

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МАСЛОРАСТВОРИМОГО ИНИЦИАТОРА НА МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС И МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИХЛОРОПРЕНА

Р. В. БАГДАСАРЯН, А. Дж. БАРСЕГЯН и Л. Г. МЕЛКОНЯН

Всесоюзный научно-исследовательский институт полимерных продуктов

Поступило 21 IX 1968

На примере полимеризации хлоропрена при 50° с применением эмульгатора — алкилсульфоната натрия (4% от вод. ф.) и основного регулятора — *трет*-додецилмеркаптана (0,9% от мономера) показано, что в эмульсионных системах маслорастворимый инициатор (динитрил азонизомасляной кислоты — ДАК) является также регулятором молекулярного веса (М) и молекулярновесового распределения (МВР) полимера по всему ходу полимеризации. Установлено, что закономерности регулирования М и МВР на стационарном (до исчезновения мономерной фазы) и конечном этапах не идентичны. Для стационарного этапа существует предел концентрации инициатора (в данном случае, 1,2% ДАК по хлоропрену), выше которого увеличение ее практически мало влияет на величину М и на функцию МВР полимера. Для конечного этапа увеличение концентрации ДАК в диапазоне от 0,5 до 3,0% приводит к значительному уменьшению М и полидисперсности полихлоропрена. Полученные данные согласуются с предположением о том, что после исчезновения мономерной фазы полимеризационные процессы протекают преимущественно в объеме полимерно-мономерных частиц.

Рис. 3, библиографические ссылки 10.

Одним из наиболее интересных классов инициаторов полимеризации являются азоизосоединения [1], многие из которых распадаются на радикалы легче перекисных соединений.

Из числа этих соединений большое распространение получил динитрил азонизомасляной кислоты. При нагревании в различных средах ДАК распадается на диметилцианметильный радикал $[\text{CNC}(\text{CH}_3)_2]$ и молекулярный азот [2]. Химические свойства этого радикала довольно хорошо изучены [3]. Скорость распада ДАК изучалась рядом авторов [1, 4]. При этом установлено, что в отличие от перекиси бензоила скорость распада ДАК мало зависит от рода растворителя.

Проведенные нами предварительные исследования показали, что при эмульсионной полимеризации хлоропрена ДАК не только инициирует полимеризацию, но и регулирует молекулярный вес полихлоропрена [5]. Максимальный суммарный расход ДАК (до 92% конверсии) составлял примерно 27% от его количества, заданного в эмульсионную систему.

Изучение закономерностей влияния концентрации этого маслорастворимого инициатора на молекулярный вес и молекулярновесовое распределение эмульсионного полимера представляет как теоретический, так и практический интерес. Данные этих исследований дадут

возможность более четко установить характерные топохимические и кинетические особенности отдельных этапов эмульсионной полимеризации и точно регулировать технологический процесс синтеза полимеров.

В литературе данные по влиянию концентрации инициаторов на M и MVP диеновых полимеров, особенно полихлоропрена, почти отсутствуют. Согласно предложенной Мелколянном физической модели эмульсионной полимеризации [6], масло-растворимые инициаторы в слой эмульгатора мигрируют совместно с мономером в определенном соотношении; выше определенной предельной концентрации слой эмульгатора насыщается инициатором. Следовательно, выше этой предельной концентрации инициатора как скорость, так и степень полимеризации не должны зависеть от концентрации инициатора. Этот вывод справедлив для стационарного этапа полимеризации, т. е. до момента исчезновения мономерной фазы. Поскольку после исчезновения мономерной фазы весь непрореагировавший масло-растворимый инициатор находится в объеме полимерно-мономерных (ПМ) частиц, то на этом этапе M и MVP полимера должны зависеть от концентрации ДАК, независимо от того, полимеризация протекает преимущественно в слое эмульгатора, в объеме ПМ частиц или в обоих случаях в одинаковой степени. При этом увеличение начальной концентрации ДАК в системе должно привести к уменьшению молекулярного веса и полидисперсности полимера.

С целью проверки вышеизложенных выводов и предположений проведен ряд опытов по эмульсионной полимеризации хлоропрена с применением динитрила азоизомасляной кислоты.

Экспериментальная часть и обсуждение

Полимеризация хлоропрена проводилась в 3 л колбе при температуре 50° , в атмосфере воздуха. Инициатором служил ДАК, в пределах от 0,5 до 5% по мономеру. В качестве основного регулятора применяли *трет*-додецилмеркаптан (ТДМ) 0,9% по мономеру. Инициатор и регулятор в полимеризационную систему вводились в начале процесса. Эмульгатором служил алкилсульфонат натрия (Е-30) среднего состава $C_{15}H_{32}SO_3Na$ в комбинации с канифольным мылом. Пробы из разных глубин полимеризации стабилизировались 2,4,6-*трет*-бутилфенолом (П-23) и выделялись этиловым спиртом. Полимеры высушивались при 50° и остаточном давлении 100 мм рт. ст.

Средний вискозиметрический молекулярный вес (\bar{M}_v) определялся вискозиметром типа Освальда со средним градиентом скорости для бензола, равным 1220 сек^{-1} . Молекулярные веса проб рассчитывались по формуле [7] для бензольных растворов полихлоропрена

$$[\eta] = 1.6 \cdot 10^{-4} M^{0.70}.$$

Кривые молекулярновесового распределения снимались методом нефелометрического титрования разбавленных бензольных растворов образцов полимера метанолом [8].

Исходные вещества: двойной ректификат хлоропрена, повторно ректифицировался на колонке с числом теоретических тарелок 12.

Очищенный хлоропрен имел следующие показатели: $d_{20}^{20} = 0,9583$; $n_D^{20} = 1,4580$; $t_K = 59,1^\circ$. Чистота хлоропрена проверялась хроматогра-

фически [10]. Технический динитрил азоизомасляной кислоты после многократной перекристаллизации из метилового спирта высушивали в вакууме. Очищенный продукт содержал 99,8% основного вещества. Дисперсионная среда: вода-дистиллят.

Данные измерений приведены на рисунках.

Из данных рисунка 1 видно, что в пределах от 0,5 до 1,5% содержания ДАК в системе с ростом концентрации ДАК происходит уменьшение молекулярного веса полихлоропрена по всему ходу процесса (вплоть до 98% конверсии).

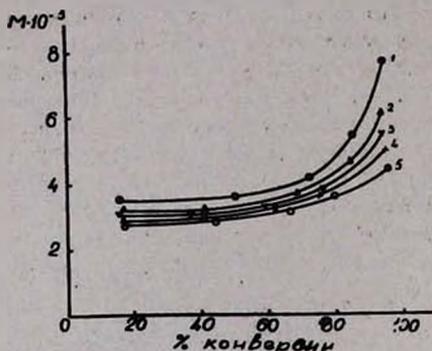


Рис. 1. Зависимость среднего молекулярного веса полихлоропрена от степени конверсии и начальной концентрации инициатора ДАК: 1 — 0,5; 2 — 1,0; 3 — 1,5; 4 — 2,0; 5 — 3,0% по весу мономера.

При этом эффект уменьшения молекулярного веса более ярко проявляется при глубоких стадиях полимеризации, после исчезновения мономерной фазы. Например, при 0,5% содержании ДАК молекулярный вес полимера от 370000 при 50% конверсии растет до 790000 — при 95% конверсии, тогда как при 1,5% содержании ДАК молекулярный вес от 300000 растет до 570000, а при 3% ДАК от 300000 до 410000 — при тех же конверсиях.

Таким образом, концентрационный градиент молекулярного веса зависит от степени конверсии. Величина градиента отрицательна и примерно в 2 раза больше при высоких степенях конверсии, по сравнению с конверсиями ниже 70%.

Из данных рисунка 1 также видно, что на стационарном этапе полимеризации, т. е. до момента исчезновения мономерной фазы (в данном случае до 60% конверсии), средний молекулярный вес полимера (M) практически не зависит от степени конверсии в широком интервале концентрации ДАК. Кроме того, выше определенной концентрации ДАК (в данном случае, выше 1,0—1,2% по мономеру) M мало зависит также от концентрации инициатора. Полученные данные хорошо согласуются с физической моделью полимеризации [6], согласно которой выше определенной предельной концентрации инициатора слой эмульгатора насыщается им и дальнейшее увеличение концентрации его не приводит к увеличению числа растущих цепей и частоты чередования обрыва и регенерации их в слоях эмульгатора.

Эти данные свидетельствуют о том, что маслорастворимый инициатор ДАК в слой эмульгатора мигрирует совместно с хлоропреном (мономером) в соотношении, не превышающем $1,5/98,5 = 1,52 \cdot 10^{-2}$. Это наводит на мысль о том, что растворимость ДАК в мономере намного больше растворимости его в слое эмульгатора, насыщенном мономером. Следовательно, солюбилизированное состояние мономера значительно отличается от состояния его в каплях.

По всей вероятности, по ходу полимеризации мономерная фаза обогащается инициатором ДАК при его начальной концентрации выше 1%; поэтому основная часть ДАК просачивается в объем полимерно-мономерных частиц к концу стационарного этапа, когда мономерная фаза исчезает. При начальных концентрациях ДАК ниже 1% по ходу полимеризации мономерная фаза обедняется инициатором и к концу исчезновения капель мономера меньшее количество инициатора перейдет в объем ПМ частиц, а это приведет к более сильному росту молекулярного веса полимера после исчезновения мономерной фазы (рис. 1, кр. 1).

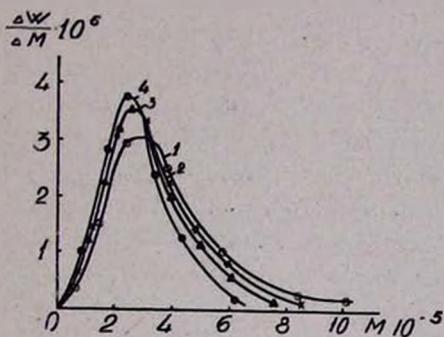


Рис. 2. Зависимость молекулярно-вещного распределения от начальной концентрации ДАК при 75% конверсии. 1 — 0,5; 2 — 1,0; 3 — 2,0; 4 — 3,0% по весу мономера.

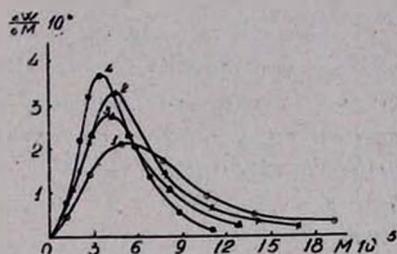


Рис. 3. Зависимость молекулярно-вещного распределения от начальной концентрации ДАК при 95% конверсии. 1 — 0,5; 2 — 1,0; 3 — 2,0; 4 — 3,0% по весу мономера.

Из данных рисунков 2 и 3 видно, что с ростом концентрации инициатора уменьшается не только M , но и полидисперсность полимеров, выделенных при одинаковых конверсиях (75 и 95%). Измерения показали, что образцы полихлоропрена, синтезированные при концентрациях ДАК от 1.0 до 3,0% и выделенные при конверсиях 60% (и ниже), по МВР практически не отличаются друг от друга. Образцы же, выделенные при более глубоких конверсиях (но при тех же концентрациях ДАК), по МВР значительно отличаются (рис. 2 и 3). При этом, чем выше степень конверсии, тем более значительно влияет концентрация ДАК на полидисперсность полимера во всем диапазоне концентрации ДАК (рис. 3).

Эти данные согласуются с предположением о том [6], что после исчезновения мономерной фазы процессы, протекающие в объеме полимерно-мономерных частиц, превалируют над процессами, протекающими в слоях эмульгатора; поэтому с ростом концентрации ДАК в ПМ частицах уменьшается продолжительность полимеризационного цикла (активация — рост — обрыв). Очевидно, что полимеризационные процессы продолжаются и в слоях эмульгатора, однако с меньшей интенсивностью, поскольку доступ мономера и инициатора из объема частиц в слои эмульгатора значительно затрудняется, по сравнению

со стационарным этапом полимеризации, когда мономер и ДАК в слой эмульгатора мигрировали из мономерных капель — через водную фазу или минуя ее.

ՅՈՒՂԱԼՈՒԾ ՀԱՐՈՒՑԻՉԻ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻԱՅԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՊՈԼԻՔԼՈՐԱՊՐԵՆԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԿՇՌԻ ԵՎ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱ-ԿՇՌԱՅԻՆ
ԲԱՇԽՄԱՆ ՎՐԱ

Ռ. Վ. ԲԱԶԴԱՍԱՐՅԱՆ, Ա. Զ. ԲԱՐՍԵԴՅԱՆ Ե Լ. Գ. ՄԵԼԿՈՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նատրիումի ալիլսուլֆոնատ (4% ջր. ֆ.) և էմուլգատորի երր-դոզե-ցիմերկապտան մոնոմերի $0,90\%$ -ի չափով կարգավորիչի օգտագործմամբ և 50° -ում կատարվող քլորապրենի պոլիմերացման օրինակի վրա ցույց է տրված, որ էմուլսիոն սխտեմներում լուղալուծ հարուցիչը (ազոիզոկարադաթթվի դինիտրիլը) հանդես է գալիս նաև որպես պոլիմերի մոլեկուլային կշռի և մոլեկուլա-կշռային բաշխման կարգավորիչ՝ պոլիմերման ամբողջ ընթացքում: Ցույց է տրված, որ մոլեկուլա-կշռային բաշխման կարգավորման օրինաչափությունը ստացիոնար (մինչև մոնոմեր ֆազի վերանալը) և վերջնական էտապներում միանման է: Ստացիոնար էտապի համար գոյություն ունի հարուցիչի կոնցենտրացիայի մի սահման (տվյալ դեպքում քլորապրենի $1,20\%$), որից բարձր մոլեկուլային կշռի մեծության և մոլեկուլա-կշռային բաշխման ֆունկցիայի վրա նրա ազդեցությունը չնչին է:

Վերջնական էտապի համար հարուցիչի կոնցենտրացիայի մեծացումը $0,5-0,3\%$ միջակայքում հանգեցնում է պոլիքլորապրենի մոլեկուլային կշռի և պոլիդիսպերսության նշանակալից փոփոխման:

Ստացված տվյալները համընկնում են այն ենթադրության հետ, որ մոնոմեր ֆազի վերանալուց հետո պոլիմերացման պրոցեսներն ընթանում են գլխավորապես պոլիմեր-մոնոմերային մասնիկների ծավալում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. F. M. Lewis, M. Mutheson, J. Am. Chem. Soc., 71, 747 (1948); G. Overberger, M. O'Shangenssy, H. Shallt, J. Am. Chem. Soc., 71, 2661 (1949).
2. X. C. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, Москва, 1959, стр. 49.
3. Г. А. Разуваев, Ю. А. Ольдекон, Е. Н. Федотова, Усп. хим., 21, 379 (1952).
4. L. Arnett, J. Am. Chem. Soc., 74, 2027 (1952).
5. C. Bawn, S. Mellish, Trans. Farad. Soc., 47, 1216 (1951); M. Talat-Erben, S. Bywater, J. Am. Chem. Soc., 77, 3712 (1955).
6. Р. В. Багдасарян, А. А. Хизарчян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 21, 990 (1969).
7. Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 21, 187 (1968).
8. А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 19, 245 (1966).
9. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 333 (1965).
10. Л. Г. Мелконян, К. А. Кургиян, И. Б. Хачванкян, Научн.-техн. сб. ГНТК Совета Министров АрмССР, серия химия и хим. технология, № 3, 11 (1962).