

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 541.126.2+541.24+678.763,2

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРАСТВОРИМОГО
 ИНИЦИАТОРА НА МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС И
 МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ
 ПОЛИХЛОРОПРЕНА

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

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный
 институт полимерных продуктов

Поступило 25 VIII 1969

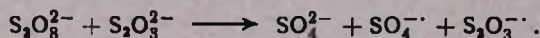
На примере полимеризации хлоропрена показано, что в эмульсионных системах водорастворимый инициатор (персульфат калия) является также регулятором молекулярного веса (M) и молекулярновесового распределения (МВР) полимера по ходу полимеризации. Установлено, что закономерности регулирования M и МВР на стационарном (до исчезновения мономерной фазы) и конечном этапах не идентичны.

Полученные данные согласуются с предположением о том, что кинетические закономерности основных этапов эмульсионной полимеризации значительно отличаются друг от друга. До исчезновения мономерной фазы (70% конверсии) основной зоной полимеризации является слой эмульгатора; после ее исчезновения полимеризационные процессы протекают преимущественно в объеме латексных частиц.

Рис. 4, библи. ссылок 4.

Полимеризация под влиянием химических инициаторов инициируется веществами, способными при нагревании разлагаться с образованием свободных радикалов: неорганическими и органическими перекисями, гидроперекисями, диазосоединениями и др.

Широко используемым инициатором перекисного типа является персульфат-ион с восстановителем (часто используется тиосульфат-ион), реагирующий по схеме [1]:



В дальнейшем возможна реакция:



Персульфат калия применяется в качестве инициатора почти во всех процессах производства синтетического каучука. Изучение закономерностей влияния концентрации этого водорастворимого инициатора на M и МВР эмульсионного полимера представляет большой теоретический и прикладной 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 МВР диеновых полимеров, особенно полихлоропрена, почти отсутствуют. Согласно предложенной одним из нас физической модели эмульсионной полимеризации [2], водорастворимые инициаторы мигрируют в слой эмульгатора (в зону реакции) независимо от мономера и выше определенной предельной концентрации слой эмульгатора насыщается инициатором. Следовательно, выше этой предельной концентрации инициатора скорость полимеризации не должна зависеть от концентрации инициатора, а степень полимеризации должна частично зависеть от концентрации инициатора, поскольку после насыщения слоя эмульгатора инициатором с ростом концентрации последнего частота обрыва цепи увеличивается.

С целью проверки вышеизложенных выводов нами проведен ряд опытов по эмульсионной полимеризации хлоропрена с применением от 0,4 до 3% персульфата калия.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Полимеризация хлоропрена проводилась в трехлитровой колбе при температуре 50°, в атмосфере воздуха. Инициатором служил персульфат калия в пределах от 0,4 до 3% по мономеру. В качестве основного регулятора применялся *трет*-додецилмеркаптан, 0,9% по мономеру. Инициатор и регулятор вводились в полимеризационную систему в начале процесса. Эмульгатором служил алкилсульфонат натрия (Е-30) среднего состава $C_{16}H_{33}SO_3Na$ в комбинации с канифольным мылом. Пробы из разных глубин полимеризации стабилизировались 2,4,6-три-*трет*-бутилфенолом (II-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 1220 сек⁻¹. Молекулярные веса проб рассчитывались по формуле [3] для бензольных растворов полихлоропрена при 20°:

$$[\eta] = 1,6 \cdot 10^{-4} M^{0,7}.$$

Кривые МВР снимались методом нефелометрического титрования разбавленных бензольных растворов образцов полимера метанолом [4].

Исходные вещества: Двойной ректификат хлоропрена повторно ректифицировался на колонке с числом теоретических тарелок 12 и имел следующие показатели: $d_{40}^{20} = 0,9583$; $n_D^{20} = 1,4580$; $t_k = 59,4^\circ$. Чистота хлоропрена проверялась хроматографически. Применялся персульфат калия марки «хч», содержащий после перекристаллизации 99,8% основного вещества. Дисперсионная фаза—вода-дистиллят. Данные измерений приведены на рисунках.

Из рисунка 1 видно, что в пределах от 0,4 до 1,5% содержания персульфата калия в системе с ростом его концентрации происходит уменьшение M полихлоропрена по всему ходу процесса (вплоть до 95% конверсии). При этом эффект уменьшения M более ярко проявляется при глубоких стадиях полимеризации, после исчезновения мономерной фазы. Например, при 0,4% содержании персульфата калия M полимера от

540000 при 60% конверсии растет до 725000 при 95% конверсии, тогда как при 1,4% содержании персульфата калия M от 380000 растет до 450000, а при 3% — от 340000 до 390000, при тех же конверсиях.

Таким образом, концентрационный градиент M зависит от степени конверсии. Величина градиента отрицательна и примерно в 2 раза больше при высоких степенях конверсии по сравнению с конверсиями ниже 60%.

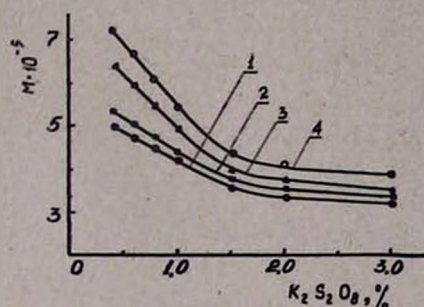


Рис. 1. Зависимость среднего молекулярного веса полихлоропрена от начальной концентрации персульфата калия и степени конверсии: 1 — 20%; 2 — 60%; 3 — 85%; 4 — 95% конверсии.

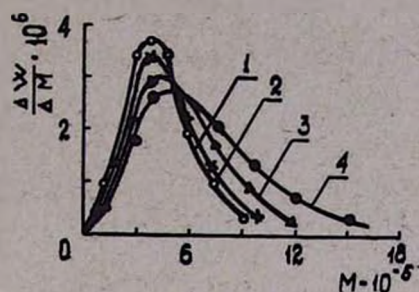


Рис. 2. Зависимость молекулярно-взвешового распределения от начальной концентрации персульфата калия при 75% конверсии: 1 — 3,0%; 2 — 2,0%; 3 — 1,0%; 4 — 0,6% по весу мономера.

Из рисунка 1 видно также, что на стационарном этапе полимеризации, т. е. до момента исчезновения мономерной фазы (в данном случае до 60% конверсии) средний молекулярный вес полимера практически мало зависит от степени конверсии в широком интервале концентрации персульфата калия. Кроме того, выше определенной концентрации персульфата калия (в данном случае выше 1,4—1,5% по мономеру) M также мало зависит от концентрации инициатора, т. к. она в слое эмульгатора остается постоянной, но частота обрыва увеличивается.

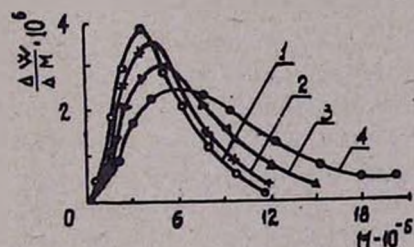


Рис. 3. Зависимость молекулярно-взвешового распределения от начальной концентрации персульфата калия при 95% конверсии: 1 — 3,0%; 2 — 2,0%; 3 — 1,0%; 4 — 0,6% по весу мономера.

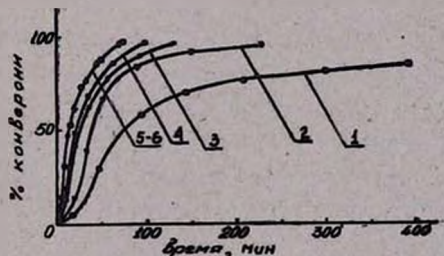


Рис. 4. Зависимость % конверсии от времени полимеризации и начальной концентрации персульфата калия: 1 — 0%; 2 — 0,1%; 3 — 0,6%; 4 — 1,0%; 5 — 1,5%; 6 — 2,0% по весу мономера.

Рисунки 2 и 3 показывают, что с ростом концентрации инициатора уменьшается не только M , но и полидисперсность полимеров, выделен-

ных при одинаковых конверсиях (75 и 95%). Тщательные измерения показали, что образцы полихлоропрена, синтезированные при концентрациях персульфата калия от 1,4 до 3% 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 персульфата калия, по МВР значительно отличаются (рис. 2 и 3). При этом, чем выше степень конверсии, тем значительнее влияние концентрации персульфата калия на полидисперсность полимера во всем диапазоне концентрации инициатора (рис. 3).

С увеличением количества инициатора до 1,5% по мономеру увеличивается скорость полимеризации, а выше 1,5% скорость полимеризации хлоропрена остается постоянной (рис. 4). Полученные данные хорошо согласуются с физической моделью полимеризации [2], согласно которой, выше определенной 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. Слой эмульгатора каждой полимерно-мономерной частицы является элементарной ячейкой, в которой протекают полимеризационные процессы. В элементарной ячейке может находиться не более одной растущей цепи, если объем ячейки не превышает удвоенной величины сферы действия растущей цепи.

ԶՐԱՎՈՒԾ ՀԱՐՈՒՑԻՉԻ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻԱՅԻ ԱՉԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԿՇՈՒ ԵՎ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱ- ԿՇՈՒՅԻՆ ԲԱՇԽՄԱՆ ՎՐԱ

Ռ. Վ. ԲԱՂԴԱՍԱՐՅԱՆ, Ա. Զ. ԲԱՐՍԵԳՅԱՆ և Լ. Գ. ՄԵԼԵՔՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Երրորդային դոզեցիմերկապտանային (մոնոմերի նկատմամբ 0,9%) կարգավորիչի ներկայությամբ նատրիումի ալկիլսուլֆոնատի էմուլգատորի (շրային ֆազի նկատմամբ 4%) օգտագործմամբ և 50°-ում կատարվող ըլորապրենի պոլիմերացման օրինակի վրա ցույց է տրված, որ էմուլսիոն սիստեմներում ջրալուծ հարուցիչը (կալիումի պերսուլֆատ) պոլիմերացման ընթացքում նաև պոլիմերի մոլեկուլային կշռի ու մոլեկուլակշռային բաշխման կարգավորիչ է:

Ցույց է տրված, որ մոլեկուլային կշռի և մոլեկուլակշռային բաշխման կարգավորման օրինաչափությունը ստացիոնար (մինչև մոնոմերային ֆազի անհայտանալը) և վերջնական էտապներում նույնական չեն:

Ստացիոնար ֆազի համար գոյություն ունի կալիումի պերսուլֆատի կոնցենտրացիայի սահման (տվյալ դեպքում ըլորապրենի նկատմամբ 1,4%), որից բարձր լինելու դեպքում այն փաստորեն քիչ է ազդում պոլիմերի մոլեկուլային կշռի մեծության և մոլեկուլակշռային բաշխման վրա:

Վերջնական էտապում կալիումի պերսուլֆատի կոնցենտրացիայի մեծացումը 0,4-ից 3% միջակայքում հանգեցնում է պոլիմերի մոլեկուլային կշռի և պոլիդիսպերսության զգալի նվազման: Ստացված տվյալները ենթադրել են տալիս, որ մոնոմերային ֆազի անհայտանալուց հետո պոլիմերացման պրոցեսներն ընթանում են առավելապես պոլիմեր-մոնոմեր մասնիկների ծավալում, իսկ չնույնական չեն էմուլգատորի շերտի օրինաչափությունների հետ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Х. С. Багдасарян, „Теория радикальной полимеризации“, Изд-во „Наука“, Москва, 1966.
2. Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 21, 187 (1968).
3. А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 19, 245 (1966).
4. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 333 (1965).