

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 678.763.2

Изучение структуры полихлоропрена

III. Влияние температуры эмульсионной полимеризации на микроструктуру и температуру хрупкости полихлоропренового каучука наирита-П.

Л. Г. Мелконян и Э. О. Ажанджян

Известно, что существует определенная зависимость между температурой полимеризации и микроструктурой полимера [1, 2], что с понижением температуры эмульсионной полимеризации растет регулярность полидиенов и, следовательно, склонность их к кристаллизации [3] и что с увеличением содержания 1,4-цис-конфигурации в макромолекуле уменьшается степень кристалличности [4] полимера. Это дает возможность предсказать и некоторые другие свойства полученных полимеров. Подобные исследования по полихлоропреновым каучукам в литературе практически отсутствуют [5]; поэтому изучение зависимостей микроструктуры от температуры полимеризации и температуры хрупкости полихлоропрена — наирита П от микроструктуры полимера представляет не только теоретический, но и практический интерес.

С этой целью нами была сделана попытка установить некоторые закономерности изменения микроструктуры и температуры хрупкости наирита П с изменением температуры полимеризации.

Полимеризация проводилась в герметически закрытых колбах в интервалах от 10 до 60°C, при постоянных остальных параметрах эмульсионной полимеризации. В качестве инициатора употребляли персульфат калия, а регулятором служил додецилмеркаптан.

Микроструктура проб наирита П была определена по ранее разработанной нами методике [6].

Данные измерения приводятся в таблице 1.

Как видно из таблицы, при повышении температуры полимеризации от 10° до 60° доля 1,4-цис-конфигурации чувствительно увеличивается, а доля 1,4-транс-конфигурации уменьшается. При этом частично увеличиваются доли 1,2- и 3,4-звеньев. С повышением микроструктуры макромолекулы изменяется температура хрупкости наирита П. Данные измерений температуры хрупкости проб наирита П, синтезированных при температурах 10—60°C, приведены в таблице 2.

Таблица 1

Зависимость микроструктуры наирита П
от температуры полимеризации

Температура полимериза- ции в град.	Цис-1,4	Транс-1,4	3,4	1,2
10	7,1	92,0	0,9 (1,2 + 3,4)	
20	8,5	90,5	1,0 (1,2 + 3,4)	
30	10,2	88,5	0,3	1,0
40	11,4	86,7	0,5	1,4
50	12,7	85,0	0,7	1,6
60	14,5	82,7	1,0	1,8

Таблица 2

Цис-1,4	Транс-1,4	Температура хрупкости в °С
7,1	92	-31
8,5	90,5	-34
10,2	88,5	-36
11,4	86,7	-37
12,7	85,0	-38,5
14,5	82,7	-40,0

Молекулярные веса исследованных проб наирита П находились выше предела ($M_w > 150$ тыс.) влияния молекулярного веса полимера на его температуру хрупкости [8].

Из таблицы 2 видно, что увеличение содержания 1,4-цис-звеньев хлоропрена в макромолекуле приводит к понижению температуры хрупкости полимера. Таким образом, с ростом температуры полимеризации происходит увеличение содержания 1,4-цис-конфигурации в макромолекуле, что приводит к уменьшению температуры хрупкости наирита П. Эти данные качественно хорошо согласуются с результатами, полученными другими авторами [2] на других полидиеновых полимерах.

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 26 V 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. R. R. Hampton, Z. analyt. Chem. 21, 923 (1949).
2. W. S. Richardson, A. Sacher, J. Pol. Sci., 10, 353 (1953).
3. В. П. Петросян, Н. Г. Карапетян, И. С. Бошняков, С. Е. Жамкочян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 429 (1963).
4. Р. Хувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, Химия, Москва—Ленинград, 1965.
5. J. Maynard, W. Mochel, J. Pol. Sci., 13, 121 (1954).
6. Э. О. Ажанджян, Л. Г. Мелконян, (в печати).
7. В. Н. Рейх, В. А. Файенберг, Методы технического контроля качества синтетических каучуков и латексов, Госхимиздат, Ленинград—Москва, 1951.
8. А. А. Тагер, Физика-химия полимеров. Госхимиздат, Москва, 1963.