

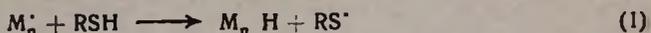
Кинетика расхода меркаптанов при эмульсионной полимеризации хлоропрена, инициируемой динитрилом азоизомасляной кислоты

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

Установлено, что при эмульсионной полимеризации хлоропрена, инициируемой динитрилом азоизомасляной кислоты и $K_2S_2O_8$, скорость расхода первичных меркаптанов C_6-C_8 , C_{12} и их смесей, а также молекулярно-весовые составы и технологические свойства полимеров, полученных при одинаковых условиях, одинаковы.

В случае применения динитрила азоизомасляной кислоты на всех этапах полимеризации расход третичных меркаптанов C_6 и C_{12} примерно на 15% больше (по сравнению с $K_2S_2O_8$). В этом случае соответственно уменьшаются средние молекулярные веса полимеров, частично увеличивается пластичность и сопротивление к старению конечных продуктов.

При эмульсионном способе синтеза каучуков меркаптаны, применяемые в качестве регуляторов молекулярных цепей, выполняют и другие функции [1—4]. Кроме основной реакции регулирования, через передачу цепи



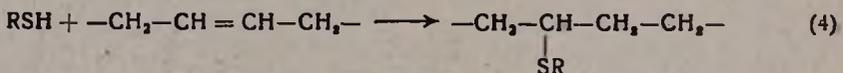
меркаптаны являются активаторами [1, 2]:



Они могут обрывать цепь [2]



могут окисляться персульфатом (инициатором), образуя алкилдисульфиды $RS-SR$ [3], реагировать с полимерными молекулами по месту двойных связей, изменяя их пластичность [4]:



(здесь M_n^{\cdot} — растущая цепь полимера, M — мономер, RS^{\cdot} — радикал меркаптана). Меркаптаны ниже C_7 являются также ингибиторами [1] и, видимо, вступают в реакцию с радикалами инициатора (Ru^{\cdot}):



Все приведенные как основные (1) и (2), так и вторичные (3), (4) и (5) реакции приводят к потреблению меркаптана. При глубоких стадиях эмульсионной полимеризации вторичные реакции протекают со

значительной вероятностью и накладывают существенный отпечаток на продукт полимеризации [5]. Во избежание влияния вторичных реакций на свойства полимеров при многотоннажном синтезе каучуков реакция полимеризации обрывается в пределах 70—75% конверсии [1]. При синтезе некоторых марок полихлоропренов (наиритов) реакция полимеризации обрывается при более глубоких стадиях процесса (до 98% конверсии), однако, при этом не всегда удается обеспечить стандартность полученного продукта.

Наши исследования показали, что значительное влияние на стандартность продукта оказывают строение и относительная скорость расхода применяемого в качестве регулятора меркаптана. Установление основных закономерностей влияния структуры меркаптана на кинетику его расхода поможет при глубоких конверсиях регулировать не только молекулярно-весовой состав полимера, но и физико-технические свойства его.

Нами было показано [6], что при эмульсионной полимеризации хлоропрена в атмосфере воздуха при 40°, инициируемой персульфатом калия (водорастворимый инициатор перекисного типа), молекулярно-весовой состав полимера можно регулировать почти до 100% конверсии, если молекула применяемого нормального меркаптана содержит не менее 9 атомов углерода, а третичного — не менее 7. Однако, не всегда удавалось обеспечить необходимые технологические качества продукта, выделенного при глубоких стадиях. С целью выяснения влияния строения инициатора на кинетику расхода меркаптана и, соответственно, на свойства полимера, представлялось интересным изучить кинетику расхода меркаптанов с использованием маслорастворимого инициатора неперекисного типа динитрила азоизомаляной кислоты.

Экспериментальная часть

Эмульсионная полимеризация хлоропрена проводилась при температуре $40^\circ \pm 1$ в трехлитровой колбе, в атмосфере воздуха. Процесс инициировался динитрилом азоизомаляной кислоты. Концентрация непрореагировавшего меркаптана по ходу полимеризации определялась методом амперометрического титрования [7.] Меркаптаны вносились в шихту в начале процесса в эквимолекулярных количествах (0,02 г-экв. RSH на 1000 г хлоропрена). Результаты измерений по кинетике расхода первичных меркаптанов приведены на рисунке 1.

Рассмотрение кривых рисунка 1 показывает, что при эмульсионной полимеризации хлоропрена, инициируемой динитрилом азоизомаляной кислоты, как и в случае применения персульфата калия, первичные меркаптаны с числом углеродных атомов в молекуле до 9 в основном расходуются в первых двух этапах полимеризации (т. е. до исчезновения капель мономера), а меркаптаны, молекулы которых содержат больше 10 атомов углерода — после исчезновения капель

мономера. Меркаптаны ниже C_7 почти полностью расходуются до 60–70% конверсии и не могут регулировать молекулярно-весовой состав полимера при глубоких стадиях (до 98–100% конверсии). Следовательно, для обеспечения необходимого среднего молекулярного веса до 95–98% конверсии молекула применяемого первичного меркаптана должна содержать не меньше 9, а третичного — не меньше 7 углеродных атомов. Результаты, приведенные на рисунке 2, показывают, что смесь первичных меркаптанов C_7 – C_{11} со средним молекулярным весом 170 до 95% конверсии расходуются равномерно.

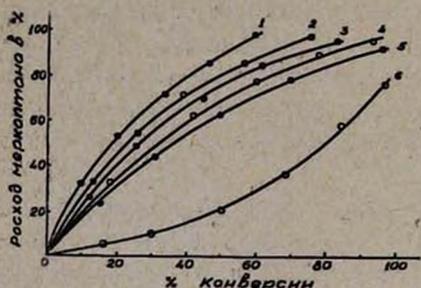


Рис. 1. Расход первичных меркаптанов при полимеризации хлоропрена в атмосфере воздуха, инициируемой динитрилом азонизомасляной кислоты, при $40^\circ\text{C} \pm 1$: 1 — изоамил-, 2 — гексил-, 3 — гептил-, 4 — октил-, 5 — нонил-, 6 — додецилмеркаптан.

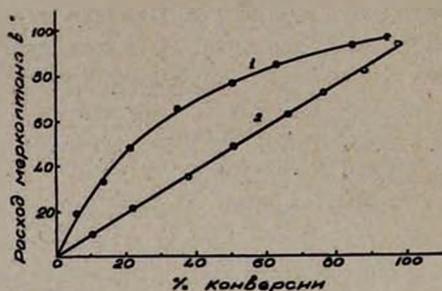


Рис. 2. Расход смесей меркаптанов при полимеризации хлоропрена при тех же условиях: 1 — C_6 – C_8 (со средним молекулярным весом 130), 2 — C_7 – C_{11} (со средним молекулярным весом 170).

При некоторой оптимальной концентрации смеси меркаптанов можно обеспечить постоянство молекулярного веса полимера до 98% конверсии.

При регулировании процесса полимеризации первичными меркаптанами и их смесями молекулярно-весовые составы и основные технологические свойства полимеров, полученных при одинаковых условиях с применением как динитрила азонизомасляной кислоты, так и $K_2S_2O_8$, оказались идентичными.

Из рисунка 3 видно, что в случае применения динитрила азонизомасляной кислоты на всех этапах полимеризации расход третичных меркаптанов C_9 и C_{12} примерно на 15% больше, чем в случае применения персульфата калия. При этом соответственно уменьшаются средние молекулярные веса полимеров и частично улучшаются технологические свойства продуктов, выделенных при конверсиях от 90 до 96%. При одинаковых условиях полимеризации третичные меркаптаны (C_9 и C_{12}) расходуются значительно медленнее, чем первичные. К концу полимеризации первичные меркаптаны расходуются почти полностью, а третичные — примерно на 55–60%. При применении динитрила азонизомасляной кислоты, как и в случае применения $K_2S_2O_8$, в интервалах концентрации меркаптанов в шихте 0,15–0,63% (для C_9)

и 0,20—0,90% (для C_{13}) относительный расход меркаптанов не зависит от их начальной концентрации (рис. 4).

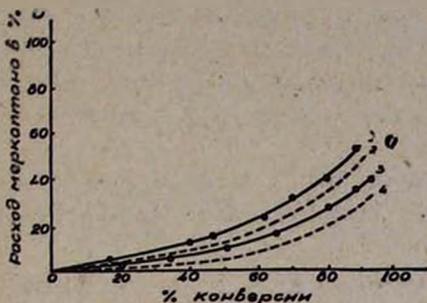


Рис. 3. Расход третичных нонил- и додецилмеркаптанов при полимеризации хлоропрена в атмосфере воздуха при $40^\circ \pm 1$: 1—нонил- и 3-додецил- (инициатор динитрил), 2—нонил- и 4-додецил- (инициатор $K_2S_2O_8$).



Рис. 4. Кривые расхода первичных и третичных меркаптанов при различных начальных концентрациях в полимеризационной шихте: 1—первичный нонил \blacktriangle —0,15%; \square —0,40%; \times —0,65% по хлоропрену. 2—первичный додецил \bullet —0,2%; \triangle —0,40%; \square —0,5%; \blacksquare —0,80% по хлоропрену. 3—третичный нонил ∇ —0,15%; \diamond —0,40%; \circ —0,65% по хлоропрену. 4—третичный додецил \circ —0,20%; \square —0,50%; \blacktriangledown —0,90% по хлоропрену.

Опыты показали, что при понижении температуры (от 50 до 20°) и повышении рН среды (от 9,5 до 12,0) расход всех исследованных меркаптанов увеличивается.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов
(ВНИИПОЛИМЕР)

Поступило 9 XI 1964

**ԱՋՈՒՋՈՎԱՐԱԳԱԹՅՎԻ ԴԻՆԻՏՐԻԼՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ
ՔԼՈՐԱՊՐԵՆԻ ԷՍՈՒԼՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ
ՄԵՐԿԱՊՏԱՆՆԵՐԻ ԾԱԽՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ**

Լ. Գ. Մելիքոնյան, Ռ. Վ. Բաղդասարյան և Ռ. Ս. Կարապետյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է C_9 — C_{13} առաջնային, ինչպես և C_9 , C_{13} երրորդային մերկապտանների ծախսի կինետիկան քլորապրենի էմուլսիոն պոլիմերման պրոցեսում, որը կատարվել է օդի միջավայրում 40°C տակ՝ ազդիզոկարգաթթվի գինիտրիլը որպես ինիցիատոր օգտագործելու դեպքում:

Պարզված է, որ պոլիքլորապրենի (նաիրիտ Ս) ստացման ժամանակ մերկապտանի մոլեկուլային կշռի մեծացմանը զուգընթաց փոքրանում է նրա

ծախսի արագութիւնը: Մինչև 9 անոթների ատոմ պարունակող առաջնային մերկապտանները հիմնականում ծախսվում են էմուլսիոն պոլիմերացման առաջին երկու էտապներում, իսկ 10-ից ավելի անոթներ պարունակողները՝ հիմնականում երրորդ էտապում: Հինգից յոթ անոթներ պարունակող մերկապտանները ամբողջութամբ ծախսվում են մինչև 60—70% կոնվերսիան և այդ պատճառով էլ չեն կարող կարգավորել պոլիմերի մոլեկուլային շղթայի երկարութիւնը պոլիմերացման համեմատաբար ավելի բարձր կոնվերսիաների տակ:

Ջերմաստիճանի իջեցման (50-ից մինչև 20°C) և միջավայրի pH-ի բարձրացման (9,5-ից մինչև 12,0) դեպքում մերկապտանների ծախսի արագութիւնը մեծանում է:

Գարզված է, որ պոլիմերման ամբողջ տիրույթում հաստատուն միջին մոլեկուլային կշիռով նախիրտ ստանալու համար որպես կարգավորիչ անհրաժեշտ է օգտագործել 10-ից ոչ պակաս անոթների ատոմ պարունակող առաջնային և 7-ից ոչ պակաս՝ երրորդային մերկապտաններ:

Անկախ օգտագործվող ինիցիատորի բնույթից (կալիումի պերսուլֆատ կամ ազոիզոկարագաթթվի դինիտրիլ), մերկապտանների խառնուրդի ծախսի կինետիկան կրում է աղիտիվ բնույթ՝ խառնուրդը կազմող մերկապտանների ծախսի կինետիկայի նկատմամբ:

Ըստ երևույթին, կարգավորելով մերկապտանների խառնուրդի բաղադրութիւնը և պոլիմերիզացիոն սիստեմ տրվող սկզբնական կոնցենտրացիան, կարելի է զգալի ինտերվալում կարգավորել ստացված պոլիմերի մոլեկուլ-կշռային կազմը:

Ցույց է տրված, որ երրորդային նոնիլ- և դոդեցիլ- մերկապտանները ծախսվում են ոչ լրիվ և զգալիորեն դանդաղ, քան համապատասխան առաջնային մերկապտանները: Ազոիզոկարագաթթվի դինիտրիլի կիրառման դեպքում երրորդային C₉ և C₁₁ մերկապտանների ծախսը ավելանում է K₂S₂O₈ նկատմամբ 150%-ով, որպիսի երևույթ չի նկատվում առաջնային մերկապտանների դեպքում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Уитби, Синтетический каучук, Госхимиздат, Москва, 1957, стр. 223—241.
2. J. 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).
3. J. M. Kolthoff, J. K. Miller, J. Am. Chem. Soc., 73, 5118 (1951), 74, 4419 (1952).
4. G. E. Mayer, W. E. Gibbs, F. J. Naples, R. M. Pierson, W. M. Soltman, R. W. Schrack, J. B. Tewksbury, G. S. Trick, Rubber World, 136, № 4, 529—536, № 5, 695—701 (1957); см. также „Химия и технология полимеров“, сборник пер. № 3, 1958 г., стр. 47.
5. Л. М. Пырков, О. Я. Френкель, Усп. хим., 32, 305 (1963).
6. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Арм. хим. ж., 19, 253 (1966).
7. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Ж. В. Бунятыян, Арм. хим. ж., (в печати).