

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 547.269.1 + 678.763.2

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕГУЛИРОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-
ВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИХЛОРОПРЕНА
МЕРКАПТИДАМИI. РЕГУЛИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ПЕРВИЧНОГО И ТРЕТИЧНОГО
ДОДЕЦИЛМЕРКАПТИДОВ

Р. А. КАРАПЕТЯН, Р. В. БАГДАСАРЯН и Л. Г. МЕЛКОНЯН

Исследована кинетика расхода первичного и третичного додецилмеркаптитов калия и регулирующая способность их при эмульсионной полимеризации хлоропрена.

Оба меркаптида по ходу полимеризации расходуются равномерно, но не полностью. По всему ходу полимеризации расход *перв*-меркаптида более чем в 2 раза превышает расход *трет*-меркаптида. Исследованные меркаптиты по сравнению с соответствующими меркаптанами являются более подходящими и менее токсичными регуляторами полихлоропрена и значительно повышают стабильность полимера при длительном хранении.

Для регулирования молекулярно-весового распределения (МВР) полихлоропрена обычно применяются различные меркаптаны [1]. рядом исследований было установлено [2а, б], что с повышением pH системы увеличиваются расход и регулирующая способность меркаптанов. Это дало нам основание полагать, что с повышением pH увеличивается возможность образования меркаптитов, которые должны проявлять более высокую регулирующую активность, чем соответствующие меркаптаны, т. к. их сродство к объему полимерно-мономерных (ПМ) частиц меньше, по сравнению с меркаптанами.

С целью проверки этого предположения нами проведена данная работа, поскольку в литературе данных по регулированию МВР полимеров меркаптидами отсутствуют.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Эмульсионная полимеризация хлоропрена проводилась при температуре $33^\circ \pm 1$ в двухлитровой колбе, в атмосфере воздуха по рецепту: хлоропрен — 100; Е-30* — 4; $K_2S_2O_8$ — 0,3; вода — 135; тиомочевина — 0,025; RSK — непостоянная (0,4 — 1,0).

Концентрация непрореагировавшего меркаптида определялась по ходу полимеризации методом амперометрического титрования [3].

* Е-30 — алкилсульфонат натрия ($C_{15}H_{31}SO_3Na$).

Меркаптиды вносились в систему в начале процесса, рН системы 8. Результаты измерений кинетики расхода первичного и третичного додецилмеркаптидов калия приведены на рисунке 1.

Как видно из рисунка оба меркаптида по всему ходу полимеризации хлоропрена расходуются равномерно, тогда как соответствующие меркаптаны, как было установлено нами [26], расходуются неравномерно. В то время, как *перв*-додецилмеркаптид калия расходуется примерно на 75% от заданного в систему количества, *трет*-додецилмеркаптид калия—всего лишь на 35%, т. е. почти в 2 раза меньше.

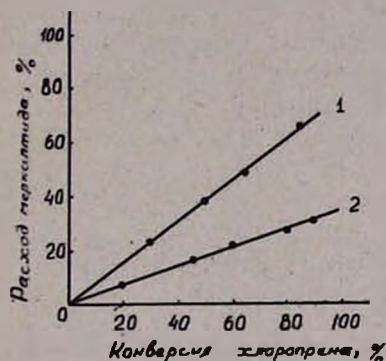


Рис. 1. Расход первичного и третичного меркаптидов. 1—*перв*-додецилмеркаптид калия; 2—*трет*-додецилмеркаптид калия.

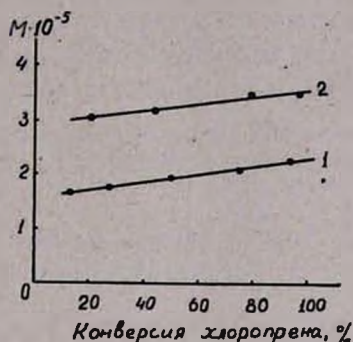
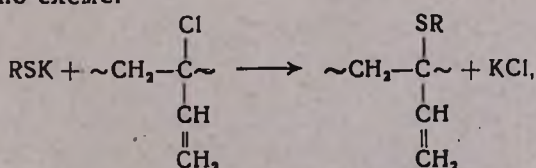


Рис. 2. Зависимость средневискозиметрического молекулярного веса от конверсии хлоропрена, регулируемого 1—первичным и 2—третичным додецилмеркаптидом калия.

С целью установления влияния указанных меркаптидов на молекулярный вес полихлоропрена по всем этапам полимеризации была определена зависимость средневискозиметрического молекулярного веса полимера от конверсии хлоропрена (рис. 2). Из данных рисунка видно, что с ростом конверсии молекулярный вес полимера мало изменяется. При *перв*-додецилмеркаптиде калия молекулярный вес полихлоропрена изменяется в пределах 170000—230000, а при *трет*-додецилмеркаптиде калия в пределах 300000—350000.

Регулированные этим способом полимеры более стабильны при хранении, чем полимеры меркаптанового регулирования. Весьма вероятно, что лабильные 1,2-звенья полихлоропрена легко реагируют с меркаптидами по схеме:



приводя к более стабильному состоянию 1,2-звеньев. Такое предположение подтверждается тем, что полученные образцы полихлоро-

прена вулканизуются труднее по сравнению с образцами полихлоропрена меркаптанового регулирования.

Методом инфракрасной спектроскопии [4] определена микроструктура образцов: она находится в пределах: 1,4-*транс* — 86,5%; 1,4-*цис* — 11,8%; 3,4 — 0,5%; 1,2 — 1,2%. Кристалличность полученных образцов составляет ~18%.

Опыты показали, что неизрасходованное количество меркаптидов практически не реагирует с двойными связями полимерных молекул и не приводит к изменению пластичности продукта при хранении полимера и латекса.

Из данных исследования следует, что додецилмеркаптиды по сравнению с соответствующими меркаптанами являются подходящими и менее токсичными регуляторами полихлоропрена. Кроме того, они повышают стабильность полимера при хранении.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 28 VII 1967

ՄԵՐԿԱՊՏԻՆԵՐՈՎ ՊՈԼԻՔԼՈՐԱՊՐԵՆԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱ-ԿՇՈՒՅԻՆ ԲԱՆԾՄԱՆ ԿԱՐԳԱՎՈՐՄԱՆ ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

1. ԱՌԱՋԵՆԱՅԻՆ ԵՎ ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԴՈՂԵՑԻՎՄԵՐԿԱՊՏԻՆԵՐԻ ԿԱՐԳԱՎՈՐՈՂ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Բ. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Բ. Վ. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ ԵՎ Լ. Գ. ՄԵԼՔՈՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված են կալիումի առաջնային և երրորդային դոդեցիլմերկապտիդների ծախսման կինետիկան և նրանց կարգավորող հատկությունները քլորապրենի էմուլսիոն պոլիմերացման ժամանակ:

Ցույց է տրված, որ պոլիմերացման ընթացքում երկու մերկապտիդներն էլ ծախսվում են համաշափ, բայց ոչ լրիվ: Պոլիմերացման ողջ ընթացքում առաջնային մերկապտիդի ծախսը 2 անգամ գերազանցում է երրորդային մերկապտիդի ծախսին:

Ուսումնասիրված մերկապտիդները համապատասխան մերկապտանների հետ համեմատած ավելի հարմար և պակաս թունավոր կարգավորիչներ են: Նշված մերկապտիդներով կարգավորված պոլիքլորապրենի կայունությունը բավականին գերազանցում է մերկապտանով կարգավորված պոլիքլորապրենին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. Morton, J. Pilrma, J. Polymer. Sci., 19, 563 (1956); R. F. Dunbrook, India Ruber World, 117, 203 (1947); J. W. Mc. Farland, R. Pariser, J. Applied Polymer Sci., 7, 675 (1963).
2. а) J. M. Kolthof, W. E. Haris, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 18, 161 (1946); J. Polymer Sci., 2, 49 (1947); б) Л. Г. Мелкоян, Р. В. Багдасарян, Р. А. Карапетян, Арм. хим. ж., 19, 262 (1966).
3. Л. Г. Мелкоян, Р. В. Багдасарян, Ж. В. Бунатянц, Арм. хим. ж., 19, 402 (1966).
4. Э. О. Ажанджян, Л. Г. Мелкоян, Арм. хим. ж., 20, 98 (1967).