарили при 140°C в течение 30 мин.

Таблица – Экспериментальные значения средневесовых молекулярных масс НК различных производителей

Марка каучука, производитель	Диапазон средневесовых молекулярных масс (M_w) для исследованных партий каучука, г/моль			
	образец №1	образец №2	образец №3	образец №4
PAKRUB-10 Кот-д'Ивуар, Societe des Caoutchoucs du Pakidie	1 016 458– 1 068 957	973 635– 1 046 447	936 759– 1 004 042	757 837– 821 435
CVR-10 Вьетнам, Viet Phu Thinh Rubber Joint Stock Company (VIRUCO)	849 881– 1 091 342	828 193– 1 052 247	784 395– 1 036 148	635 878– 864 458
CVR-10 Вьетнам, Dong Nai Rubber Corporation (DONARUCO)	856 532– 919 940	852 098– 921 794	808 049– 868 480	692 773– 744 714
CVR-10 Вьетнам, Tan Bien Rubber Joint Stock Company	906 231– 1 112 274	850 232– 1 085 523	842 608– 1 036 166	746 052– 870 502

При анализе полученных результатов (таблица) выявлено, что значения молекулярных масс сырых невальцованных проб варьируются от $8,5 \cdot 10^5$ до $1,1 \cdot 10^6$ г/моль. При вальцевании в результате механической деструкции молекулярные массы снижаются на величину от 0,5 % до 12 % от соответствующих первоначальных значений массы. При последующей термической обработке (старение при 140°C) наблюдается дальнейшее разрушение длинноцепочечных и разветвлённых структур каучука, происходит снижение молекулярной массы на 14–26 %, и в итоге составляет $(6,4–8,7) \cdot 10^5$ г/моль.

Среди проанализированных партий наибольшую исходную молекулярную массу имел каучук м. PAKRUB-10 (Кот-д'Ивуар) – $(1,0–1,1) \cdot 10^6$ г/моль (таблица). После вальцевания, т.е. механической деструкции, молекулярная масса протестированных партий данного каучука уменьшается незначительно – $\square 1–4,2$ %, но после термического

старения происходит снижение на \square 22–25,6 %. В конечном итоге после всех стадий воздействия на полимер молекулярная масса разных партий каучука м. PAKRUB-10 составила $(7,6–8,2) \cdot 10^5$ г/моль.

Несколько меньшие изменения средневесовых молекулярных масс образцов, подвергнутых механической и термической обработке, наблюдаются для каучука м. CVR-10 (Вьетнам). Так как значения молекулярных масс невальцованных образцов этой марки НК были изначально ниже, потери при вальцевании и дальнейшей переработке оказались меньше, чем у НК м. PAKRUB-10 (Кот-д'Ивуар). В итоге для каучука, поставляемого разными производителями из Вьетнама, после всех стадий его обработки (образец № 4), получен примерно такой же уровень молекулярной массы как и для НК м. PAKRUB-10 (Кот-д'Ивуар).

В результате анализа данных, полученных при исследовании полимеров методом ГПХ установлено, что в процессе переработки каучука в производстве, неизбежна потеря его свойств из-за снижения молекулярной массы. Следовательно, чем ниже коэффициент снижения молекулярной массы каучука в процессе его переработки, тем лучше эксплуатационные характеристики и долговечность шины. При этом необходимо отметить, что термическая стойкость полимерной основы будет оказывать наибольшее влияние на характеристики шины в случаях, где при эксплуатации шин имеет место тенденция развития повышенных температур. Наиболее актуальным это является для сверхкрупногабаритных шин, крупногабаритных шин и грузовых цельнометаллокордных шин.