

MODIFICATION OF CHALK SURFACE BY CARBOXYLATED POLYCHLOROPRENE LATEXES

G. B. AYVAZIAN, S. M. HAYRAPETIAN, A. I. BOSHNIAKOVA,
L. A. HAKOPIAN and S. G. MATSOYAN

The modification of chalk surface has been realized by chloropren's copolymer latexes, containing 0,1—2,0% methacrylic acid units. Some features of the modification process have been studied.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванцев С. С., Дмитриенко А. В. — Усп. хим., 1982, т. 1, вып. 7, с. 1178.
2. Fallick G. J., Bixler K. J., Marsella R. A., Garnet F. R., Fetter E. M. — Mod. plast., 1968, v. 45, № 5, pp 143, 147, 209.
3. Заводчикова Н. Н., Попов В. А., Кубовская Н. И., Яновский Д. М., Батуева Л. И., Осипова Х. А., Гусев В. В., Борт Д. Н., Zubov B. П., Кибанов В. А. — Пласт. массы, 1985, № 1, с. 50.
4. Геворкян А. В., Аствацатурян С. А., Калантарян Л. К. — Каучук и резина, 1983, № 9, с. 6.
5. Бошняков И. С., Меликян Д. В., Жамагорцян Р. К., Маргарян А. С. — Напрят. Труды института. Ереван, 1974, вып. 1—2, с. 58.

Армянский химический журнал, т. 40, № 5, стр. 330—333 (1987 г.)

УДК 542.943+547.322

ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИХЛОРОПРЕНА, СИНТЕЗИРОВАННОГО ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ В ПРИСУТСТВИИ ДИБУТИЛСУЛЬФИДА

В. С. ДАВТЯН, Ш. А. МАРКАРЯН, К. А. АСЛАНЯН,
Р. В. БАГДАСАРЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 1 IV 1986

Изучена кристаллизация полихлоропреновых каучуков синтезированных эмульсионной полимеризацией в присутствии различных дозировок дибутилсульфида. Показано, что добавление дибутилсульфида приводит к возрастанию как скорости кристаллизации, так и степени кристалличности. При этом уменьшается полидисперсность и увеличивается молекулярная масса полимера.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылки 5.

Известно, что на многие физико-механические свойства полимеров оказывает влияние кристалличность, например, прочность закристаллизованных полимеров намного выше аморфных [1]. Величина кристалличности, скорость кристаллизации и другие параметры, характеризующие кристаллическую упаковку полимера, определяются регулярностью строения макромолекулярной цепи, числом ветвлений и молекулярным весом [2, 3].

Одной из причин возникновения ветвлений и сшивок для полихлоропрена является способность хлоропрена [4] поглощать кислород, образуя полимерный пероксид.

Добавки дибутилсульфида (до 2% м. ч. при эмульсионной полимеризации хлоропрена) приводят к увеличению линейности полимера и повышению молекулярной массы.

В данной работе изучена зависимость степени кристалличности и кинетики кристаллизации полихлоропреновых образцов от количества добавки дибутилсульфида. Проведены также ЯМР- ^1H измерения и турбидиметрическое титрование полихлоропреновых образцов.

Экспериментальная часть

Образцы хлоропреновых каучуков синтезированы методом эмульсионной полимеризации в присутствии дибутилсульфида при $40 \pm 2^\circ$. Исследование кинетики кристаллизации и степени кристалличности проведено методом ИК спектроскопии. Степень кристалличности определялась по формуле [3]:

$$C_k = \frac{D_{780}}{D_{1800}} \nu$$

где D_{780} — оптическая плотность полосы 780 см^{-1} , D_{1800} — оптическая плотность полосы $\nu_{\text{C—C}}$, используемой в качестве эталона, ν — коэффициент, определяемый для данного прибора.

Спектры ЯМР- ^1H растворов ПХ (10%) в CDCl_3 сняты на приборе „TESLA BS-497“ (100 МГц) с внутренним стандартом ГМДС ($t = 55^\circ$).

Турбидиметрические титрования образцов проводили на серийном фотоэлектрическом турбидиметре ФЭТ. Молекулярно-весовые распределения определялись используя номограммы, приведенные в работе [5].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена кинетика кристаллизации исследуемых образцов. Конечное значение степени кристалличности достигается в течение 7—8 суток и равно для второго образца 23%. Для первого образца конечное значение степени кристалличности, равное 21%, достигается в течение 11—12 суток. В то же время степень кристалличности каучука марки «Наирит-П» равна 16% и достигается в течение 15 суток [3]. Полученные результаты свидетельствуют о большей регулярности макромолекулярной цепи полихлоропреновых образцов. Однако ЯМР- ^1H измерениями установлено, что соотношение *цис*- и *транс*-форм в макромолекулярной цепи полихлоропрена не меняется, и имеет значение, характерное для полихлоропрена, синтезированного при 40° [2]. Доли фракции голова—голова ($\delta = 2,50$ м. д.), хвост—хвост ($\delta = 2,18$ м. д.), голова—хвост ($\delta = 2,37$ и $2,33$ м. д.) в макромолекуле полихлоропрена, синтезированного в присутствии дибутилсульфида (ДБС), также не меняются.

Следовательно, при одинаковой микроструктуре макромолекулярной цепи полихлоропрена изменение в кинетике кристаллизации и степени кристалличности может объясняться только изменением числа разветвленности и молекулярно-массового распределения полимера. Нами было показано, что число ветвлений полимера с увеличением количества добавки дибутилсульфида до 2% уменьшается в 2 раза.

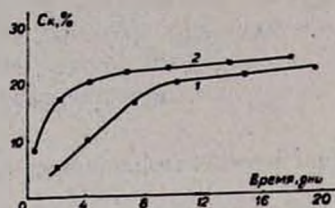


Рис. 1. Кинетические кривые кристаллизации полихлоропрена, синтезированного при добавках дибутилсульфида: 1 — 1%, 2 — 2%.

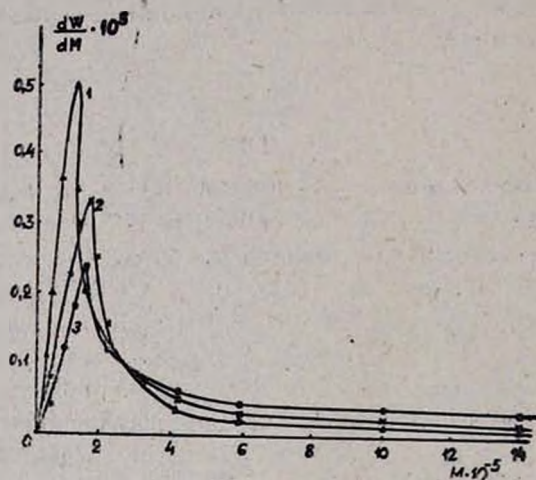


Рис. 2. Влияние добавок дибутилсульфида на молекулярно-весовые распределения ПХ каучуков: 1 — 0%, 2 — 1%, 3 — 2%.

Таблица

ДБС, %	$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-5}$	$U = \bar{M}_w / \bar{M}_n - 1$
0	4,14	1,08	2,83
1	7,3	2,44	1,99
2	8,76	3,3	1,66

Молекулярно-весовые распределения показывают (рис. 2, табл.), что с увеличением концентрации дибутилсульфида полидисперсность образцов уменьшается, а молекулярные веса увеличиваются.

Таким образом, с увеличением молекулярного веса и с одновременным уменьшением разветвленности полихлоропрена увеличиваются скорость кристаллизации и степень кристалличности полимера.

**ԴԻԲՈՒՏԻԼՍՈՒԼՖԻԴԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՄԲ
ՍԻՆԹԵԶՎԱԾ ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ԲՅՈՒՐԵՂԱՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

**Վ. Ս. ԴԱՎԹՅԱՆ, Շ. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ, Կ. Ա. ԱՍԼԱՆՅԱՆ,
Բ. Վ. ԲԱԶԴԱՍԱՐՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ**

Ուսումնասիրված է էմուլսիոն պոլիմերացմամբ սինթեզված պոլիքլորոպրենային կաուչուկների բյուրեղացումը դիբուտիլսուլֆիդի տարբեր քանակություների ներկայությամբ: Ցույց է տրված, որ դիբուտիլսուլֆիդի ավելացումը բերում է ինչպես բյուրեղացման արագության, այնպես էլ բյուրեղականության աստիճանի աճմանը: Դրա հետ մեկտեղ մեծանում է պոլիմերի մոլեկուլային զանգվածը և փոքրանում պոլիդիսպերսությունը:

**A STUDY OF THE CRYSTALLIZATION OF POLYCHLOROPRENE
SYNTHESIZED BY EMULSION POLYMERIZATION
IN THE PRESENCE OF DIBUTYLSULFIDE**

**V. S. DAVTIAN, Sh. A. MARKARIAN, K. A. ASLANIAN,
R. V. BAGHDASSARIAN and N. M. BEYLERIAN**

The crystallization of polychloroprene, synthesized by emulsion polymerization in the presence of various amounts of dibutylsulfide has been studied. It has been shown that the addition of dibutylsulfide results the increase both of crystallization rate and the degree of crystallization at the same time the polydispersity decreases, whereas the molecular weight increases.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. — Краткие очерки по физико-химии полимеров. М., Химия, 1967, с. 142.
2. Синтетический каучук. Под ред. Гармоновой И. В. — М., Химия, 1976, с. 47.
3. Асланян К. А., Багдасарян Р. В., Никитин В. Н. — ДАН Арм. ССР, 1969, т. 49, № 3, с. 131.
4. Клебanskiй А. Л., Сорокина Р. М. — ЖПХ, 1962, т. 35, с. 2735.
5. Симонян Л. Х., Егиян Е. С., Авакян С. С., Геворкян А. В. — ЖПХ, 1976, т. 49, вып. 1, с. 233.