

ЗАВИСИМОСТЬ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА
 И МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
 ПОЛИХЛОРОПРЕНА, РЕГУЛИРОВАННОГО ТРЕТИЧНЫМ
 ДОДЕЦИЛМЕРКАПТАНОМ, ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ
 ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

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

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 10 VII 1968

Установлено, что с понижением температуры полимеризации от 55 до 10° по всему ходу процесса вполне закономерно уменьшается средний молекулярный вес полихлоропрена, что хорошо согласуется с расходом регулятора, т. к. с уменьшением температуры полимеризации увеличивается расход меркаптана, т. е. более часто обрывается цепь. При этом уменьшается полидисперсность полихлоропрена и максимум кривых МВР передвигается в сторону меньших молекулярных весов.

Рис. 2, библиографические ссылки 12.

О влиянии температуры полимеризации на свойства синтетических каучуков было известно давно [1].

Было установлено, что в большинстве случаев с понижением температуры полимеризации повышается молекулярный вес синтезированного полимера [2]; в целом, снижение температуры обеспечивает получение каучуков более высокого качества.

Известно [3], что с понижением температуры полимеризации в полидиенах заметно уменьшаются относительные содержания 1,4-*цис*-, 1,2- и 3,4-присоединений. Улучшение свойств низкотемпературных полимеров объясняют, по меньшей мере, частичным увеличением правильности структуры макромолекулы, вызванным увеличением содержания 1,4-*транс* двойных связей за счет уменьшения виниловых и *цис*-1,4 связей, более низкими степенями разветвления и сшивания, которые очень сильно зависят от наличия 1,2-связей [3]. С повышением линейности молекулы полимера увеличивается и склонность к кристаллизации [4].

Известно [5], что свойства полимера непрерывно меняются также с ростом степени конверсии, что особенно чувствительно при высоких конверсиях (выше 75%), когда мономерная фаза исчезает и создается тесный контакт между молекулами полимера, инициатора и регулятора; внутри мономерно-полимерной частицы усиливаются процессы, приводящие к разветвлению и сшиванию макромолекулярных цепей.

В литературе данные по влиянию температуры и степени конверсии на средний молекулярный вес и молекулярновесовое распределение полихлоропреновых каучуков меркаптанового регулирования почти отсутствуют. Поэтому представляет интерес подробное исследование влияния температуры полимеризации и степени конверсии на свойства наиритов меркаптанового регулирования.

Экспериментальная часть и обсуждение

Полимеризация хлоропрена проводилась в трехлитровой колбе при температурах 10, 20, 30, 40 и 55°, в атмосфере воздуха. Инициатором служил персульфат калия (0,6% от мономерной фазы), регулятором—*трет*-додецилмеркаптан (ТДМ) концентрации 1% по хлоропрену, эмульгатором—*E*-30 ($C_{15}H_{31}SO_3Na$) в комбинации с канифольным мылом. 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.

Средний вискозиметрический молекулярный вес (\bar{M}_v) определялся вискозиметром Оствальда со средним градиентом скорости для бензола, равным 1220 сек⁻¹. Молекулярный вес рассчитывался по выведенной нами [6] формуле:

$$[\eta] = 1,6 \cdot 10^{-4} \bar{M}^{0,70} \quad (\text{при } 20^\circ).$$

Кривые молекулярновесового распределения (МВР) снимались методом нефелометрического титрования бензолных растворов проб полимера метанолом [7].

Исходные вещества: применялся двойной ректификат хлоропрена, повторно ректифицированный на колонке числом теоретических тарелок 12, со следующими показателями: $d_{20}^{20} = 0,9583$; $n_D^{20} = 1,4580$; т. кип. 59,4°. Чистота хлоропрена проверялась хроматографически [8]. Надсернистый калий марки „х. ч.“ предварительно перекристаллизовывался. Дисперсионная среда: вода—дистиллят.

Из рисунка 1 видно, что с понижением температуры полимеризации от 55 до 10° по всему ходу процесса вполне закономерно уменьшается средневязкостный молекулярный вес полихлоропрена, (при конверсиях 95% от 380 тысяч до 100 тысяч), что хорошо согласуется с расходом регулятора [9], т. к. с уменьшением температуры полимеризации увеличивается расход меркаптанов. При этом, как видно из рисунка 2, уменьшается полидисперсность полихлоропрена и максимум кривых МВР передвигается в сторону меньших молекулярных весов (при конверсиях 96—97%). Измерения показали, что с понижением температуры происходит также уменьшение разветвленности макромолекул полимера примерно в 3 раза.

Известно, что существует определенная зависимость между температурой полимеризации и микроструктурой полимера [10], что с понижением температуры эмульсионной полимеризации растет ре-

гулярность полидиенов и, следовательно, склонность их к кристаллизации [11] полимера.

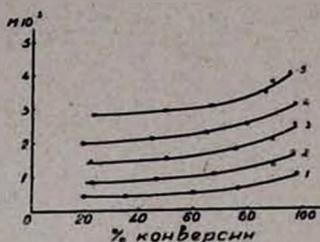


Рис. 1. Зависимость средневязкостного молекулярного веса полихлоропрена от степени конверсии при температурах: 1—10; 2—20; 3—30; 4—40; 5—55°.

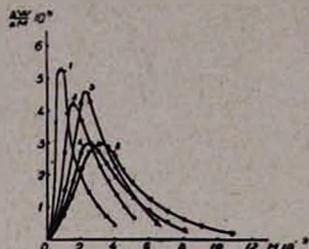


Рис. 2. Зависимость МВР полихлоропрена (выделенного при 96—97% конверсии) от температуры полимеризации: 1—10; 2—20; 3—30; 4—40; 5—55°.

Известно, что микроструктура полихлоропрена практически не зависит от степени конверсии. При температурах 40, 60° с ростом степени конверсии наблюдается небольшое увеличение звеньев 1,2 и 3,4 за счет уменьшения 1,4-*транс* звеньев [12]. При этом, рост содержания 1,2 звеньев более чувствителен после 70%-ной конверсии, т. е. после исчезновения мономерной фазы—капель хлоропрена, когда основные и вторичные реакции (разветвление, шивание, присоединение регулятора к полимерным молекулам по местам двойных связей, получение общей полидисперсности и др.) протекают за счет растворенного в полимерных (латексных) частицах мономера. Поскольку диффузия мономера из объема частицы в адсорбционный слой, т. е. в зону реакции, энергетически и энтропийно затруднена, то при глубоких конверсиях (70—80%) вторичные реакции превалируют над линейным ростом и нормальным регулированием макромолекулярных цепей, протекающим в слое эмульгатора. Как показано в работе [12], с понижением температуры полимеризации вполне регулярно уменьшается содержание 1,4 *цис* присоединения и частично подавляется рост 1,2 присоединения. Все это приводит к регулярности, монодисперсности и менее разветвленной структуре полихлоропрена, с чем и связаны основные технологические свойства готового продукта.

ԵՐՐՐՐԴԱՅԻՆ ԴՈՂԵՑԻԼՄԵՐԿԱՊՏԱՆՈՎ ԿԱՐԳԱՎՈՐՎԱԾ ՊՈԼԻՔԼՈՐՍՊՐԵՆԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԿՇՈՒ ԵՎ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱԿՇՈՒՅԻՆ ԲԱԽՇՄԱՆ ԿԱԽՎԱԾՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԻՑ

Ռ. Վ. ԲԱԴԴԱՍԱՐՅԱՆ, Ռ. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ Լ Լ. Գ. ՄԵԼԿՈՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Պարզված է, որ պոլիմերացման ջերմաստիճանը 55°-ից մինչև 10° իջեցնելիս պրոցեսի ամբողջ ընթացքում միանգամայն օրինաչափորեն իջ-

նում է պոլիքլորապրենի միջին մոլեկուլային կշիռը, որը լավ համաձայն-վում է կարգավորիչի ծախսի հետ, քանի որ ջերմաստիճանն իջեցնելիս ավելանում է մերկապտանի ծախսը, այսինքն ավելի հաճախակի է տեղի ունե-նում շղթայի խզում և մոլեկուլակշռային բաշխման կորեքի մաքսիմումը տեղաշարժվում է փոքր մոլեկուլային կշռի կողմը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. H. Schearen, S. P. McKenise, M. E. Samues, Ind. Eng. Chem., 40, 769 (1948); H. W. Walker, W. E. Mochel, Proc. Second. Rubber Tech. Conf. 1948, 69; J. W. Livingston, Chem. Eng. News, 27, 2444 (1949); H. S. Smith, H. C. Werner, Ind. Eng. Chem., 41, 1584 (1949).
2. С. С. Медведов, П. Цейтлин, ЖФХ, 18, 13 (1944); G. V. Schulz, E. Husemann, Z. Phys. Chem., B 36, 194 (1937); B 39, 246 (1938).
3. P. H. Johnson, R. L. Bebb, Ind. Eng. Chem., 41, 1377 (1949).
4. L. H. Howland, W. E. Messer, V. C. Neklutin, V. S. Chambers, Rubber Age, 64, 459 (1949); P. H. Johnson, R. L. Bebb, J. Polym. Sci., 3, 389 (1948).
5. Л. Г. Мелкоян, Арм. хим. ж., 19, 318 (1966).
6. А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелкоян, Арм. хим. ж., 19, 245 (1966).
7. Л. Г. Мелкоян, Р. В. Багдасарян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 333 (1966).
8. Л. Г. Мелкоян, К. А. Кургинян, И. Б. Хачванкян, Научно-технич. сборник ГНТК Сов. Мин. АрмССР, серия химии и хим. технология, № 3, 11 (1962).
9. Л. Г. Мелкоян, Р. В. Багдасарян, Арм. хим. ж., 19, 253 (1966).
10. R. R. Hampton, Z. analyt. Chem., 21, 923 (1949); W. S. Richareson, A. Sacher, J. Polym. Sci., 10, 353 (1953).
11. В. П. Петросян, Н. Г. Карапетян, И. С. Бошняков, С. Е. Жамкочян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 429 (1963).
12. Л. Г. Мелкоян, Э. О. Ажанджян, Арм. хим. ж., 19, 951 (1966).