ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
Քիմիական գիտություններ XIV, № 3, 1961 Химические науки

Н. С. Лебедев и А. Н. Любимова

Исследование микроструктуры эмульсионного полихлоропрена (наирита) методом озонирования

(Влияние температуры полимеризации на строение цепи)

В процессе полимеризации диенов вообще, и эмульсионной полимеризации хлоропрена в частности, температура процесса является одним из важнейших регулируемых параметров, определяющих многие важные технологические и рабочие свойства промышленного эмульсионного синтетического полихлоропренового каучука наирита.

Варьируя в достаточно широких пределах температуру процесса, промышленность получает полихлоропрены, сильно различающиеся по скорости и степени кристаллизации, сопротивлению разрыву, пластичности, обрабатываемости, растворимости и физико-механическим свойствам вулканизатов [1—3].

Такое различие в свойствах синтетических полимеров в значительной мере определяется различием микроструктуры макромолекул полихлоропрена и тесно связано с взаиморасположением звеньев мономера в цепях полимеров и характером связей между цепями и отдельными атомами.

Современные физические методы исследования высокомолекулярных веществ, как, например, рентгеноструктурный анализ, инфракрасная спектроскопия, парамагнитный резонанс и многие др., открыли большие возможности тонкого исследования микроструктуры макромолекул, а следовательно и определения зависимости свойств полимеров от структурных факторов. Однако эти методы пока что применяются в недостаточных размерах в исследовании промышленных продуктов, главным образом из-за недостатка оборудования и неосвоенности методов. Из химических методов исследования микроструктуры синтетических каучуков наибольшее применение нашел метод озонного расщепления полимеров и количественного определения продуктов озонолиза. Этим методом были получены ясные представления о строении цепей натурального каучука, полибутадиенов и полихлоропренов, полимеризованных в массе. Гарриесом [4] установлено и недавно подтверждено Фрага [5], что звенья изопрена в натуральном каучуке гевеи соединены в цепях исключительно в положении 1.4. Якубчик и Васильев показали, что звенья бутадиена в каучуке, полученном полимеризацией в массе действием щелочных металлов (СКБ), соединены в положении 1,4 немногим более, чем на 50% [6].

Вопросом изучения порядка присоединения звеньев мономера при полимеризации хлоропрена в массе занимались Карозерс [7] и Клебанский [8, 9] с сотрудниками. Данных по микроструктуре эмульсионного полихлоропрена (наирита) в литературе нами не найдено, хотя это и представляет несомненный практический интерес, особенно в связи с освоением производства так называемых низко-

температурных каучуков и необходимостью расширения знаний в связи с ростом требований перерабатывающей промышленности к свойствам и качеству выпускаемых наиритов.

В предлагаемой работе для определения структуры наирита был использован метод озонирования, впервые предложенный Гарриесом [4]. Целью работы являлось установление связи между температурой полимеризации и линейностью строения цепи и влияния нарушения регулярности присоединения звеньев мономеров на свойства эмульсионного полихлоропрена.

По аналогии с натуральным и некоторыми синтетическими каучуками Карозерс принял, что молекуле полихлоропренового каучука соответствует основная формула

$$(-CH_2-CCl=CH-CH_2-CH_2-CCl=CH-CH_2-) \qquad (1)$$

в которой звенья цепи соединены в положении 1,4—1,4. Возможное соединение молекул в положении 1,4—4,1 (2) и 4,1—4,1 (3) Карозерс считал маловероятным, ввиду наличия в мономере полярного атома хлора.

$$-CH_2-CCl=CH-CH_2-CH_2-CH=CCl-CH_2- \qquad (2)$$

$$-CH_2-CH=CCl-CH_2-CH_2-CH=CCl-CH_2- \qquad (3)$$

В указанных работах Карозерс и Клебанский совершенно правильно указывают на то, что методом окисления или озонирования полимера нельзя решить вопрос о взаиморасположении звеньев по формулам 1, 2, 3, так как во всех этих случаях в результате озонирования будет получаться янтарная кислота.

Для решения этого вопроса химическим путем необходима разработка специальной методики разложения озонида. Уточнение взаиморасположения линейных звеньев в полихлоропрене проводилось Клебанским [8, 9] посредством выделения продуктов разложения озонида через ацетали, образующиеся непосредственно в процессе разложения озонида. На этом основании Клебанский, как и Карозерс, считает, что макромолекула хлоропренового каучука построена в основном из звеньев, расположенных в положении 1,4—1,4.

Кроме указанных структур, в большой полимерной молекуле хлоропренового каучука имеется также соединение молекул мономера в положении 1,2 (4)

$$-CH_2-\underset{\displaystyle CH \\ \displaystyle \| \\ \displaystyle CH_2}{CCl}-CH_2-CCl=CH-CH_2- \qquad (4)$$

сопровождающееся появлением в цепи винильных групп и третичного хлора, чем и определяются особенности вулканизации полихлоропрена [10]. или структуры 3, 4. образующей хлорвинильную группу (5)

$$-CH_2-CH-CH_2-CCl=CH-CH_2- \quad (5)$$

$$\begin{matrix} CCl \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}$$

По данным Харпфильда [11], для полихлоропреновых латексов число звеньев хлоропрена в положении 1,2 составляет около 1,5%. По данным Мейнарда и Мошеля [3], число звеньев полихлоропрена в положении 1, 2 составляет 1,6%, а в положении 3,4—менее 1%.

Проделанная нами работа показала, что с повышением температуры полимеризации хлоропрена нарушается регулярность структуры 1,4 полихлоропрена, выражающаяся в образовании в значительных количествах структур 1,2 и, возможно, 3,4, чем в значительной мере и определяются рабочие и технологические свойства полихлоропреновых каучуков-наиритов.

Экспериментальная часть

Методика исследования. Изучение строения веществ методом озонирования основано на присоединении озона к ненасыщенным связям между углеродными атомами, получении озонида, разложении его и анализе продуктов разложения.

В случае озонирования полихлоропрена линейного типа строение озонида в зависимости от порядка присоединения мономеров можно представить в следующем виде:

а) Звенья макромолекулы наирита соединены в положении 1,4:

$$\left[-CH_2-\underset{\diagdown O_3 \diagup}{CCl}-CH-CH_2-CH_2-\underset{\diagdown O_3 \diagup}{CCl}-CH-CH_2-\right]_n \quad (6)$$

При разложении полученного озонида этой структуры в среде перекиси водорода получается только янтарная кислота. Каждой молекуле янтарной кислоты соответствует одно звено в положении 1,4 или 4,1.

б) Смешанное соединение звеньев в макромолекуле полихлоропрена (положения 1,4 и 1,2, а равно и конфигурации 1,4—3,4) может дать озониды следующих структур:

$$\left[-CH_2-\underset{\begin{matrix} | \\ CH \\ \diagdown O_3 \\ CH_2 \diagup \end{matrix}}{CCl}-CH_2-\underset{\diagdown O_3 \diagup}{CCl}-CH-CH_2\cdots CH_2-\underset{\begin{matrix} | \\ CCl \\ \diagdown O_3 \\ CH_2 \diagup \end{matrix}}{CH}-\right]_m \quad (7)$$

Озониды такого строения будут разлагаться перекисью водорода на смесь кислот: янтарной, муравьиной и три-или поликарбоновых.

В этом случае каждой образовавшейся молекуле муравьиной кислоты в продуктах разложения озонида соответствует одна виниль-

ная или хлорвинильная группа в макромолекуле исходного полихлоропрена. Определение групп, характеризующих соединение звеньев в положении 1, 2 или 3, 4, сводится к количественному определению муравьиной кислоты.

Содержание звеньев в положении 1,4—4,1 или 4,1 определяется количеством янтарной кислоты.

Получение озона. Озон получался путем пропускания сухого кислорода через озонатор, состоящий из 12 элементов—трубок Сименса—Бертело при разности потенциалов 13000 вольт и общей мощности 600 ватт [6, 12, 13].

При скорости подачи кислорода 15 *л*/час содержание озона в озонированном кислороде составляло около 5%. Концентрация озона в кислороде определялась йодометрически [13].

Подготовка образцов наирита к озонированию. Озонированию подвергались образцы наирита, полученные путем эмульсионной полимеризации хлоропрена в лаборатории по стандартному рецепту при температурах полимеризации 10, 20, 40 и 50°С, из них:

Образец № 1—получен при температуре полимеризации 10°
„ № 2— „ 20°
„ № 3— „ 40°
„ № 4— „ 50°

Физико-механическая характеристика вулканизатов стандартных малонаполненных смесей этих образцов приведена в таблице 1.

Таблица 1

№№ образцов	Пластичность				Время вулканизации при 145° в мин.								
					15			30			45		
	после 5 мин. вальцевания	после 10 мин. вальцевания	стандартная смесь	после 50 мин. нагревания при 100°	прочность в *кг/см²*	относит. удл. в %	ост. удл. в %	прочность в *кг/см²*	относит. удл. в %	ост. удл. в %	прочность в *кг/см²*	отн. удл. в %	ост. удл. в %
1	0,70	0,76	0,75	0,75	пористый			244	900	20	249	900	16
2	0,71	0,76	0,75	0,74	„			275	950	18	260	915	16
3	0,59	0,68	0,68	0,68	218	935	16	270	1000	14	238	930	12
4	0,54	0,67	0,67	0,66	240	950	16	269	970	16	283	900	12

Перед озонированием образцы тщательно очищались от примесей регуляторов, эмульгаторов, стабилизаторов и др. низкомолекулярных примесей. Ввиду плохой растворимости образцов невальцованного наирита, полученных при температурах полимеризации 40 и 50°, обычный способ очистки от примесей—растворение и осаждение полимера—применить не удалось. Очистка полимера от примесей проводилась экстрагированием ацетоном и абсолютным спиртом при температуре 30—35° в видоизмененном аппарате Сокслета с подачей горячих паров экстрагирующего агента для конденсации и охлаждения в верхнюю часть шарикового холодильника аппарата. Понижение темпера-

туры экстрагента было необходимо для предотвращения структурных изменений в полимере, происходящих во время экстракции при температурах кипения ацетона и спирта. Сушка образцов после экстракции проводилась в вакуум-сушильном шкафе при температуре 30—35° и остаточном давлении 30 *мм* рт. ст. до постоянного веса.

Озонирование образцов производилось в х. ч. хлороформе. Было установлено, что в условиях опытов хлороформ заметно окисляется смесью озона и кислорода до муравьиной кислоты. Во избежание ошибки специальными опытами была определена поправка на окисление растворителя.

Проверка окисляемости хлороформа. Окисляемость хлороформа озоном до муравьиной кислоты и муравьиного альдегида проверялась путем пропускания через хлороформ озонированного кислорода с той же скоростью, которая была выбрана для озонирования исследуемых образцов наирита (15 *л*/час), и продолжительностью 10—12 часов.

Проведенные опыты показали, что при обработке хлороформа озоном происходит его окисление до муравьиной кислоты, сопровождающееся выделением HCl—газа. Среднее количество муравьиной кислоты при озонировании 200 *г* хлороформа в течение 10 часов составило 0,015 *г*, что и учитывалось при расчетах результатов опытов.

Озонирование образцов полихлоропрена производилось на установке, изображенной на рисунке 1.

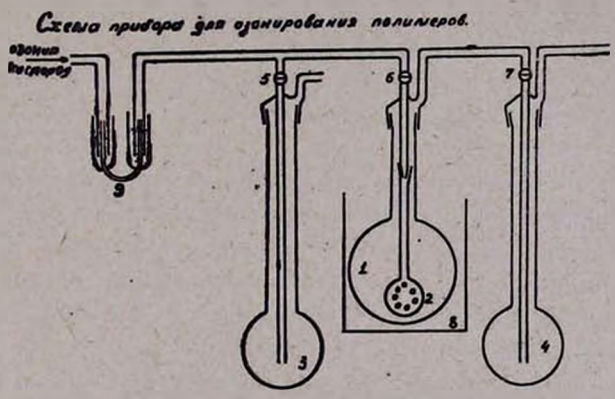

Рис. 1. *1*—реактор емк. 300 *мл*, *2*—барботер, *3—4*—поглотители—пробирки для определения концентрации озона в газе до и после реактора (емк. 100 *мл*), *5—7*—краны, *8*—термостат, *9*—ртутный затвор.

Очищенный от примесей образец наирита в количестве 10 *г* перед озонированием помещался в реактор (1), куда задавалось 200 *г* хлороформа. Содержимое реактора оставлялось в темноте для набухания и растворения наирита в течение суток, при комнатной температуре. Образцы, полимеризованные при температурах 10 и 20°, в хлороформе растворялись полностью, образуя 5%-ный раствор полимера.

Образцы, полимеризованные при температурах 40 и 50°, растворялись лишь частично, основная часть пробы оставалась в сильно набухшем состоянии, и гель переходил в раствор лишь после 3—4 часов озонирования.

Перед началом озонирования проводилась проверка концентрации озона в озонированном кислороде. Убедившись в том, что на установке получается кислород с нужной концентрацией озона (5%), газ со скоростью 15 *л*/час направлялся в реактор с исследуемым образцом. Реактор предварительно помещался в сосуд (8), охлаждаемый смесью ацетона и углекислоты.

Озонирование проводилось при температуре —20°.

Продолжительность озонирования 10 *г* наирита в указанных условиях составляла 12—14 часов.

Спустя 8—10 часов от начала озонирования раствор принимал голубую окраску. Лишь после этого газ, до и после реактора, подвергали анализу на содержание в нем озона. Если разница в объемах тиосульфита, пошедшего на титрование одинаковой по объему пробы газа до и после реактора не превышала 1 *мл*, то озонирование считалось законченным. Обычно для исчерпывающей полноты озонирования полимеров, после появления голубой окраски раствора, озон пропускался через раствор еще в течение 2 часов.

По окончании озонирования через систему в течение 15 минут пропускался кислород для полного вытеснения озона. Содержимое реактора переводилось в колбу для вакуумной отгонки хлороформа от озонида на водяной бане, при температуре 25—30° и остаточном давлении 12—15 *мм* рт. ст.

Свойства озонида. Озонид эмульсионного хлоропренового каучука представляет собой легкоплавящиеся кристаллы белого цвета с характерным резким запахом и, в отличие от озонида бутадиенового и других каучуков, не обладает взрывчатыми свойствами от удара, даже сильного. При соприкосновении с огнем озонид дает вспышку взрывного характера.

Разложение озонида с целью получения продуктов разложения в виде кислот проводилось 3%-ным раствором перекиси водорода. Круглодонная колба с озонидом после отгонки хлороформа заливалась 150 *мл* 3%-ного раствора перекиси водорода, соединялась с обратным холодильником и нагревалась на кипящей водяной бане в течение 8 часов. Раствор продуктов разложения имел светло-соломенную окраску. Осмоления продуктов разложения не наблюдалось. Обратный холодильник прибора для разложения озонидов соединялся с поглотительной склянкой Тищенко для улавливания газообразных продуктов разложения. Избыток перекиси водорода после разложения озонида разлагался платиновой чернью [14] при нагревании раствора на кипящей водяной бане в течение 4—5 часов. Полнота разложения перекиси водорода проверялась качественной реакцией перекиси водорода с раствором йодистого калия. После разложения перекиси

раствор отфильтровывался от черни в заранее взвешенную колбу, и определялся вес фильтрата.

Анализ продуктов разложения озонида. а) Муравьиная кислота определялась весовым способом, основанным на получении осадка хлористой ртути (каломели) при восстановлении хлорной ртути муравьиной кислотой [6, 13].

б) Определение янтарной кислоты проводилось весовым способом путем отгонки (при температуре 40—45° и остаточном давлении 15 *мм* рт. ст.) воды и летучих кислот из взятой навески водного раствора, полученного при разложении озонида, и сушки остатка до постоянного веса. Остаток имел кристаллическое строение и слабо желтую окраску.

Попытка определения янтарной кислоты по разности между общей кислотностью водного раствора продуктов разложения и суммой кислотностей муравьиной и соляной кислот этого раствора на дала воспроизводимых результатов из-за невозможности сведения баланса по содержанию HCl, так как при озонировании хлороформного раствора наирита происходит отщепление молекул HCl-газа как от исследуемого наирита, так и от растворителя—хлороформа.

Сухой остаток янтарной кислоты характеризовался по кислотному числу и точке плавления. Точка плавления этого остатка для всех четырех исследуемых образцов находилась в пределах 174—178°, а кислотное число по КОН составляло 880—915. Для сравнения полученной характеристики янтарной кислоты с чистой янтарной кислотой проводилась перекристаллизация остатка из диоксана.

2 *г* янтарной кислоты растворялись при нагревании в 15 *мл* диоксана. Раствор обычно содержал небольшое количество хлопьев, возможно примесей поликарбоновых кислот, которые отфильтровались. По охлаждении до комнатной температуры в раствор в качестве затравки задавалось несколько кристаллов чистой янтарной кислоты. После 10-часового стояния при комнатной температуре из раствора выделялись кристаллы белого цвета. Кристаллы отделялись от маточника фильтрованием и промывались бензолом, плохо растворяющим янтарную кислоту и хорошо растворяющим сопутствующие вещества в маточнике. После промывки и сушки при температуре 40—50° получались кристаллы белого цвета с температурой плавления 183° и кислотным числом по КОН 950. Характеристика полученных кристаллов соответствовала чистой янтарной кислоте [15].

Для проверки воспроизводимости результатов озонолизу подвергались три пробы каждого образца. Результаты озонолиза исследуемых образцов приведены в таблице 2.

На основании полученных данных были вычислены средние значения содержания звеньев 1,4 и 1,2 (3,4) в исследуемых образцах и рассчитано их соотношение.

Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 2

№ обр.	№ опытов	Янтарная кислота в г	% содерж. звеньев в полож. 1,4	Муравьиная кислота в г	% содерж. звеньев в полож. 1, 2 и 3,4	Примечание
1	1	12,54	94,2	0,204	3,92	с поправкой на окисляем. хлороформа
	2	12,40	93,1	0,199	3,83	
	3	12,45	93,3	0,213	4,10	
2	1	12,35	92,7	0,311	5,98	
	2	12,32	92,5	0,286	5,50	
	3	12,40	93,0	0,285	5,48	
3	1	—	—	0,371	7,14	
	2	12,20	91,5	0,386	7,43	
	3	12,08	90,7	0,368	7,08	
4	1	11,90	89,3	0,445	8,55	
	2	12,10	90,8	0,437	8,40	
	3	12,00	90,8	0,416	8,00	

Таблица 3

№№ обр.	Янтарная кислота в г	% содерж. звеньев в пол. 1,4	Муравьиная кислота в г с учетом поправки на окисляемость хлороформа	% содержание звеньев 1, 2 и 3, 4	Число звеньев 1, 4, приход. на 1 звено 1, 2 или 3,4
1	12,46	93,9	0,205	3,94	26
2	12,36	92,7	0,294	5,65	18
3	12,14	90,6	0,375	7,21	14
4	12,00	90,0	0,432	8,31	12

Обсуждение результатов

Относительное содержание звеньев в наирите в положении 1,4 подсчитывалось менее трудоемким, чем обычно, способом, а именно: как отношение количества янтарной кислоты, найденного в результате озонолиза 10 г чистого эмульсионного полихлоропрена, к количеству янтарной кислоты (13,33 г), которое должно получиться при озонировании 10 г наирита, все звенья которого были бы соединены только в положении 1,4, т. е. линейно.

Суммарное относительное содержание звеньев 1,2 и 3,4 было найдено по аналогичному расчету, как отношение количества муравьиной кислоты, найденного в результате озонолиза 10 г чистого наирита, к количеству муравьиной кислоты (5,2 г), которое должно получиться при озонировании того же количества наирита, все звенья которого были бы соединены только в положении 1,2 и 3,4.

Из рассмотрения данных таблицы 3 видно, что с повышением температуры полимеризации хлоропрена с 10 до 50° количество муравьиной кислоты, а следовательно и содержание звеньев 1,2 и 3,4 в полимерах увеличивается с 3,94% до 8,30%, а отношение звеньев

1,4 к количеству звеньев в положении 1, 2 (3,4) уменьшается в 2 раза. Эти результаты указывают на то, что с повышением температуры полимеризации происходит нарушение регулярности структуры 1,4—1,4, вызываемое образованием звеньев, входящих в полимерную цепь в положении 1,2 и 3,4. Такое изменение порядка сочетания звеньев мономера в макромолекуле эмульсионного полихлоропрена заметно отражается на физико-химических и физико-механических свойствах полимеров; с повышением температуры полимеризации получаются более жесткие и менее растворимые продукты. Как видно из таблицы 1, образец № 1, полимеризованный при 10°, имеет пластичность 0,70, тогда как пластичность образца № 4 составляет только 0,54. Образцы №№ 1 и 2 количественно растворялись в бензоле, в то время как образцы №№ 3 и 4 растворялись в бензоле только после пятиминутного вальцевания на стандартных лабораторных вальцах.

Кроме того, повышение температуры полимеризации приводит к образованию менее кристаллизующихся полимеров. Литературные данные по влиянию температуры полимеризации на структуру и физико-механические свойства полихлоропренов [2] показывают, что полимер, полученный эмульсионной полимеризацией при температуре 10°, при комнатной температуре затвердевает из-за кристаллизации за несколько часов, тогда как в случае неопрена, синтезированного при температуре 40°, для подобных изменений требуется несколько дней, причем образцы кристаллизуются в значительно меньшей степени.

Скорость вулканизации наиритов также зависит от температуры полимеризации мономера, т. к. скорость бессерной вулканизации полихлоропрена, как уже указывалось выше [10], определяется содержанием третичных атомов хлора в цепи, образующихся в случае присоединения хлоропрена в положении 1,2.

Таким образом, кристаллизуемость и скорость вулканизации полихлоропренов, а также и другие физико-механические и химические свойства как полимеров, так и вулканизатов, стоят в прямой зависимости от количества звеньев, соединенных в положении 1, 2 и 3, 4, содержание которых, при равенстве прочих условий, зависит, главным образом, от температуры полимеризации.

Сравнение полученных данных по суммарному содержанию звеньев 1, 2 и 3, 4 в наирите с данными Мейнарда и Мошеля для неопреновых латексов показывает, что, помимо температуры, на соотношение звеньев 1,4 и 1,2 (3,4) заметно влияют и рецептурные факторы.

Выводы

1. В эмульсионном полихлоропрене (наирите) методом озонирования определено соотношение звеньев в положении 1,4 и 1,2 (3,4) в зависимости от температуры полимеризации.

2. Установлено, что с повышением температуры полимеризации от 10 до 50° более чем вдвое увеличивается число звеньев в поло-

жении 1,2 и 3,4 (с 3,94 до 8,30%) и соответственно уменьшается во столько же раз число звеньев 1,4, приходящихся на одно звено 1,2 (3,4).

3. Нарушение регулярности структуры цепи заметно отражается на свойствах полихлоропрена и должно учитываться при выборе режимов получения этого вида синтетического каучука.

Ереванский филиал
ВНИИСК

Поступило 27 II 1961

Հ. Ս. Լեբեդև և Ա. Ն. Լյուբիմովա

ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ (ՆԱՒՐԻՏԻ) ՄԻԿՐՈԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ (ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՇՂԹԱՅԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ՎՐԱ)

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Մինթետիկ կաուչուկների և նրանց վուլկանիզատների ֆիզիկա-քիմիական և մեխանիկական հատկութիւններն ընդհանրապես և պոլիքլորոպրեններինը՝ մասնավորապես, բնորոշվում են մակրոմոլեկուլների այնպիսի միկրոկառուցվածքով, որը ուղղակիորեն կախված է մոնոմերի պոլիմերացման ջերմաստիճանից։

Ներկա աշխատանքում կատարված է էմուլսիոն պոլիքլորոպրենային «նաիրիտ» կաուչուկի շղթաների կառուցվածքի գծայնութեան վրա ջերմաստիճանի ազդեցութեան ուսումնասիրութիւնը։

Պոլիմերային շղթայում 1,4—1,4 և 1,4—1,2 (3,4) դիրքում դասավորված քլորոպրենի օղակների քանակական գնահատման համար գործադրել ենք օզոնացման մեթոդը, ապա քանակապես որոշել ենք սաղաթթուն և մրջնաթթուն, որոնք համապատասխանում են 1,4 և 1,2 (3,4) օղակներին։

Հետազոտված են էմուլսիայում 10, 20, 40 և 50°C-ում քլորոպրենի պոլիմերացմամբ ստացված նաիրիտի նմուշները։ Պարզված է, որ պոլիմերացման ջերմաստիճանը 10-ից մինչև 50° բարձրացնելիս ավելի քան երկու անգամ ավելանում է քլորոպրենի 1,2 և (3,4) դիրքում եղած օղակների թիվը (3,94-ից մինչև 8,30%) և համապատասխանաբար նվազում է 1,2 և 3,4 մեկ օղակին ընկնող 1,4 օղակների թիվը։

Պոլիքլորոպրենի շղթայի կառուցվածքի կանոնավորութեան նշված խախտումը նկատելիորեն ազդում է սինթետիկ պոլիքլորոպրենային կաուչուկների հատկութիւնների վրա և պետք է հաշվի առնվի զանազան տեսակի նախրիտներ և նրանցից էլ՝ վուլկանիզատներ ստանալիս, հատկապես բլուրեղանալու ընդունակութեան և վուլկանիզացիայի արագութեան տեսակետից։

ЛИТЕРАТУРА

1. *H. W. Walker, W. E. Mochel*, Rubb. Chem. Technol. **23**, 652 (1950).
2. *W. E. Mochel, J. B. Nichols*. J. Am. Chem. Soc. **71**, 3435 (1949).
3. *G. T. Maynard, W. E. Mochel*, J. Polymer Sci. **13**, 69, 235 (1954).
4. *C. Harries*, „Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten", 1929.

5. *D. W. Fraga*, J. Polymer Sci. 41, 138, 522 (1959).
6. *А. И. Якубчик, А. А. Васильев, А. И. Жабина*, ЖПХ 17, 107 (1944).
7. *W. Carothers*, J. Am. Chem. Soc. 53, 4203 (1931).
8. *А. Л. Клебанский, В. Г. Васильева*, ЖОХ 6, 359 (1936).
9. *А. Л. Клебанский. К. К. Чевычалова*, ЖОХ 17, 941 (1947).
10. *D. E. Andersen, P. Kovacic*, Ind. Eng. Chem. 47, 1 (1955).
11. *E. P. Hartsfield*, Rubber and Plastics Age 38, 11, 970 (1957).
12. *F. Ullmann*, Enzyklopädie der Technishen Chemie, B. 8, 239 (1931).
13. *В. Н. Рейх, Б. А. Файнберг*, Методы технического контроля качества синтетических каучуков и латексов. Госхимиздат, Москва, 1951.
14. *Ю. В. Карягин, И. И. Ангелов*, Чистые химические реактивы. Госхимиздат. Москва, 1955, 446.
15. *Beilsteins*, Handbuch der organischen Chemie B. II, 601 (1920).