ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXV, № 4, 1972

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 678.763.2

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ВВЕДЕНИЯ РЕГУЛЯТОРА В ЭМУЛЬСИОННУЮ СИСТЕМУ НА СКОРОСТЬ И СТЕПЕНЬ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРОПРЕНА

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

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов (Ереван)

Поступило 7 VII 1971

Установлено, что способ введения регулятора (меркаптана) в эмульсионную систему оказывает существенное влияние на кинетику полимеризации хлоропрена. Введение регулятора в слои эмульгатора приводит к равномерному расходу его по всему ходу полимеризации и, соответственно, к равномерному регулированию молекулярного веса полихлоропрена, а также к уменьшению скорости и степени полимеризации.

Введенный в мономерную фазу регулятор расходуется неравномерно, что и приводит к росту молекулярного веса по ходу процесса.

Регулирующая способность *трет*-додецилмеркаптана значительно (~4 раза) меньше первичного.

Рис. 3, библ. ссылок 5.

Согласно недавно предложенной уточненной модели эмульсионной полимеризации [1] основными зонами полимеризации являются слои эмульгатора (I) и объем полимерно-мономерных (ПМ) частиц (II).

При этом в зоне I полимеризационные процессы протекают со значительно большей скоростью, чем в зоне II. Кроме того, вторичные реакции (разветвление, сшивание, реакции регулятора с полимером и др.) протекают, в основном, в зоне II, т. е. в объеме ПМ частиц, преимущественно после исчезновения мономерной фазы, когда весь непрореагировавший мономер и регулятор находятся внутри ПМ частиц. И действительно, рядом работ по регулирующей способности меркаптанов [2] и меркаптидов [3] при полимеризации хлоропрена, нами была подтверждена справедливость вышеизложенных положений. Эти данные с полной очевидностью показали, что основной зоной эмульсионной полимеризации является слой эмульгатора, и навели нас на мысль о том, что введение регулятора (например, первичного или третичного додецилмеркаптана) в слой эмульгатора должно привести к равномерному регулированию молекулярного веса полихлоропрена по всему ходу процесса.

Поскольку регулирующим агентом является меркаптан, молекулы которого будут находиться в слоях эмульгатора рядом с бифильными молекулами последнего, то молекулы меркаптана, очевидно, будут участвовать в процессе формирования мицелл и слоев эмульгатора на по-

верхности ПМ частиц, оставаясь в основной зоне 1 также после исчезновения мономерной фазы.

С целью проверки этого предположения мы изучили кинетику полимеризации хлоропрена при подаче регулятора в мономерную фазу и в слои эмульгатора.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Эмульсионная полимеризация хлоропрена проводилась при температуре 33±1° в 2-литровой колбе, в атмосфере воздуха по следующему рецепту (в вес. частях):

хлоропрен — 100; $C_{15}H_{31}SO_3Na$ — 2; $K_2S_2O_8$ — 0,1;

$C_{12}H_{25}SH$ — 0,8; H_2O — 125

Первичный или третичный додецилмеркаптан вводился в полимеризационную систему по разному: в одном случае меркаптан растворяли в хлоропрене, в другом его смешивали с 60%-ным водным раствором эмульгатора и разбавляли горячей водой до необходимой концентрации.

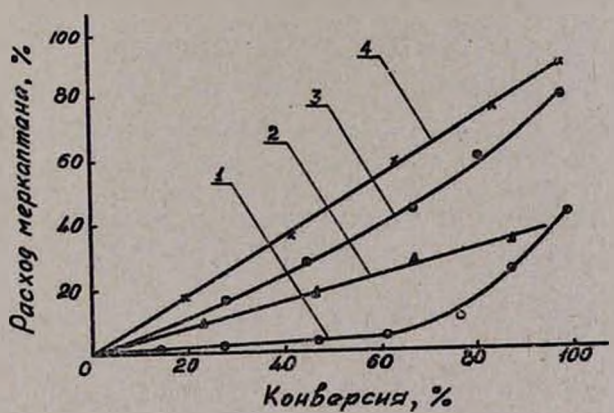

Рис. 1. Расход меркаптанов по ходу полимеризации хлоропрена; 1, 2—третичный додецилмеркаптан; 3, 4—первичный додецилмеркаптан; 1, 3 — подача меркаптана в мономерную фазу; 2, 4 — в водную фазу.

В обоих случаях концентрация непрореагировавшего меркаптана по ходу полимеризации определялась методом амперометрического титрования [4]. Результаты измерений по расходу меркаптана приведены на рисунке 1. Как видим, кинетика расхода меркаптана, растворенного в хлоропрене, и введенного в водную фазу вместе с эмульгатором, отличаются друг от друга. Меркаптан, растворенный в хлоропрене, расходуется неравномерно, а введенный в слой эмульгатора—с постоянной относительной скоростью.

С целью установления влияния зоны преимущественного нахождения меркаптана на молекулярный вес полимера, были определены зависимость средневязкостного [5] молекулярного веса полихлоропрена от степени конверсии (рис. 2) и выход полимера во времени (рис. 3). Из

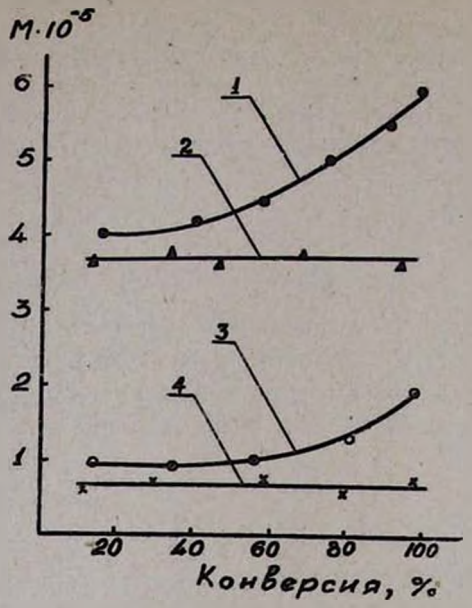

Рис. 2. Зависимость средневязкостного молекулярного веса полихлоропрена от степени конверсии: 1, 2 — при третичном додецилмеркаптане; 3, 4 — при первичном додецилмеркаптане; 1, 3 — подача меркаптана в мономерную фазу; 2, 4 — в водную фазу.

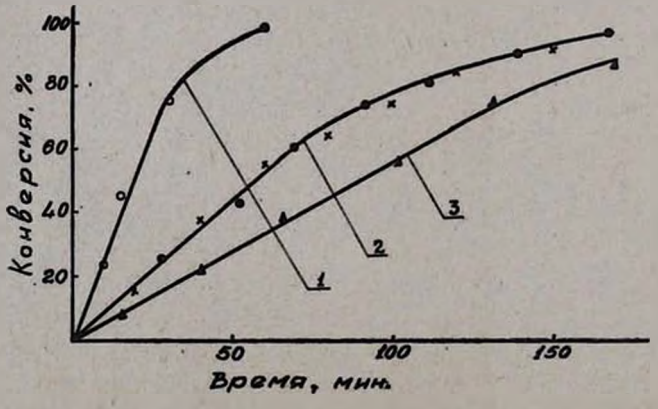

Рис. 3. Зависимость степени конверсии хлоропрена от продолжительности полимеризации: 1, 2 — при третичном додецилмеркаптане; 2, 3—при первичном додецилмеркаптане; 1, 2 — подача меркаптана в мономерную фазу; 2, 3 — в водную фазу.

данным рисунков 2 и 3 видно, что зона преимущественного нахождения меркаптана оказывает сильное влияние как на молекулярный вес полимера, особенно при глубоких конверсиях, так и на скорость полимеризации. При подаче *трет*-додецилмеркаптана в мономерную фазу (в хлоропрен) происходит резкое увеличение молекулярного веса полимера и образование геля, особенно при конверсиях выше 40%. Процент геля при конверсиях 50, 75 и 100% составляет 30, 35 и 40%, соответственно. На рисунке 2, кр. 1 приведены значения молекулярного веса растворенной части полихлоропрена. В случае применения первичного додецилмеркаптана рост молекулярного веса начинается с 60% конверсии, однако, образования геля не наблюдается (рис. 2, кр. 3). Подача меркаптана в водную фазу, т. е. в слой эмульгатора, приводит к равномерному расходу меркаптана по всему ходу полимеризации (рис. 1 кр. 2, 4) и, соответственно, к равномерному регулированию молекулярного веса. По всему ходу процесса молекулярный вес полихлоропрена практически остается постоянным. (рис. 2, кр. 2, 4). Однако в этом случае скорость полимеризации значительно (~3 раза) уменьшается. Это, очевидно, можно объяснить значительным увеличением вероятности встреч молекул меркаптана с молекулами персульфата калия, а также с растущими радикалами в слое эмульгатора, что приводит к уменьшению числа растущих цепей в основной зоне полимеризации.

Кроме того, из данных рис. 1 и 2 видно, что регулирующая способность первичного додецилмеркаптана значительно (~в 4 раза) больше по сравнению с третичным додецилмеркаптаном.

ԿԱՐԳԱՎՈՐԻՉ ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ՍԻՍՏԵՄ ՄՏՑՆԵԼՈՒ ԵՂԱՆԱԿԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՔԼՈՐԱՊՐԵՆԻ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ԱՍՏԻՃԱՆԻ ՎՐԱ

Ռ. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Լ. Գ. ՄԵԼՔՈՆՅԱՆ և Ռ. Վ. ԲԱՂԴԱՍԱՐՅԱՆ

Ամփոփում

Ցույց է տրված, որ մոլեկուլյար կշռի կարգավորիչը (դոդեցիլմերկապտանը) պոլիմերիզացիոն սիստեմ մտցնելու եղանակը էական ազդեցություն ունի քլորապրենի պոլիմերման կինետիկայի վրա։ Կարգավորիչը էմուլգատորի շերտ մտցնելու դեպքում ամբողջ պրոցեսի ընթացքում այն ծախսվում է հաստատուն արագությամբ պահպանելով պոլիմերի մոլեկուլյար կշռի հաստատունությունը։

Կարգավորիչը մոնոմերային ֆազ մտցնելու դեպքում այն ծախսվում է ոչ համաչափ և բերում է պոլիմերի մոլեկուլյար կշռի մեծացման՝ կոնվերսիայի աստիճանի աճմանը զուգընթաց։ Երրորդային դոդեցիլմերկապտանի կարգավորող հատկությունը առաջնայինից շուրջ 4 անգամ փոքր է։

INFLUENCE OF REGULATOR ON THE KINETICS AND DEGREE OF CHLOROPRENE POLYMERIZATION

R. A. KARAPETIAN, L. G. MELKONIAN and R. V. BAGHDASSARIAN

All-Union Institute of Polymers (Yerevan)

It has been established that the method of introduction of the regulator (mercaptane) into the polymerization system affects the chloroprene polymerization kinetics. Adding the regulator in the emulgator leads to uniform molecular weight regulation as well as deminishes the rate and degree of polymerization.

Rigulator added in the monomeric phase causes the molecular weight increase as the reaction proceeds.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Л. Г. Мелконян*, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 111 (1970).
2. *Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Р. А. Карапетян*, Арм. хим. ж., 19, 735 (1966).
3. *Р. А. Карапетян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян*, Арм. хим. ж., 21, 874 (1968).
4. *Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Ж. В. Бунатянц*, Арм. хим. ж., 19, 402 (1966).
5. *А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян*, Арм. хим. ж., 19, 245 (1966).