

УДК 541.64+678—404.5+678—404.6

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭМУЛЬСИОННОГО ПОЛИХЛОРОПРЕНА

А. В. ГЕВОРКЯН, Л. Х. СИМОНЯН, Е. С. ЕГИЯН, С. С. АВАКЯН
 и Л. Г. МЕЛҚОНЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный
 институт полимерных продуктов, Ереван
 Ереванский государственный университет

Поступило 12 III 1975

Исследованы характер молекулярновесового распределения (МВР) и параметры молекулярной неоднородности ряда образцов полихлоропрена, полученных методом эмульсионной полимеризации при различных глубинах превращения мономера.

На основании спектротурбидиметрического титрования растворов фракций ПХ построена номограмма для количественного определения МВР хлоропреновых каучуков.

Рис. 3, табл. 2, библиограф. ссылки 6

В работе [1] на основании турбидиметрического титрования разбавленных растворов исследован характер молекулярновесового распределения полихлоропреновых каучуков. Однако ее результаты не являются исчерпывающими, поскольку авторы ограничились установлением функциональной зависимости средних гидродинамических молекулярных весов $\bar{M}_v$ (а не средневесовых $\bar{M}_w$) от соотношения бинарной смеси растворитель-осадитель, не приводя никаких количественных данных о молекулярной неоднородности исследованных полимеров. Кроме того, использование бинарной смеси растворитель—осадитель с различными показателями преломления для титрования разбавленных растворов без соответствующих поправок [2,3] вносит существенные погрешности в количественную оценку МВР.

В настоящей работе дана количественная оценка МВР ряда образцов полихлоропрена (ПХ), полученных при различных условиях эмульсионной полимеризации на основании препаративного фракционирования и спектротурбидиметрического титрования разбавленных растворов.

Экспериментальная часть

Исследованные образцы ПХ были получены методом эмульсионной полимеризации при 40°. В качестве регуляторов длины молекулярной цепи был использован трет. додецилмеркаптан, инициатора—персульфат калия. Исходный образец для препаративного фракционирования очи-

щали многократной экстракцией парами ацетона с последующим пересаживанием из бензольного раствора метанолом. Далее очищенный исходный образец ПХ ($\bar{M}_w = 5,25 \cdot 10^5$) был расфракционирован метанолом на 15 фракций из 1% бензольного раствора при 20°, часть которых использовали для калибровки при методе спектротурбидиметрического титрования.

Молекулярные веса выделенных фракций определены из измерений интенсивности светорассеяния растворов полимеров в тетрахлорметане и характеристической вязкости по уравнению Марка-Куна-Хаувинка (для низкомолекулярных фракций), установленной ранее одним из авторов для системы ПХ—бензол [4].

Очистка использованных растворителей, растворов, а также методики определения светорассеяния и вязкости описаны в [5].

Турбидиметрическое титрование сильно разбавленных растворов фракций полихлоропрена, а также других образцов проводили на серийном фотоэлектрическом турбидиметре (ФЭТ). В качестве растворителя был использован бензол марки «х. ч. для криоскопии», соосадитель—метанол марки «ч.д.а.», предварительно обезвоженный перегонкой над окисью кальция в атмосфере азота. Во избежание коагуляции полимера в бинарной смеси растворителей были использованы растворы с концентрациями $C_1 = 1-4$ мг/100 мл. Температуру титруемого раствора поддерживали при $21 \pm 0,1^\circ$, скорость подачи осадителя 0,445 мл/мин, скорость перемешивания 64 об/мин.

Исследование мутности растворов проводилось в диапазоне волн падающего света 4000—6000 Å. Все необходимые поправки вводились согласно [2].

Значения молекулярных весов фракций и результаты препаративного фракционирования исходного образца ПХ с $\bar{M}_w = 5,25 \cdot 10^5$ приведены в табл. 1.

Таблица 1
Результаты препаративного фракционирования ПХ ($\bar{M}_w = 5,25 \cdot 10^5$)

№ фракций	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$	18,6	10,70	7,76	7,35	7,00	6,31	4,47	2,81	2,34	1,77	1,17	1,00	0,76	0,44	0,30
Весовая доля $\omega \cdot 10^3$	6,2	3,58	2,29	7,38	3,88	9,13	15,20	10,20	8,59	8,47	3,20	4,60	4,20	1,90	11,20

На рис. 1 приведены кривые турбидиметрического титрования растворов ряда образцов ПХ при $\lambda_0 = 5460$ Å.

На основании измерений оптической плотности D растворов фракций ПХ была построена графическая зависимость (номограмма) от молекулярного веса в диапазоне значений объемной доли осадителя 0,216—0,37.

Номограмма для данной системы полимер—растворитель—осадитель, позволяющая установить МВР эмульсионных образцов ПХ, приведена на рис. 2.

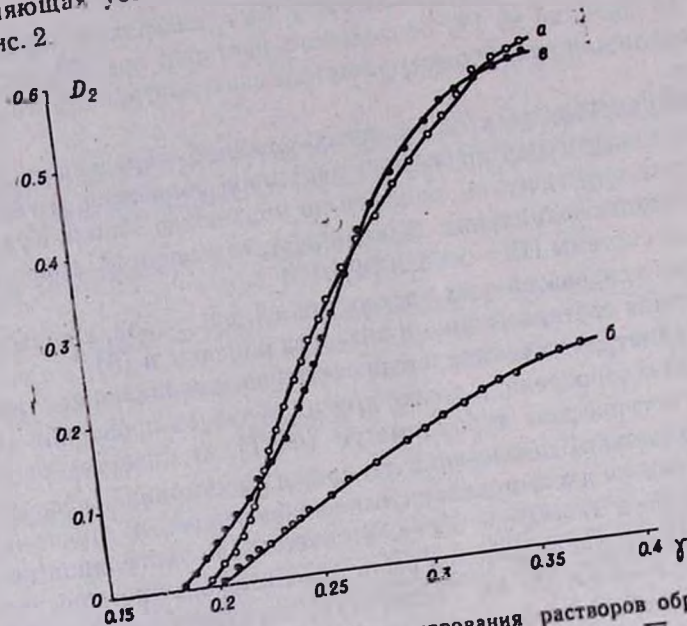


Рис. 1. Кривые турбидиметрического титрования растворов образцов ПХ с концентрацией 2 мг/100 мл: а — исходный образец с $\overline{M}_w = 5,25 \cdot 10^3$, б — при $\psi = 40\%$, с — $\psi = 96\%$, D_2 — оптическая плотность, γ — объемная доля осадителя.

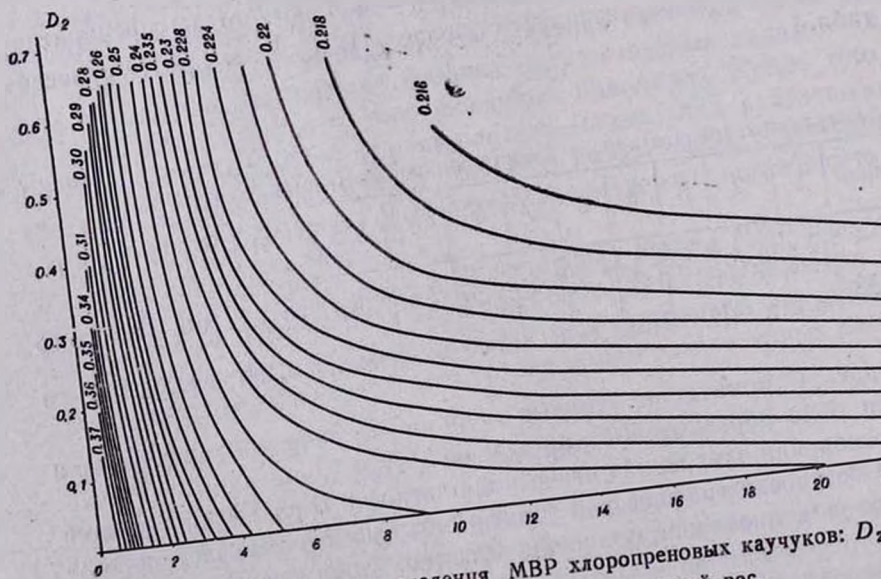


Рис. 2. Номограмма для определения МВР хлоропреновых каучуков: D_2 — оптическая плотность, $\overline{M}_w$ — молекулярный вес.

На рис. 3 иллюстрированы интегральная и дифференциальная кривые молекулярновесового распределения исходного образца ПХ, построенные на основании результатов препаративного фракционирования и турбидиметрического титрования. Как видим, корреляция обоих методов вполне удовлетворительна, о чем свидетельствуют также близкие значения молекулярных весов, полученных из непосредственного эксперимента свторассеяния и геометрической картины МВР.

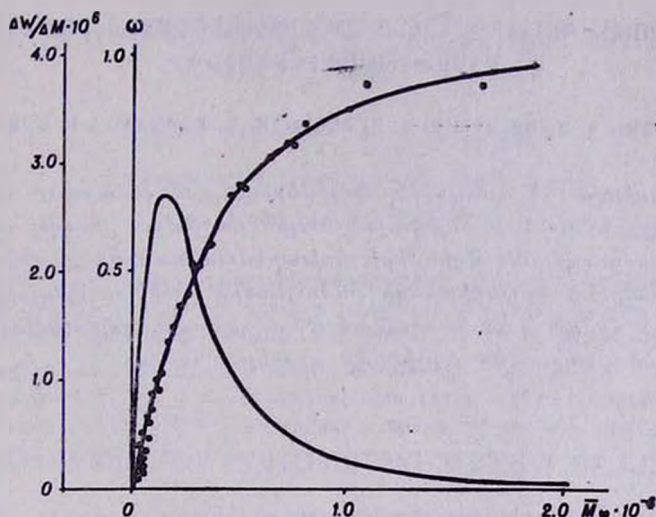


Рис. 3. Интегральная и дифференциальная кривые молекулярновесового распределения исходного образца ПХ ($\bar{M}_w = 5,25 \cdot 10^5$), ω — весовая доля, $\bar{M}_w$ — молекулярный вес ($\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$).

Результаты исследования характера МВР и количественной оценки полидисперсности некоторых образцов ПХ в зависимости от глубины превращения мономера приводятся в табл. 2.

Таблица 2
Параметры молекулярной неоднородности образцов ПХ, полученных эмульсионной полимеризацией по радикальному механизму

Конверсия, %	40	60	80	90	96
$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$	2,85	3,27	3,72	5,40	6,20
$\bar{M}_n \cdot 10^{-5}$	1,04	1,15	1,20	1,72	1,93
$U = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} - 1$	1,80	1,84	2,10	2,14	2,21

Полученные результаты показывают, что вторичные реакции, протекающие при глубоких стадиях превращения мономера, несколько рас-

ширяют спектр МВР и соответственно увеличивают параметр молекулярной неоднородности U . Увеличение параметра U в данном случае, очевидно, обуславливается реакциями межцепного обмена и частично поперечного связывания, приводящими при больших степенях разветвленности полимерных молекул к хорошо известному явлению—гель-эффекту [6].

ԻՄՈՒԼՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐՈՂՐԵՆԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱԿՇՌԱՅԻՆ ԲԱՇԽՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ա. Վ. ԳԵՎՈՐԿՅԱՆ, Լ. Խ. ՍԻՄՈՆՅԱՆ, Ե. Ս. ԵԳՅԱՆ, Ս. Ս. ԱՎԱԿՅԱՆ Ե Լ. Դ. ՄԵԼԿՈՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է էմուլսիոն պոլիմերացումով ստացված պոլիքլորոպրենի մի շարք նմուշների մոլեկուլակշռային բաշխման բնույթը և մոլեկուլային անհամասեռությունը մոնոմերի փոխարկման տարբեր աստիճաններում:

Պոլիքլորոպրենի ֆրակցիաների լուծույթների սպեկտրոտոլրբիդիմետրական տիտրման հիման վրա կառուցված է նոմոգրամա քլորոպրենային կառուցվածքների մոլեկուլակշռային բաշխումը որոշելու համար:

MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF CHLOROPRENE

A. V. GEVORKIAN, L. Kh. SIMONIAN, E. S. EGHIAN,
S. S. AVAKIAN and L. G. MELKONIAN

Molecular weight distribution of several polychloroprene samples produced by emulsion polymerisation has studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 333 (1965).
2. В. И. Кленин, Г. Г. Углинова, Высокомол. соед., АП, 2273 (1969).
3. В. И. Кленин, С. Ю. Щеголев, Высокомол. соед., А13, 1919 (1971).
4. А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 19, 245 (1969).
5. А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Изв. АН Арм. ССР, Физика, 1, 75 (1966).
6. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, Изд. «Наука», М., 1965.