

УДК 678.76:541.64

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СВОЙСТВ
ГИДРОХЛОРИДА СИНТЕТИЧЕСКОГО ИЗОПРЕНОВОГО
КАУЧУКА ОТ СТЕПЕНИ ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ

Ю. Г. Горбачев, О. Н. Беляцкая, В. Е. Гуль

Как было показано ранее, в результате реакции *чис-1,4*-полиизопрена с хлористым водородом образуется гидрохлорид каучука, обладающий пленкообразующими свойствами [1–3], причем удовлетворительные физико-механические свойства появляются у гидрохлорида при 85% превращения каучука, что соответствует 29% связанного хлора [4].

Получение пленочного материала на основе гидрохлорида полизопрена возможно лишь при условии, что исходный каучук является стереорегулярным. Попытки получения пленочного материала на основе гидрохлорида синтетического полизопрена, имеющего нерегулярную структуру, оказались безуспешными. Исходный каучук, аморфный при комнатной температуре, в процессе взаимодействия с хлористым водородом превращается в кристаллический полимер [5]. Закономерности изменения свойств каучука в процессе гидрохлорирования оставались до сих пор неизученными. Решить эти вопросы можно на основании детального изучения характера изменения свойств промежуточных продуктов гидрохлорирования при переходе от аморфного каучука к кристаллическому гидрохлориду каучука, что и явилось задачей настоящей работы.

Образцы гидрохлорида каучука с разной степенью гидрохлорирования получали путем гидрохлорирования каучука в растворе в течение различного времени. В качестве растворителя использовали метиленхлорид. Реакцию проводили при комнатной температуре, при постоянной скорости подачи хлористого водорода в раствор каучука ($350 \text{ см}^3/\text{мин}$). Концентрация каучука в растворе составляла 5%. Кинетика реакции взаимодействия каучука с хлористым водородом представлена на рис. 1. По достижении необходимой степени гидрохлорирования каучука избыток хлористого водорода удаляли продувкой раствора аргоном в течение 1 часа: при этом температуру раствора повышали до 39° , а концентрацию полимера уменьшали до 4% путем разбавления раствора. Выделение из раствора образовавшегося гидрохлорида каучука осуществляли горячим этиловым спиртом (75°). Выделенный таким образом гидрохлорид промывали чистым спиртом и сушили теплым воздухом (50°) до полного удаления спирта. Были получены образцы гидрохлорида каучука с разной степенью гидрохлорирования в широком диапазоне значений связанного хлора (от 0 до 32%). Содержание связанного хлора в образцах определяли микроаналитическим методом по Шенигеру.

Для получения образцов пленок с целью изучения их свойств готовили растворы гидрохлорида каучука в метиленхлориде (8 г полимера на 100 см^3 растворителя). Удаление растворителя из раствора, сформированного на подложке с помощью плоской фильтры в виде слоя равномерной толщины, осуществляли при комнатной температуре. Во избежание слишком быстрого испарения метиленхлорида, которое приводит к сильному охлаждению раствора и конденсации влаги на его поверхности,

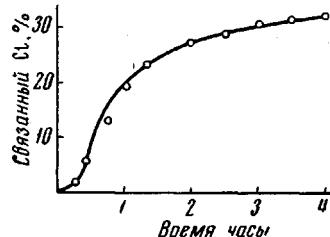


Рис. 1. Кинетика присоединения хлористого водорода к каучуку в метиленхлориде (барботаж) при комнатной температуре

подложку с нанесенным на нее раствором накрывали рамкой. Применение такого способа формования пленки позволяло во всех случаях воспроизводить условия опыта. После удаления основной массы растворителя из пленки, последнюю снимали с подложки и сушили теплым воздухом (50°) в течение 10 час. Такие условия сушки обеспечивают полное удаление метиленхлорида из пленки, что показано с помощью метода газовой хроматографии [6]. Испытания полученных образцов пленок проводили не ранее, чем через 7 суток с момента их получения.

Физико-механические испытания пленок проводили на разрывной машине типа «Шондер» со шкалой 3 кГ и скорости деформации 130 мм/мин.

На рис. 2 представлена зависимость разрушающего напряжения σ и относительного удлинения ε образцов пленок гидрохлорида

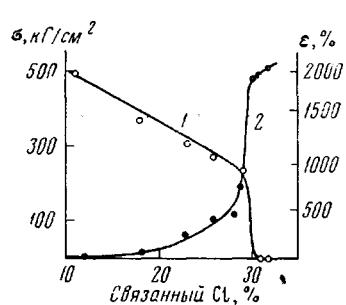


Рис. 2

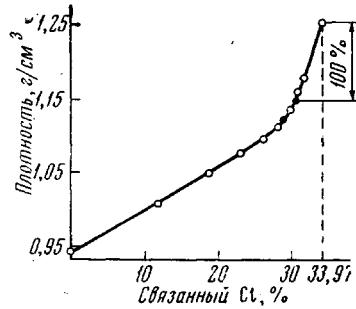


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость разрушающего напряжения (2) и относительного удлинения (1) пленок из гидрохлорида каучука от степени гидрохлорирования

Рис. 3. Зависимость плотности образцов пленок гидрохлорида каучука от степени гидрохлорирования

каучука от степени гидрохлорирования. При увеличении содержания связанного хлора от 0 до 29% наблюдается монотонное увеличение разрушающего напряжения и уменьшение относительного удлинения. В диапазоне 29—30% связанного хлора происходит резкое изменение физико-механических свойств пленок — падение относительно удлинения от 1000 до 10% и увеличение разрушающего напряжения от 125 до 500 кГ/см². Эта область резкого изменения физико-механических свойств характеризуется, как это уже было отмечено выше, изменением пленкообразующих свойств (отсутствием адгезии к стеклу, исчезновением липкости). На рис. 3 представлена зависимость плотности образцов гидрохлорида каучука от степени гидрохлорирования. Плотность образцов определяли методом градиентных труб [7]. Для этой зависимости также характерно резкое изменение плотности в том же диапазоне значений связанного хлора.

Как показали рентгеноструктурные исследования, образцы гидрохлорида каучука с содержанием связанного хлора до 29% — аморфны, образцы с содержанием связанного хлора более 29% — кристаллические (рис. 4). Следовательно, монотонное увеличение плотности с увеличением степени гидрохлорирования до 29% связанного хлора обусловлено введением в полимер тяжелого атома хлора, а после 29% связанного хлора — к этому фактору присоединяется увеличение плотности за счет процессов кристаллизации.

Плотность монокристалла гидрохлорида каучука по данным Бунна и Гарнера [8] равна 1,255 г/см³. Эта плотность соответствует количеству связанного хлора, равному 33,971%, т. е. полностью гидрохлорированному и полностью закристаллизованному полимеру. Экстраполяция экспериментальной кривой плотности (рис. 3) до содержания связанного хлора, равного 33,971%, показывает, что эта теоретически рассчитанная

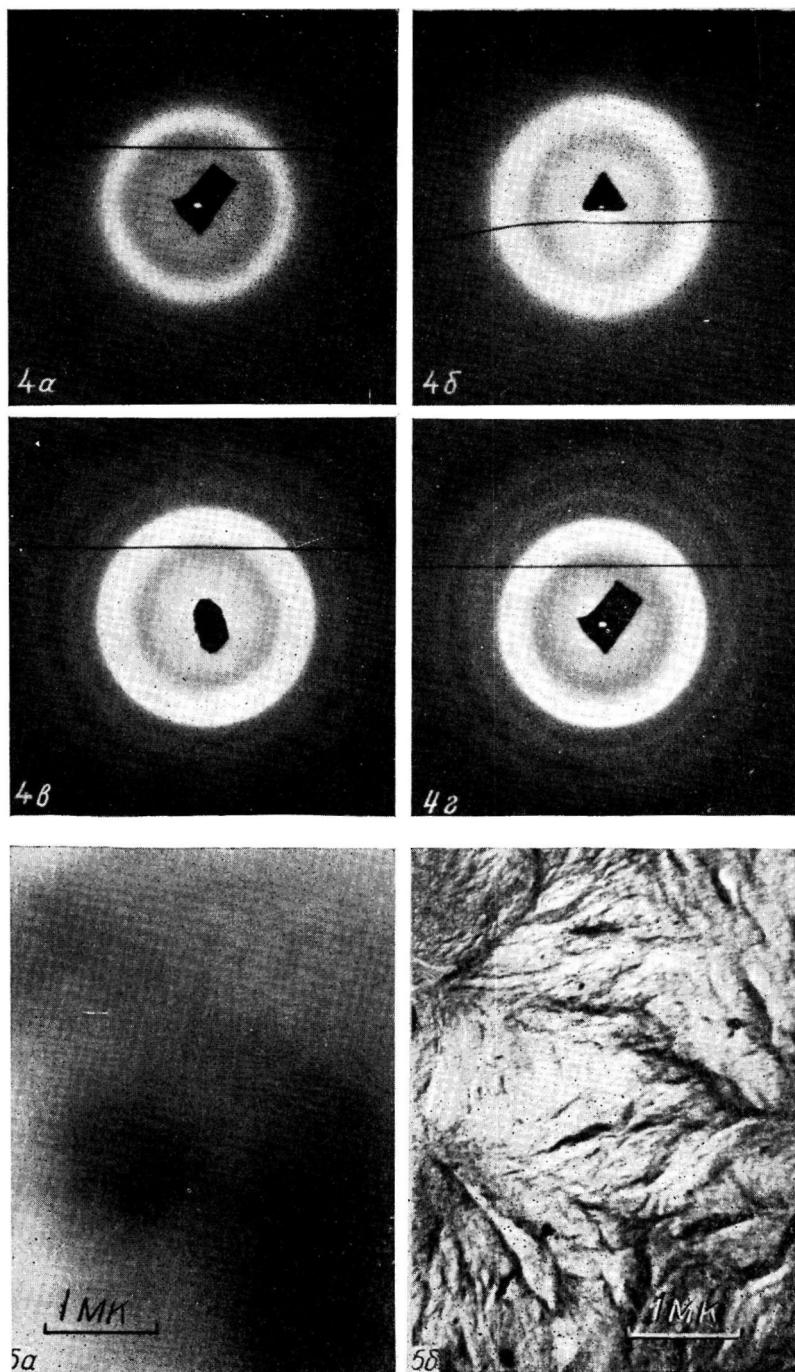


Рис. 4. Рентгенограммы образцов пленок гидрохлорида каучука с разной степенью гидрохлорирования: *a* — 26; *b* — 29; *c* — 30; *d* — 31% хлора

Рис. 5. Микрофотографии структуры пленок из гидрохлорида каучука с разной степенью гидрохлорирования: *a* — 29, *b* — 30,28% хлора

Высокомолекулярные соединения, № 1 (вкл. к ст. Ю. Г. Горбачева и др.)

плотность укладывается на экспериментальную кривую, и как было указано выше, соответствует степени кристалличности полимера, равной 100 %. Если предположить, что можно получить полностью аморфный гидрохлорид каучука с предельным содержанием связанного хлора (33,971 %), то, как следует из графика (рис. 3), плотность такого полимера должна быть равной 1,15 г/см³, а степень кристалличности равна нулю. Полученная зависимость позволяет определять степень кристалличности гидрохлорида каучука по его плотности. Так, например, степень кристалличности образца гидрохлорида каучука, содержащего 32 % связанного хлора, равна ~ 44,5 %. Зависимость плотности от степени

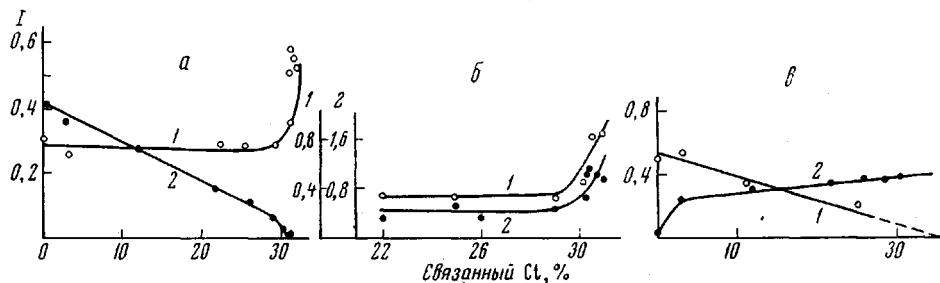


Рис. 6. Зависимость относительной интенсивности полос поглощения I : a — 1270 (1) и 1110 см^{-1} (2); b — 1316 (1) и 1130 см^{-1} (2); c — 1645 (1) и 640 см^{-1} (2) от степени гидрохлорирования каучука

гидрохлорирования полимера позволяет рассчитывать не только степень кристалличности, но и определять содержание связанного хлора в полимере по его плотности с точностью, превышающей точность микролитического метода, особенно для образцов гидрохлорида каучука с содержанием связанного хлора более 29 %.

Появление кристаллической части в образцах гидрохлорида каучука, начиная с 30 % связанного хлора, подтверждается также данными электронной микроскопии, полученными на электронном микроскопе ЭМ-7. Образцы для электронной микроскопии в виде тонких пленок получали из разбавленных растворов полимера (0,5 %) в метиленхлориде при комнатной температуре.

В образцах гидрохлорида каучука, содержащих более 30 % связанного хлора, обнаружено наличие надмолекулярных образований кристаллической структуры (рис. 5, б) и отсутствие подобных образований в образцах гидрохлорида каучука, содержащих менее 30 % связанного хлора (рис. 5, а).

В работе Чекланда и Дэвисона [9] на основании исследования пленок гидрохлорида натурального каучука в поляризованном ИК-свете при комнатной температуре и выше температуры плавления гидрохлорида полизопрена было показано, что полосы поглощения 2987, 1239, 1211, 865, 573 см^{-1} характерны для кристаллической части полимера, а полосы поглощения 1535, 1460, 1110, 640 см^{-1} — для аморфной части полимера.

При изучении ИК-спектров образцов гидрохлорида синтетического изопренового каучука с разной степенью гидрохлорирования нами было обнаружено, что интенсивность полос поглощения, характерных по данным Чекланда для аморфной части полимера, уменьшается, а интенсивность полос поглощения, характерных для кристаллической части полимера, повышается с увеличением степени гидрохлорирования (рис. 6, а). Причем, изменение относительной интенсивности поглощения с увеличением содержания связанного хлора также немонотонно — резкое изменение относительной интенсивности наблюдается в области 29—30 % связанного хлора, что свидетельствует об изменении структуры полимера.

Особенно отчетливо проявляется это изменение структуры в переходной области при построении зависимости относительной интенсивности поглощения полос 1130 и 1316 cm^{-1} , характерных для цис-структуры, от степени гидрохлорирования (рис. 6, б). Зависимость относительной интенсивности полос поглощения, соответствующих связям C—Cl (640 cm^{-1}) и C=C (1645 cm^{-1}) от степени гидрохлорирования представлена на рис. 6, в. Как следует из графика, расходование двойных связей каучука в процессе гидрохлорирования носит монотонный характер, причем, экстраполяция прямой на ось абсцисс дает значение предельной степени гидрохлорирования (34% связанного хлора).

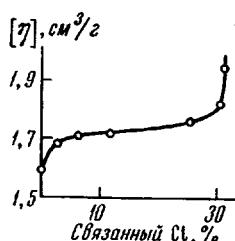


Рис. 7. Зависимость характеристической вязкости растворов гидрохлорида каучука в толуоле от степени гидрохлорирования, 20°

изменению вязкости растворов от степени гидрохлорирования каучука заметной циклизации в процессе реакции гидрохлорирования синтетического полизопрена не происходит. Однако частичная циклизация каучука [11] не исключена, но обнаружить ее по изменению свойств полимера трудно, по-видимому, из-за малой концентрации циклических

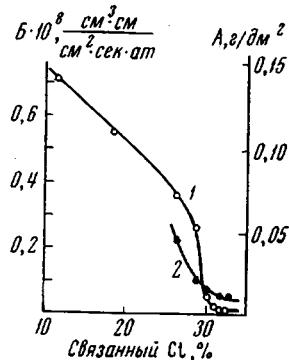


Рис. 8. Зависимость паропроницаемости (A) (1) и газопроницаемости (воздух) (B) (2) пленок из гидрохлорида каучука от степени гидрохлорирования

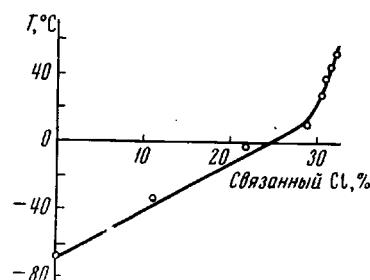


Рис. 9. Зависимость температуры стеклования образцов гидрохлорида каучука от степени гидрохлорирования

структур и превалирующего влияния вводимого в полимер тяжелого атома хлора.

На основании полученных данных можно было ожидать, что подобный резкий переход от аморфного при комнатной температуре каучука к кристаллическому гидрохлориду будет сопровождаться резким изменением в переходной области таких свойств как газо- и паропроницаемость, температура стеклования и др. Это было подтверждено экспери-

ментально. Было показано, что паропроницаемость и газопроницаемость образцов гидрохлорида, каучука уменьшается с увеличением степени гидрохлорирования, а резкое изменение этих свойств наблюдается в той же переходной области (рис. 8). При переходе от каучука к гидрохлориду каучука температура стеклования возрастает практически с постоянной скоростью до 29% связанных хлора, а затем скорость возрастания T_c резко увеличивается (рис. 9). Это изменение температуры стеклования является одной из причин резкого изменения всех свойств гидрохлорида каучука в переходной области. Действительно, лишь влиянием двух основных факторов — появлением кристаллической части и переходом полимера в стеклообразное состояние — можно объяснить такое значительное изменение свойств полимера, например уменьшение относительного удлинения с 1000 до 10% при увеличении содержания связанного хлора в полимере всего на 1% (рис. 2) или резкое уменьшение газо- и паропроницаемости. Проницаемость полимеров определяется гибкостью полимерной цепи, фазовым и физическим состоянием полимера и плотностью упаковки полимерных цепей [12]. Введение полярного атома хлора в молекулу каучука приводит к увеличению жесткости полимерной молекулы, к увеличению межмолекулярного взаимодействия, что проявляется не только в уменьшении относительного удлинения, увеличении прочности, но и в уменьшении проницаемости полимера. При дальнейшем увеличении содержания связанного хлора в полимере жесткость его макромолекул все более возрастает, температура стеклования увеличивается и, наконец, при достижении 30% связанного хлора полимер начинает кристаллизоваться, а аморфная часть полимера стекает уже при комнатной температуре.

Совокупность этих факторов и приводит к резкому изменению проницаемости. Таким образом, путем варьирования степени гидрохлорирования каучука можно изменять свойства пленочного материала в нужном направлении.

Выводы

1. Постепенное увеличение количества связанного хлора в гидрохлориде каучука сопровождается резким, скачкообразным изменением свойств полимера в области 29—30% связанного хлора. Увеличение содержания связанного хлора от 29 до 30% сопровождается увеличением разрушающего напряжения от 200 до 500 кГ/см², уменьшением относительного удлинения от 1000 до 10%, уменьшением паропроницаемости от 0,05 до 0,01 г/дм² за 24 часа.

2. Установлено, что причиной резкого изменения свойств гидрохлорида каучука в области 29—30% связанного хлора является образование кристаллической части в полимере за счет регулярности структуры последнего, а аморфная часть полимера переходит из высокоэластического в стеклообразное состояние.

3. Показана возможность расчета содержания кристаллической части в гидрохлориде каучука и количества связанного хлора по значению плотности полимера.

Московский технологический институт
мясной и молочной промышленности

Поступила в редакцию
30 IX 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Г. Горбачев, О. Н. Беляцкая, В. Е. Гуль, Высокомолек. соед., А10, 1265, 1968.
2. C. Weberg, Ber., 33, 789, 1900.
3. C. Haggies, E. Fonger, Ber., 46, 773, 1913.
4. Ю. Г. Горбачев, К. А. Горбатова, О. Н. Беляцкая, В. Е. Гуль, Высокомолек. соед., 7, 1646, 1965.

5. S. D. Gehman, J. E. Field, R. P. Dinsmore, Rub. Chem. Technol. 12, 210, 1939.
 6. В. Д. Феофанов, Н. Ф. Толикина, О. Н. Беляцкая, В. Е. Гуль, Сб. Гигиена применения полимерных материалов и изделий из них, вып. I. Киев, 1969, стр. 518.
 7. Н. В. Михайлов, Н. Н. Завьялова, В. О. Горбачева, Химич. волокна, 1960, № 1, 19.
 8. C. W. Bunn, E. V. Garner, J. Chem. Soc., 1942, 654.
 9. P. B. Checkland, W. H. T. Davison, Trans. Faraday Soc., 52, 151, 1956.
 10. I. B. Pande, D. Raghunath, C. S. Ramakrishnan, Makromolek. Chem., 20, 191, 1956.
 11. M. A. Golub, J. Heller, J. Polymer Sci., 2, 723, 1964.
 12. C. A. Рейтлингер, Ж. общ. химии, 14, 420, 1944.
-

**INVESTIGATION OF THE DEPENDENCE OF THE PROPERTIES
OF SYNTHETIC ISOPRENE HYDROCHLORIDE RUBBER
ON ITS DEGREE OF HYDROCHLORINATION**

Yu. G. Gorbachev, O. N. Belyatskaya, V. E. Gul

Summary

It was established from the investigation of the dependence of the properties of the hydrochloride of isoprene rubber (HIR) on the degree of hydrochlorination that the properties of HIR do not change smoothly. It was shown that the formation of a crystalline region in the polymer is the cause of the sudden change in properties of the polymer in the region of 29—30% hydrochlorination. It is also caused by the simultaneous change of the elastic state of the polymer to a glassy state.
