

РЕГУЛИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ПОЛИХЛОРОПРЕНА *n*-ГЕКСИЛМЕРКАПТИДАМИ

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

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 30 IV 1968

Показано, что *n*-гексилмеркаптиды лития, натрия и калия можно применять как регуляторы при эмульсионной полимеризации хлоропрена. Изучена кинетика расхода данных меркаптидов по всему ходу полимеризации.

Показано, что при определенной концентрации меркаптида молекулярный вес полихлоропрена, вплоть до 98% конверсии, практически не меняется. Установлено, что расход меркаптида и скорость полимеризации мало, но закономерно увеличиваются при переходе от меркаптида лития к меркаптиду калия. Меркаптиды являются подходящими регуляторами для полихлоропрена и дают возможность варьировать молекулярный вес полимера в широких пределах.

Рис. 3, библиографических ссылок 7.

Различные меркаптаны нашли широкое применение в синтезе полимеров в качестве регуляторов. В ряде исследований изучена кинетика расхода меркаптанов при эмульсионной полимеризации хлоропрена [1—4].

Ранее нами [5] была показана регулирующая способность некоторых первичных и третичных меркаптидов при эмульсионной полимеризации хлоропрена. Однако, до настоящего времени не изучены закономерности регулирования молекулярного веса полихлоропрена в зависимости от металла, входящего в меркаптид. В данной работе мы изучили закономерности регулирования молекулярного веса полихлоропрена *n*-гексилмеркаптидами лития, натрия и калия с целью выбора более подходящего и рентабельного регулятора для получения хорошо растворимого полихлоропрена на всех этапах эмульсионной полимеризации.

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; $C_{12}H_{21}SO_3Na$ — 4; $K_2S_2O_8$ — 0,3; вода — 135; тиомочевина — 0,025; меркаптид — 0,4.

Меркаптиды вносились в систему в начале процесса. Концентрация непрореагировавшего меркаптида по ходу полимеризации определялась методом амперометрического титрования [6]. Результаты

измерений по кинетике расхода *n*-гексилмеркаптидов лития, натрия и калия приведены на рисунке 1.

Как видно из рисунка 1, все меркаптиды по ходу полимеризации хлоропрена расходуются равномерно, тогда как соответствующий меркаптан, как было установлено [3], расходуеться неравномерно; при этом гексильный меркаптан полностью расходуеться до 70% конверсии. Рассмотрение кривых (рис. 1) показывает, что с переходом от *n*-гексилмеркаптида лития к *n*-гексилмеркаптиду калия, скорость его расходования увеличивается.

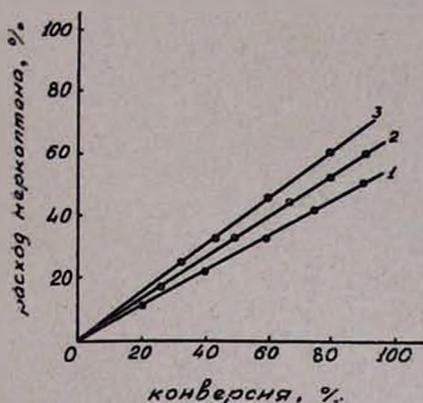


Рис. 1. Расход *n*-гексилмеркаптидов. 1—*n*-гексилмеркаптид лития; 2—*n*-гексилмеркаптид натрия; 3—*n*-гексилмеркаптид калия.

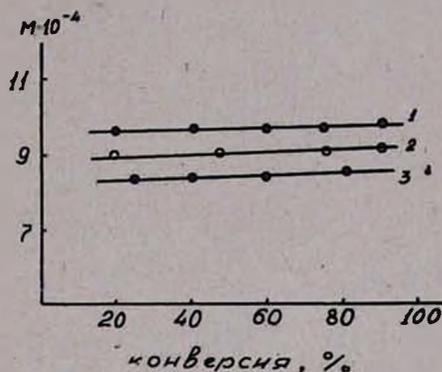


Рис. 2. Зависимость средневязкозиметрического молекулярного веса от конверсии хлоропрена, регулируемого меркаптидами. 1—*n*-гексилмеркаптид лития; 2—*n*-гексилмеркаптид натрия; 3—*n*-гексилмеркаптид калия.

С целью установления влияния указанных меркаптидов на молекулярный вес полихлоропрена по всем этапам полимеризации была определена зависимость средневязкозиметрического молекулярного веса полимера от конверсии хлоропрена (рис. 2).

Из рисунка 2 видно, что с ростом степени конверсии (вплоть до 98%) молекулярный вес полихлоропрена почти не изменяется. Зависимость характеристической вязкости от молекулярного веса выражается уравнением

$$[\eta] = 1,60 \cdot 10^{-4} M_w^{0,70}$$

При *n*-гексилмеркаптиде лития молекулярный вес полихлоропрена находится в пределах 93000—96000, при *n*-гексилмеркаптиде натрия—90000—92000, а при *n*-гексилмеркаптиде калия—88000—90000. Во всех случаях образования геля не наблюдается. При применении соответствующего меркаптана после ~70% конверсии молекулярный вес полихлоропрена резко увеличивается и образуется гель.

Регулированный меркаптидом полихлоропрен более стабилен при хранении, чем полихлоропрен меркаптанового регулирования. Весьма вероятно, что лабильные 1,2- и 3,4-звенья в макромолекуле полихло-

ропрена легко реагируют с меркаптидами, приводя к более стабильному состоянию 1,2- и 3,4-звеньев [7].

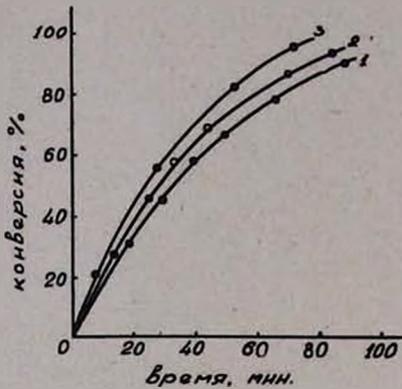


Рис. 3. Зависимость конверсии мономера от продолжительности полимеризации. 1—*n*-гексилмеркаптив лития; 2—*n*-гексилмеркаптив натрия; 3—гексилмеркаптив калия.

На рисунке 3 приведена зависимость конверсии мономера от продолжительности полимеризации. Эти данные показывают, что скорость полимеризации мало, но закономерно увеличивается при переходе от меркаптида лития к меркаптиву калия. В среднем, полимеризация заканчивается за два часа. Можно полагать, что меркаптивы являются более подходящими регуляторами и дают возможность варьировать молекулярный вес полимера в широких пределах.

ՊՈԼԻՔԼՈՐԱՊՐԵՆԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԿՇՈՒԻ ԿԱՐԳԱՎՈՐՈՒՄ ԱՌԱՋՆԱՅԻՆ ՀԵՔՍԻԼՄԵՐԿԱՊՏԻՆՆԵՐՈՎ

Ռ. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ռ. Վ. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ ԵՎ Լ. Գ. ՄԵԼԵՈՆՅԱՆ

Ա մ փ ո ւ մ

Ցույց է տրված, որ լիթիումի, նատրիումի և կալիումի առաջնային հեքսիլմերկապտիդները կարելի է օգտագործել որպես պոլիմերի մոլեկուլային կշռի կարգավորիչ՝ քլորապրենի էմուլսիոն պոլիմերման ժամանակ: Ուսումնասիրված է սովյալ մերկապտիդների ծախսի կինետիկան: Ցույց է տրված, որ մերկապտիդների որոշակի կոնցենտրացիայի դեպքում պոլիմերի մոլեկուլային կշռը կոնվերսիայի ամբողջ տիրույթում շատ քիչ է փոխվում: Մերկապտիդի ծախսը և պոլիմերացման արագությունը քիչ, բայց օրինաչափ կերպով մեծանում են լիթիումի մերկապտիդից կալիումի մերկապտիդին անցնելիս:

Ուսումնասիրությունների սովյալներից հետևում է, որ մերկապտիդները պոլիքլորապրենի համար ավելի հարմար կարգավորիչներ են և հնարավորություն են տալիս պոլիմերի մոլեկուլային կշռը փոփոխել լայն սահմաններում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. W. McFarland, R. Partser, J. of Appl. Pol. Sci., 7, 675 (1963).
2. M. Morton, J. Pflrma, J. Pol. Sci., 19, 563 (1956).
3. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Р. А. Карапетян, Арм. хим. ж., 19, 262 (1966).
4. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Р. А. Карапетян, Арм. хим. ж., 19, 733 (1966).
5. Р. А. Карапетян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 21, 874 (1968).
6. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Ж. В. Бунтянц, Арм. хим. ж., 19, 402 (1966).
7. Р. А. Карапетян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 21, (1968).