

СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИХЛОРОПРЕНА ПОДАЧЕЙ АНТИ-ОКСИДАНТА В ЭМУЛЬСИОННУЮ СИСТЕМУ

Л. Г. МЕЛКОНЯН, С. С. АВАКЯН и С. Ш. ЯВРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 13 XII 1973

На примере эмульсионной полимеризации хлоропрена показано, что введение стабилизатора [2,2-метилен-бис(4-метил-6-трет-бутилфенола)—2246] в мономерную фазу перед началом полимеризации приводит к подавлению роста молекулярного веса полимера на коэчном этапе процесса, к увеличению конверсионного предела стационарного этапа и образованию полностью растворимого в бензоле и обрабатываемого полимера при концентрациях 2246 от 0,1 до 0,5% на мономере.

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 7.

Изучение закономерностей стабилизации полимеров и увеличение срока службы изделий на их основе является одним из кардинальных вопросов полимерной химии.

Установление закономерностей выбора подходящих стабилизаторов, их концентрации и способа введения таковых в полимерную массу имеет большое научное и прикладное значение. Увеличение стабильности эластомеров и изделий на их основе равноценно увеличению производительности действующих заводов без дополнительных затрат. Тут весьма важным фактором является не только экономия сырья (мономера, эмульгатора, регулятора и т. д.) и рабочей силы, но и соответствующего оборудования и промышленной воды.

Стабилизация синтетических каучуков сопряжена с рядом затруднений, обусловленных высоконепредельностью их макромолекул. В связи с этим сразу же после окончания полимеризации в систему вводится значительное количество (более 1,5% на полимер) стабилизирующего агента. Достаточно полные сведения о стабилизации полимеров приведены в обзорах [1—3].

Стабилизаторы синтетических каучуков должны удовлетворять следующим требованиям [1]: а) хорошо растворяться в каучуке и органических растворителях, применяемых для введения стабилизатора в каучук, б) обеспечить сохранение свойств каучука от момента синтеза до момента изготовления изделий, а также минимальное изменение свойств каучука в процессе термической и термохимической переработки, в) обладать минимальной летучестью.

Анализ данных по существующим методам стабилизации эластомеров, синтезируемых эмульсионной полимеризацией, а также данных по ингибированию вторичных реакций, протекающих преимущественно в полимерно-мономерных (ПМ) частицах [4], дают основание полагать, что эффективность стабилизации можно значительно увеличить введением антиоксиданта в полимер не после завершения полимеризации и формирования латексных частиц, а по ходу формирования макромолекул в латексных частицах. Такой способ создаст условия равномерного рас-

пределения молекул стабилизатора в массе эластомера, в определенной мере предотвратит и побочные реакции, протекающие в объеме ПМ частиц и значительно упростит технологию процесса стабилизации. Необходимо учесть, что применяемые стабилизаторы должны обладать большим сродством к объему ПМ частиц и малым—к слоям эмульгатора, т. е. к основной зоне эмульсионной полимеризации [4—5].

На примере эмульсионной полимеризации хлоропрена нам хотелось изучить закономерности влияния концентрации одного из стабилизаторов, применяемых в промышленности, на скорость и степень полимеризации хлоропрена.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

В настоящее время полихлоропреновые каучуки стабилизируются введением стабилизатора в латекс после завершения процесса полимеризации. Такой метод, очевидно, не может обеспечить равномерность распределения стабилизирующего агента по всему объему полимерных (латексных) частиц. В связи с этим, исходя из современной модели мицеллярно-эмульсионной полимеризации [6], мы решили ввести стабилизатор 2246 [2,2-метилтен-бис(4-метил-6-трет-бутилфенол)] в мономерную фазу перед началом полимеризации. Здесь мы исходили из представления о том, что 2246, обладая большим сродством к объему ПМ частиц и малым—к слоям эмульгатора, будет мигрировать в латексные частицы по ходу их формирования, равномерно распределяясь по всему ее объему.

Эмульсионную полимеризацию проводили при $40 \pm 1^\circ$ в 3-литровой колбе, в атмосфере воздуха по рецепту (в вес. ч.)

Хлоропрен	100,0
<i>трет</i> -Додецилмеркаптан	1,0
Канифоль	4,0
2246 переменное количество от 0,1 до	0,5
В о д а	135,0
Эмульгатор — алкилсульфонат натрия (средний состав $C_{15}H_{31}SO_3Na$)	2,0
Едкий натр	0,3
Инициатор — $K_2S_2O_8$	0,6
20% раствор аммиака	2,0 мл

Степень конверсии по ходу полимеризации определялась весовым методом. Пробы полихлоропрена выделялись этиловым спиртом, содержащим такое количество 2246, которое составляло бы суммарно 1% по мономеру. Образцы полимера высушивались при 50° и остаточном давлении 100 мм рт. ст. Средневязкостные молекулярные веса $[M_v]$ рассчитывались по формуле [7]:

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

Данные измерений приведены в таблице и на рисунке.

Таблица

% конверсии	$M_2 \cdot 10^{-3}$ при концентрации 2246 в мономерной фазе, %					
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
65	378	372	364	344	331	323
98	513 гель 5—10%	554	498	463	441	427

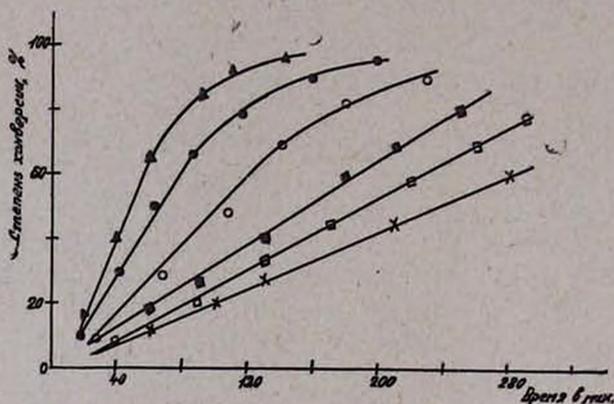


Рис. Выход полимера во времени при концентрациях 2246 в мономерной фазе, %: Δ — 0,0; \bullet — 0,1; \circ — 0,2; \blacksquare — 0,3; \square — 0,4; \times — 0,5.

Из данных таблицы видно, что введение стабилизатора в мономерную фазу приводит к подавлению роста молекулярного веса полимера на конечном этапе процесса. Кроме того, по всему ходу полимеризации молекулярные веса образцов мало изменяются и всегда образуется полностью растворимый в бензоле полимер. Увеличение концентрации стабилизатора в мономерной фазе приводит к малому уменьшению молекулярного веса полимера. Это говорит о том, что 2246 преимущественно просачивается в объем ПМ частиц, парализуя вторичные реакции, а небольшая часть его остается в гидрофильном участке слоя эмульгатора, реагируя с молекулами инициатора и первичными радикалами. Последнее обстоятельство, очевидно, приводит к соответствующему уменьшению скорости иницирования и числа полимеризационных ячеек (ПЯ). Действительно, данные рисунка подтверждают это предположение — с ростом концентрации 2246 скорость полимеризации уменьшается. При этом конверсионный предел стационарного этапа увеличивается. Эти данные хорошо согласуются с уравнением скорости полимеризации [4], согласно которому

$$V = KXNi^{1/2} \left(\frac{C_n}{C_n + K_1 C_s} \right)^{0,5} \quad (1)$$

где K — константа скорости; X — число молекул инициатора, коллективно участвующих в элементарных актах; N — число самостоятельно действующих ПЯ в единице объема системы; i — число молекул эмульгатора в одной ПЯ; C_{ii} — концентрация инициатора; $C_e = iN$ — концентрация эмульгатора; $K_1 = 1/\alpha$, α — вероятность адсорбирования одной молекулы инициатора на поверхности ПЯ.

Поскольку во всех опытах C_{ii} и C_e практически постоянны, то из уравнения (1) следует, что уменьшение скорости полимеризации связано с уменьшением числа ПЯ в единице объема (N). Правда, уменьшение N приведет к пропорциональному увеличению i , однако при этом произведение $Ni^{1/\alpha}$ уменьшится, соответственно и скорость полимеризации.

ՊՈԼԻՔԼՈՐՍՊՐԵՆԻ ԿԱՅՈՒՆԱՑՈՒՄԸ ՀԱՎԱՕՔՍԻԴԻԶԸ ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ՍԻՍՏԵՄ ՄՏՑՆԵԼՈՒ ՄԻՋՈՑՈՎ

Լ. Գ. ՄԵԼԿՈՆՅԱՆ, Ս. Ս. ԱՎԱԿՅԱՆ և Ս. Շ. ՅԱՎՐՅԱՆ

Քլորապրենի էմուլսիոն պոլիմերման օրինակի վրա ցույց է տրված, որ ակաօրսիդիչը (2,2-մեթիլեն-բիս-4-մեթիլ-6-իզոբրոտիլֆենոլը) 0,1—0,5 քանակներով պրոցեսի սկզբում մոնոմերի մեջ մտցնելով կարգավորվում է պոլիմերի մոլեկուլային կշիռը, հատկապես խորը փոխարկումների ժամանակ մեծանում է պոլիմերման պրոցեսի ստացիոնար տիրույթը, առաջանում է ամբողջությամբ բենզոլում լուծվող և հեշտ մշակվող պոլիմեր:

STABILIZATION OF POLYCHLOROPRENE BY MEANS OF AN ANTIOXYDANT INTRODUCED INTO THE EMULSION

L. G. MELKONIAN, S. S. AVAKIAN and S. Sh. YAVRIAN

It has been shown, that introduction of 2,2-methylene-bis-(4-methyl-6-tertiary butyl phenol) in the monomer phase, before the emulsion polymerization of chloroprene restrains the increasing tendency of molecular weight and brings about a rise of the degree of polymerization. The polymer obtained, when 0,1 to 0,3% antioxydant is used is found to be soluble in benzene.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. Б. Пиотровский, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 11, 279 (1966).
2. К. Б. Пиотровский, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 11, 242 (1966).
3. Н. М. Эмануэль, IV симп. «Полимеры 73», Варна, октябрь 1973, стр. 5.
4. Л. Г. Мелконян, Уч. зап. ЕГУ, I, III, 1970.
5. Л. Г. Мелконян, IV симп. «Полимеры 73», Варна, октябрь 1973, стр. 65.
6. Л. Г. Мелконян, Э. Л. Шакарян, А. А. Шагинян, Арм. хим. ж., 22, 873 (1969).
7. А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 19, 245 (1966).