

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.24+547.269.1+678.763.2

Регулирование молекулярно-вещного состава
 наирита меркаптанами

Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян и Р. А. Карапетян

Исследовалась кинетика расхода меркаптанов C_5-C_{12} и влияние их на молекулярно-вещной состав полихлоропрена. Установлено, что при эмульсионной полимеризации хлоропрена (в атмосфере воздуха, $40^\circ C$) нормальные меркаптаны ниже C_9 почти полностью расходуются до 60% конверсии мономера и не в состоянии регулировать молекулярно-вещной состав полимера после 60% конверсии без дополнительной подачи меркаптана в глубоких стадиях процесса. *n*-Меркаптаны выше C_9 и третичные выше C_7 , а также их смеси по ходу полимеризации, расходуются более равномерно и могут регулировать молекулярно-вещной состав полимера почти до 98% конверсии.

Зависимость величины относительного расхода меркаптана (V) от степени конверсии хлоропрена (X) для нормальных меркаптанов до C_{12} можно описать уравнением:

$$V = 4,12 A^{5-n} X^{-0,078} [A + 0,4 - 0,1(5-n)]^{5-n} \cdot X^2 + 0,0006(A+1)^{5-n} X^2,$$

где $A = 1,3$; n — число атомов углерода в молекуле *n*-меркаптана.

Для получения растворимого и почти постоянного молекулярного веса полихлоропрена (при доведении процесса до 98% конверсии) могут быть применены нормальные меркаптаны C_9-C_{12} и их смеси с начальной концентрацией в эмульсии не ниже 0,25% по весу мономера. В случае применения третичных меркаптанов эта концентрация должна быть примерно в 2—2,5 раза больше. При этом по всему ходу полимеризации средние молекулярные веса полученных полимеров примерно в 2 раза больше, чем в случае применения соответствующих первичных меркаптанов. Установлено, что до исчезновения капель мономера на одну молекулу полимера расходуются менее одной молекулы меркаптана, а после исчезновения капель это число растет до 3—4.

При эмульсионной полимеризации диенов меркаптаны обычно применяются для регулирования молекулярно-вещного состава полимера по механизму передачи цепи [1—4]. Однако, в эмульсионных системах меркаптаны выполняют и другие функции: они являются активаторами [2, 3], могут обрывать цепь [3], окисляться персульфатом калия (инициатором), образуя алкилсульфиды [5], реагировать с мономером [5] и полимерными молекулами по месту двойных связей [4, 6]. Меркаптаны играют также роль химических пластификаторов [1, 2]. Меркаптаны ниже C_7 являются ингибиторами [2]. Следовательно, при эмульсионной полимеризации заданный в систему меркаптан расходуются не только на реакции передачи и обрыва цепи, но и на многие вторичные реакции. Поэтому для обеспечения необходимой стандартности и хорошего качества каучука на практике часто реакция полимеризации обрывается при конверсии

0A-7445



70—75% [2], что приводит к большим затруднениям технологического характера.

Меркаптаны используются также для регулирования молекулярно-вещного состава полихлоропреновых каучуков, однако, в литературе имеются весьма скудные данные о кинетике и механизме регулирования молекулярного веса полихлоропрена меркаптанами. Мортон и Пирма [7] обнаружили, что расход третичного додецилмеркаптана (ТДМ) происходит очень медленно, по сравнению с расходом хлоропрена, и не зависит от скорости полимеризации и температуры (полимеризация проводилась в атмосфере воздуха). Фарланд и Парисер [8] показали, что в ряду первичных меркаптанов C_5 — C_{12} скорость расхода меркаптана не зависит от длины цепи его молекулы; помимо этого, все первичные меркаптаны расходуются приблизительно с такой же относительной скоростью, что и хлоропрен. Равные молярные концентрации различных первичных меркаптанов при определенной конверсии привели к образованию полихлоропренов с аналогичной характеристической вязкостью (эмульсионная полимеризация проводилась до 70% конверсии в атмосфере азота).

С целью установления основных закономерностей рационального выбора меркаптанов и их дозировки для регулирования молекулярно-вещного состава полихлоропрена нами была изучена кинетика расхода ряда меркаптанов и их влияние на молекулярно-вещной состав полимера по ходу эмульсионной полимеризации хлоропрена, вплоть до 95—98% конверсии.

Экспериментальная часть

Эмульсионная полимеризация хлоропрена проводилась при 40°C в атмосфере воздуха. В качестве инициаторов были применены персульфат калия и динитрил азоизомасляной кислоты, в качестве регулятора—первичные меркаптаны C_5 — C_9 , C_{12} и третичные C_9 , C_{12} . Меркаптаны вносились в систему в начале процесса полимеризации. Эмульгатором служил СТЭК (натриевые соли сульфированной газойлевой фракции нефти). Концентрация непрореагировавшего меркаптана определялась методом амперометрического титрования [9]. Пробы из разных глубин стабилизировались 2,4,6-три-трет.-бутилфенолом (П-23) и выделялись этиловым спиртом. Полимеры высушивались при 50° и остаточном давлении 100 мм рт. ст. Определялись средние молекулярные веса проб полимера: вязкостный \bar{M}_v , вещовой \bar{M}_w —светорассеянием и числовой \bar{M}_n —расчетным путем. Кривые молекулярно-вещного распределения снимались методом турбидиметрического титрования бензольных растворов проб полимера метанолом [10].

Некоторые результаты измерений приведены на рисунках 1—6 и в таблице 1.

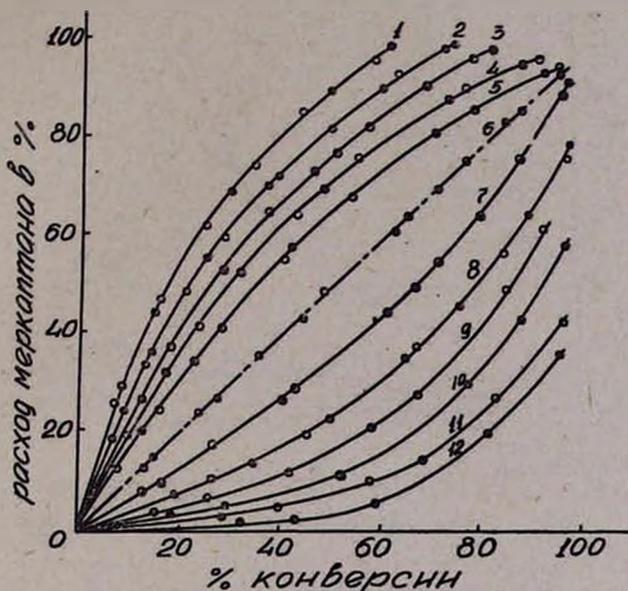


Рис. 1. Кинетические кривые расхода первичных и третичных меркаптанов в зависимости от степени конверсии хлоропрена: ● — при инициаторе $K_2S_2O_8$; ○ — при динитриле азоизомасляной кислоты; 1 — расход $n-C_5H_{11}SH$; 2 — $n-C_8H_{17}SH$; 3 — $n-C_7H_{15}SH$; 4 — $n-C_8H_{17}SH$; 5 — $n-C_9H_{19}SH$; 6 — смесь меркаптанов C_7-C_{11} со средним молекулярным весом 170 — эквивалентно $C_{10}H_{21}SH$; 7 — смесь C_9-C_{12} со средним молекулярным весом 190 — эквивалентно $C_{11}H_{23}SH$; 8 — расход $n-C_{12}H_{25}SH$; 9 — *трет.*- $C_9H_{19}SH$, 9 и 11 — при динитриле азоизомасляной кислоты; 12 — *трет.*- $C_{12}H_{25}SH$.

Из кривых рисунка 1 видно, что по всему ходу полимеризации хлоропрена относительные скорости расхода первичных меркаптанов и смеси C_7-C_{11} не зависят от природы применяемого инициатора. Расход третичных (C_9 , C_{12}) меркаптанов при динитриле азоизомасляной кислоты — на 15% больше. По мере увеличения молекулярного веса меркаптана скорость его расхода закономерно уменьшается. Первичные меркаптаны ниже C_9 в основном (более чем на 80%) расходуются до 60% конверсии (т. е. до исчезновения капель мономера [11]), поэтому они не могут регулировать процесс при глубоких стадиях, если заданы в систему в начале процесса. Меркаптаны выше C_{10} с большой скоростью расходуются после исчезновения мономерной фазы. Анализ кривых показывает, что равномерный расход можно получить у первичного меркаптана C_{10} . Из-за неимения его указанное предположение нами было проверено на смеси C_7-C_{11} , со средним молекулярным весом 170 (мол. вес $C_{10}H_{21}SH$ 174); оно полностью оправдалось (рис. 1, кривая 6).

Для первичных меркаптанов до C_{12} зависимость относительного расхода меркаптана (y) от степени конверсии хлоропрена (x) при дан-

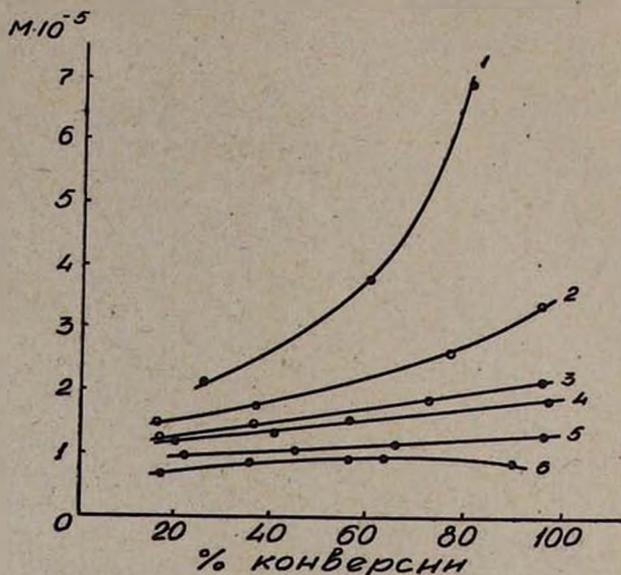


Рис. 2. Кривые зависимости среднего молекулярного веса полихлоропрена от степени конверсии и начальной концентрации меркаптана $n-C_{11}H_{23}SH$ — 1, 4, 5, 6 при концентрациях 0,3; 0,4; 0,6 и 0,8% и смеси нормальных меркаптанов C_7-C_{11} со средним молекулярным весом 170 — 2, 3 при 0,3 и 0,35%; инициатор $K_2S_2O_8$.

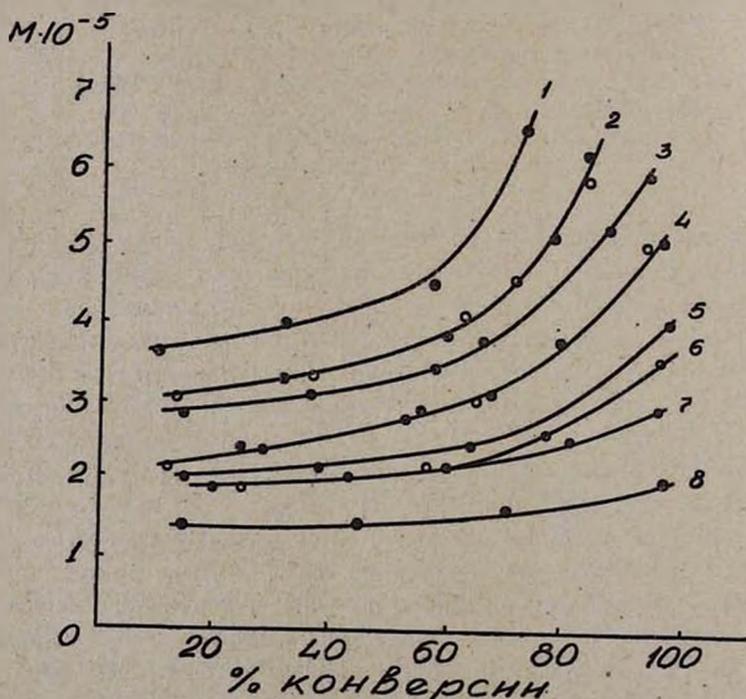


Рис. 3. Кривые зависимости среднего молекулярного веса полихлоропрена от степени конверсии и начальной концентрации *трет*- $C_{12}H_{25}SH$ 1—0,4; 2—0,6; 3—0,7; 4—0,8; 5—0,9; 7—1; 8—1,3% при инициаторах $K_2S_2O_8$ — ● и динитриле азонизомасляной кислоты — ○ 2—0,4; 3—0,6 и 6—0,8%.

ных условиях проведения процесса полимеризации можно описать уравнением:

$$Y = 4,12 A^{5-n} x - 0,078 [A + 0,4 - 0,1 (5 - n)]^{5-n} x^2 + 0,0006 (A + 1)^{5-n} x^3. \quad (1)$$

Здесь $A = 1,3$; n — число углеродных атомов в молекуле n -меркаптана.

Из рисунков 2 и 3 видно, что для получения растворимого полихлоропрена (по всем этапам полимеризации до 95—98% конверсии) n -мер-

Таблица 1

Зависимость среднего молекулярного веса полихлоропрена от степени конверсии и концентрации задаваемого в эмульсионную систему додецилмеркаптана

C*	Конверсия в %	Расход RSH в г	Средний мол. вес $\times 10^{-3}$			Отношение	
			\bar{M}_n	\bar{M}_v	\bar{M}_w	N_{RSH}^{**}/N_n^{***}	\bar{M}_w/\bar{M}_v
I при n -C ₁₂ H ₂₅ SH							
4	20	0,24	98,1	122	138	0,60	1,4
	35	0,52	102	130	151	0,76	1,5
	65	1,04	116	150	196	1,13	1,68
	95	3,08	128	181	285	2,08	1,9
6	25	0,48	79,0	108	123	0,77	1,35
	45	1,14	92,1	116	132	1,18	1,45
	65	2,1	96,0	127	145	1,49	1,52
	95	4,6	98,8	130	156	2,50	1,6
8	15	0,36	58,5	65,5	70,2	0,72	1,3
	35	1,04	64,5	82,5	88,1	0,98	1,3
	65	2,8	69,4	97,5	114	1,50	1,6
	88	5,36	71,3	87,8	104	2,18	1,3
II при трет-C ₁₂ H ₂₅ SH (ТДМ)							
7	15	0,08	152	280	331	0,4	2,17
	35	0,10	168	314	432	0,45	2,57
	60	0,35	185	348	465	0,5	2,51
	92	2,17	275	592	770	3,3	2,8
10	20	0,12	157	200	210	0,46	1,40
	45	0,22	166	209	240	0,40	1,46
	65	0,7	170	222	248	0,92	1,45
	80	2,2	179	245	299	2,5	1,61
13	98	3,9	193	305	370	3,8	1,9
	15	0,14	132	145	152	0,63	1,15
	45	0,28	137	152	165	0,44	1,20
	70	1,17	148	165	182	1,35	1,23
	98	3,9	171	205	236	3,25	1,38

C* — начальная концентрация меркаптана в г на 1000 г хлоропрена, N_{RSH}^{**} — число молей израсходованного меркаптана, N_n^{***} — среднестатистическое число молей полученного полимера.

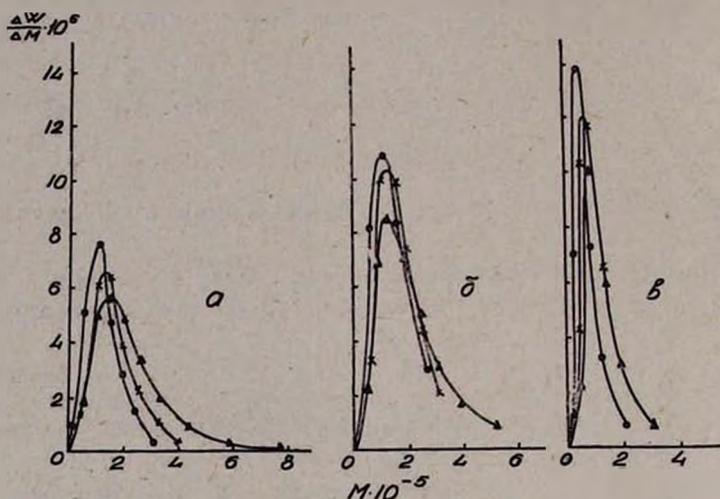
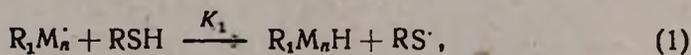


Рис. 4. Зависимость молекулярно-вещного состава полихлоропрена от степени конверсии и начальной концентрации *n*-додецилмеркаптана (НДМ) (инициатор $K_2S_2O_8$). а — НДМ 0,4% по весу хлоропрена, при конверсиях: ○ — 20, X — 55; ▲ — 95%. б — НДМ 0,6% при конверсиях: ○ — 25; X — 45; ▲ — 95%. в — 0,8% при конверсиях: ○ — 36, X — 56; ▲ — 88%.

каптан C_{12} и смеси C_7 — C_{11} со средним молекулярным весом 170, C_9 — C_{12} со средним молекулярным весом 190 должны иметь начальную концентрацию соответственно не ниже 0,35, 0,25 и 0,30% по весу мономера. В случае применения третичных меркаптанов их начальные концентрации, по сравнению с соответствующими нормальными, должны быть примерно в 2—2,5 раза больше. Несмотря на это, средние молекулярные веса полученных полимеров значительно (\sim в 2 раза) больше, чем в случае применения соответствующих первичных меркаптанов. Это свидетельствует о том, что значительная часть третичного меркаптана расходуется на вторичные реакции.

Из данных таблицы 1 видно, что до исчезновения капель мономера на одну молекулу полимера расходуется менее одной (от 0,5 до 0,8) молекулы RSH (вернее групп RS), а после исчезновения капель это число быстро растет до 2,5—3 (в среднем). Это свидетельствует о том, что на глубоких стадиях полимеризации с одной молекулой полимера соединяется значительно больше RS групп, чем 3. Несмотря на это, после 60% конверсии начинается крутой подъем среднего молекулярного веса полимера. Можно полагать, что в период миграции мономера и меркаптана из мономерной фазы (капли) в адсорбционный слой (в зону реакции) протекают следующие реакции:





При этом $K_1 = K_2 + K_3$. С уменьшением молекулярного веса меркаптана K_3 уменьшается, стремясь к нулю. Для нормальных меркаптанов до C_{12} , K_1 и K_2 , по всей вероятности, должны быть значительно больше, чем для соответствующих третичных.

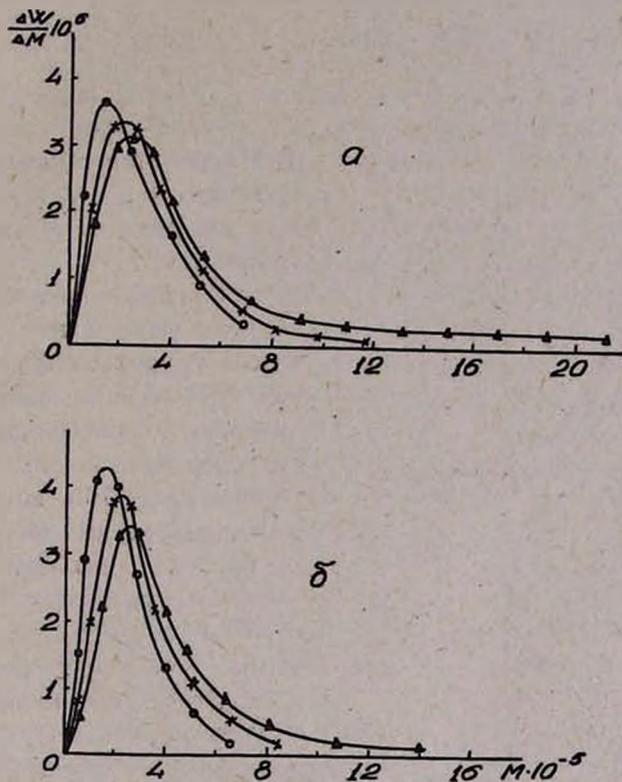


Рис. 5. Зависимость молекулярно-весового состава полихлоропрена от степени конверсии и начальной концентрации третичного додецилмеркаптана ТДМ (инициатор $K_2S_2O_8$). а) ТДМ — 0,7% по весу хлоропрена, при конверсиях: \circ — 15; \times — 45; \blacktriangle — 98%. б) ТДМ — 0,9% по весу хлоропрена, при конверсиях: \circ — 36; \times — 56; \blacktriangle — 88%.

После исчезновения капль мономера весь непрореагировавший мономер, меркаптан (выше C_9) и образовавшийся дисульфид находятся в полимерно-мономерных частицах. Следовательно, как рост, так и передача цепи, протекающие в адсорбционном слое частицы, будут уже лимитироваться скоростью миграции мономера и меркаптана из полимерно-мономерных частиц в зону реакции, что будет сильно замедлено из-за сил набухания (контракционного или энтропийного характера) и внутричастичной вязкости. На этом этапе полимеризации на поверхности частицы реакции (1) и (2) будут продолжаться со значительно меньшей скоростью, что приведет к быстрому росту молекулярного веса полимера.

Внутри же частицы начинается реакция взаимодействия меркаптана с молекулами полимера (возможно, и мономера) по месту двойных связей (4):

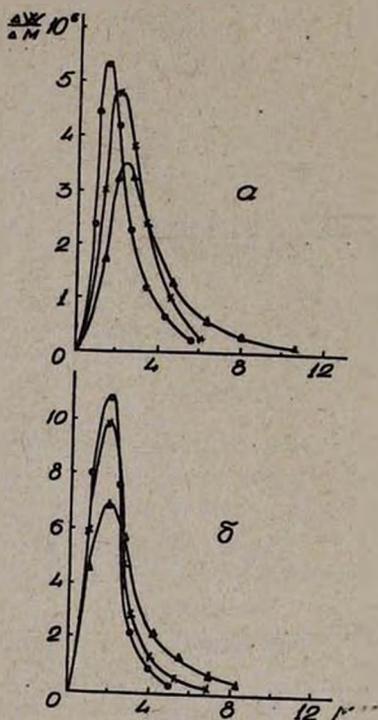
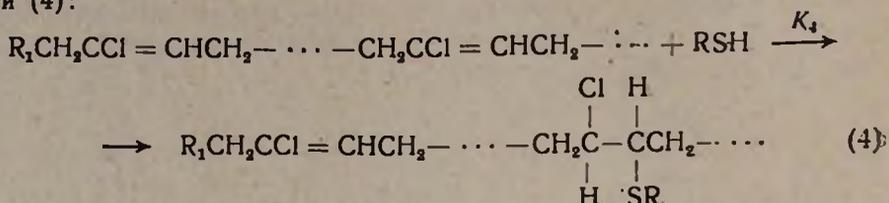


Рис. 6. Зависимость молекулярно-вещного состава полихлоропрена от степени конверсии (инициатор $K_2S_2O_8$): а) начальная концентрация третичного додецилмеркаптана 1,3% по весу мономера, при конверсиях: ○ — 15; Х — 45; ▲ — 98%; б) начальная концентрация смеси нормальных меркаптанов C_7-C_{11} со средним молекулярным весом 170, 0,30% по весу мономера, при конверсиях: ○ — 35; Х — 72; ▲ — 98%.

С увеличением молекулярного веса меркаптана (начиная от C_6 для третичных и C_9 — для нормальных) скорость реакции (4), по-видимому, увеличится.

Из кривых рисунков 4—6 видно, что с увеличением степени конверсии и уменьшением концентрации RSH вполне закономерно увеличиваются молекулярный вес и полидисперсность полимера: При конверсиях выше 70% появляется высокомолекулярный «хвост», особенно, при третичных меркаптанах.

Смесь нормальных меркаптанов C_7-C_{11} со средним молекулярным весом 170 по ходу полимеризации расходуется с постоянной относительной скоростью (рис. 1, кривая б), а выделенные при различных степенях конверсии полимеры имеют почти одинаковые молекулярные веса (рис. 2, кр. 3) и молекулярно-вещные составы (рис. 6, а). Даже при 98% конверсии появление высокомолекулярного «хвоста» не наблюдается.

Из данных исследования следует, что соответствующим подбором состава и концентрации задаваемых в эмульсионную систему смесей меркаптанов в значительных пределах можно регулировать как

средний молекулярный вес, так и молекулярно-вещовой состав полихлоропрена на всех этапах полимеризации, вплоть до 98% конверсии.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 14 II 1966

ՆԱԻՐԻՏԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ-ԿՇՌԱՅԻՆ ԿԱԶՄԻ ԿԱՐԳԱՎՈՐՈՒՄԸ ՄԵՐԿԱՊՏԱՆՆԵՐՈՎ

Լ. Գ. Մելրոնյան, Ռ. Վ. Բաղդասարյան և Ռ. Ս. Կառապետյան

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է C_5-C_{12} մերկապտանների ծախսի կինետիկան և նրանց ազդեցությունը պոլիբրոմապրենի մոլեկուլային-կշռային կազմի վրա: Ցույց է տրված, որ քլորապրենի էմուլսիոն պոլիմերացման ժամանակ 9-ից պակաս ածխածնի ատոմ պարունակող նորմալ կառուցվածքով մերկապտանները հիմնականում ծախսվում են մինչև մոնոմերի 60% կոնվերսիան և ի վիճակի չեն կարգավորել պրոցեսը նշված կոնվերսիայից հետո: C_9 -ից բարձր ն-մերկապտանները, C_7 -ից բարձր երրորդայինները և նրանց խառնուրդները պոլիմերման ընթացքում ծախսվում են ավելի համաչափ և կարող են կարգավորել պոլիմերի մոլեկուլային կազմը մինչև 98% կոնվերսիան:

Հաստատուն մոլեկուլային կշռով լուծելի պոլիմեր ստանալու համար կարելի է գործադրել C_9-C_{12} մերկապտաններ և նրանց խառնուրդները էմուլսիաբանել, ըստ մոնոմերի ոչ պակաս 0,2% նախնական կոնցենտրացիայով: Երրորդային մերկապտանների դեպքում այդ կոնցենտրացիան 0,5%-ից պակաս չպետք է լինի: Չնայած դրան, այդ դեպքում ստացվում է ավելի բարձր մոլեկուլային կշռով պոլիմեր:

էմուլսիոն սիստեմին տրվող մերկապտանի կոնցենտրացիայի փոքրացմանը և կոնվերսիայի աստիճանի մեծացմանը զուգընթաց օրինաչափ կերպով մեծանում է պոլիմերի միջին մոլեկուլային կշիռը և պոլիդիսպերսությունը: Մերկապտանային խառնուրդ օգտագործելիս ստացվում են ավելի ցածր պոլիդիսպերսության պոլիմերներ:

Հետազոտությունների տվյալներից բխում է, որ էմուլսիոն սիստեմի մեջ տրվող մերկապտանների խառնուրդի կազմի և կոնցենտրացիայի համապատասխան ընտրության միջոցով կարելի է բավականաչափ մեծ տիրույթում կարգավորել սինթեզվող պոլիբրոմապրենի մոլեկուլային կշռային կազմը՝ ընդհուպ մինչև մոնոմերի 98% կոնվերսիան:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Flory, J. Am. Chem. Soc., 59, 241 (1937); Mayo, Ibid., 65, 2324 (1943); W. E. Mochel, Nichols, Mighton, Ibid., 70, 2185 (1948).
2. Умбл. Синтетический каучук, Госхимиздат, Ленинград, 1957 г., стр. 221—241, 580—589.
3. T. M. Kolthoff, W. J. Dale, J. Am. Chem. Soc., 67, 1672 (1945); 69, 441 (1947); W. J. Dale, J. K. Miller, J. Pol. Sci., 5, 669 (1950). -
4. W. E. Mochel, J. H. Peterson, J. Am. Chem. Soc., 71, 4, 1426 (1949).
5. J. M. Kolthoff, J. K. Miller, J. Am. Chem. Soc., 73, 5118 (1951); 74, 4419 (1952).
6. G. E. Mayer, W. E. Gibbs, F. S. Naples, R. M. Pierson, W. H. Soltman, R. W. Schrack, J. B. Tewkslury, G. S. Trick, Rubber World, 136, 529, 695 (1957); см. также Химия и технология полимеров, Сб. переводов, № 3. 1958 г., стр. 47.

7. *M. Morton, J. Pilrma*, J. Pol. Sci., 19, 563 (1956).
8. *J. W. McFarland, R. Pariser*, J. Appl. Pol. Sci., 7, 675 (1963).
9. *Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Ж. В. Бунятыц*, Арм. хим. ж., 19, 402 (1966).
10. *Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян*, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 333 (1965).
11. *W. D. Harkins*, J. Chem. Phys., 13, 381 (1945); 14, 47 (1946); 15, 209, 763 (1947); J. Am. Chem. Soc., 68, 221 (1946); 69, 1428 (1947); J. Pol. Sci., 5, 217 (1950).