

УДК 66.095.26:678.01:53

РЕГУЛИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ПОЛИМЕРОВ
ПРИ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Э. Дворжак

Эффективность передачи цепи при эмульсионной полимеризации определяется следующими факторами: 1) собственно передачей цепи и 2) скоростью диффузии регулятора из капли мономера в полимерно-мономерные частицы.

Эффективность регулятора оценивают по величине относительной константы передачи C , которая является отношением абсолютных констант скоростей передачи ($k_{\text{п}}$) и роста ($k_{\text{р}}$):

$$C = k_{\text{п}} / k_{\text{р}}$$

В случае эмульсионной полимеризации эту величину обозначают как кажущуюся константу передачи. Последняя отличается от относительной константы передачи в однородной среде на величину, которая зависит как от реакционной способности мономера, так и регулятора. Для регулирования молекулярных весов бутадиенстирольных сополимеров практически используют два типа регуляторов: меркаптаны высокого молекулярного веса и ксантолгендисульфида.

Смит [1] показал, что скорость расходования меркаптанов в процессе эмульсионной полимеризации определяется скоростью перемешивания реакционной среды и способом получения эмульгатора. Так, например, расходование додецилмеркаптана происходило быстрее в том случае, когда эмульгатор (мыло) получали в процессе полимеризации смешением жирных кислот (растворенных в мономере) с водным раствором щелочи, чем в опытах, где мыло вводили непосредственно в реакционную систему. Это явление Смит объясняет тем, что при возникновении мыла в процессе полимеризации образуется более дисперсная эмульсия, вследствие чего возникают капли мономера меньшего размера, и меркаптан лучше дифундирует из водной фазы в полимерно-мономерные частицы. Кроме того, Смит [2] наблюдал, что при избытке NaOH в водной части количество додецилмеркаптана уменьшается быстрее, что объясняется возникновением меркаптидов, обладающих более высокой растворимостью в водной фазе и легче дифундирующих в полимерно-мономерные частицы. Однако по мнению Фишера [3], избыток щелочи требует дополнительного введения регулятора.

В настоящей работе рассмотрено влияние pH среды на действие дизопропилксантогендисульфида в качестве регулятора молекулярного веса при эмульсионной полимеризации бутадиена и стирола.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Использовали бутадиен, содержащий 0,45% бутена-1, 0,33% бутена-2 и 0,22% бутана (по данным хроматографии).

Стирол очищали раствором NaOH и перегоняли в вакууме непосредственно перед полимеризацией (n_{D}^{20} 1,5461).

Активная часть гидроперекиси длизопропилбензола содержала 83,6% активной моногидроперекиси. Длизопропилксантогендисульфид перекристаллизовывали из изопропилового спирта; т. пл. 57,5. Лауриновая кислота, перегнанная в токе азота, имела следующие константы: т. пл. 43,5°, число омыления — 284, кислотное число — 277,6.

Канифоль очищали по методике, описанной в [4]. Кислотное число — 184,0, число омыления — 182,5, $\delta = 1,8$ (δ — величина экстинкции при длине волны 2410 Å, умноженная на 100 и деленная на навеску канифоли, в мг).

Чистый ронгалит получали кристаллизацией технического препарата из воды. Храли при -10° ; т. пл. 65,5°.

Сополимеризация. Сополимеризацию проводили в ампулах в атмосфере азота при $5 \pm 0,1^\circ$.

Реакционная смесь состояла из следующих компонентов (вес. ч.): дивинил — 70; стирол — 30; вода — 200; эмульгатор — 4; KCl — 0,5; 100%-ная гидроперекись длизопропилбензола — 0,1; ронгалит — 0,1; длизопропилксантогендисульфид — 0,1. Использовали также $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в комплексе трилона в мольном отношении 1:1,2.

Компоненты при полимеризации были дозированы в следующем порядке: раствор эмульгатора и хлористого калия, комплекс $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ раствор ронгалита, раствор длизопропилксантогендисульфида и гидроперекиси длизопропилбензола в стироле. Затем добавляли бутадиен и после 10-минутного термостатирования на водяной бане содержимое ампулы перемешивали вращением ампулы вокруг горизонтальной оси со скоростью 34 об./мин.

Полимеризацию проводили одновременно в 8—9 ампулах. Через определенные интервалы времени ампулы вскрывали, а их содержимое переносили в четырехкратное количество 96%-ного этанола, содержащего 0,2 г ингибитора полимеризации. Полимер промывали 40 мл 96%-ного этанола, сушили при 100° до постоянного веса и рассчитывали степень конверсии. В фильтрате полярографически определяли длизопропилксантогендисульфид [5]. Определение проводили на полярографе ЛП-60 (Чехословакия) в диапазоне от 0,1 до 0,55 в.

Для определения кажущейся константы передачи было использовано уравнение (1)

$$\ln \frac{[S_0]}{[S]} = C \ln \frac{[M_0]}{[M]} \quad (1)$$

где $[M_0]$, $[S_0]$ и $[M]$, $[S]$ — начальная и текущая концентрации мономера и регулятора, соответственно, C — кажущаяся константа передачи.

Зависимость поверхностного натяжения от концентрации лаурината калия при различных pH:

1 — 9,2; 2 — 9,8; 3 — 10,9 pH

Для вычисления мольного отношения $[M_0]/[M]$ использовали константы сополимеризации [6], равные для бутадиена — 1,38 и стирола — 0,64. Скорость полимеризации вычисляли из зависимости конверсия — время. Во всех опытах реакция следовала нулевому порядку по отношению к мономеру. Сополимеры получали в трех сериях опытов, различающихся условиями получения среды с различным pH: 1) pH 9,2. К нейтрализованному раствору (по фенолфталеину) лаурината калия добавляли 10% лауриновой кислоты $0,010 \text{ FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 2) pH 9,8. К нейтральному раствору лаурината калия добавляли 0,010 вес. ч. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 3) pH 10,9. К нейтральному раствору лаурината калия добавляли 10%-ный избыток KOH по отношению к количеству щелочи, соответствующей числу омыления, а также 0,015 вес. ч. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Результаты опытов по изучению влияния pH среды на расход регулятора приведены в табл. 1. Влияние pH среды и концентрации лаурината калия на поверхностное натяжение представлено на рис. 1.

Результаты и их обсуждение

Из рис. 1 видно, что поверхностное натяжение раствора лаурината калия значительно меньше в присутствии свободной лауриновой кислоты, чем в растворах с избытком щелочи.

Таблица 1
Расход регулятора в зависимости от pH среды

Опыт, №	Время, мин	Конверсия, вес. %	Оставшееся количество регулятора, вес. %	$-\ln \frac{[M]}{[M_0]}$	$-\ln \frac{[S]}{[S_0]}$
pH 9,2					
1	0	0	100	—	0,025
2	15	3,3	97,5	0,035	0,050
3	36	6,2	95,5	0,066	0,100
4	50	8,55	90,0	0,094	0,175
5	65	10,2	84,0	0,112	0,230
6	80	12,9	79,5	0,145	0,255
7	95	14,8	77,5	0,163	0,320
8	110	17,55	73,0	0,200	—
pH 9,8;					
1	0	0	100	—	—
2	15	3,33	97,0	0,035	0,03
3	30	9,55	93,8	0,053	0,06
4	45	7,74	89,5	0,085	0,11
5	85	14	79,0	0,157	0,23
6	100	15,70	76,0	0,177	0,275
7	115	16,65	74,0	0,189	0,300
8	130	21,05	67,5	0,245	0,395
pH 10,9;					
1	0	0	100	—	—
2	20	5,17	96,0	0,056	0,040
3	35	7,84	93,5	0,085	0,065
4	50	10,0	90,0	0,110	0,105
5	65	12,31	88,0	0,137	0,125
6	81	13,7	87,0	0,153	0,140
7	95	15,50	84,2	0,175	0,175
8	110	17,2	81,5	0,195	0,200
9	125	19,3	79,0	0,220	0,25

* Скорость полимеризации 8,5 % конверсии/час.

** Скорость полимеризации 9,0 % конверсии/час.

*** Скорость полимеризации 8,2% % конверсии/час.

Результаты расчета кажущихся констант передачи для лаурината калия и канифоли приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, кажущаяся константа передачи цепи зависит от скорости полимеризации [7], и поэтому для сравнения полученных результатов необходимо внести поправку, учитывающую различие в скоростях.

При изучении зависимости кажущейся константы передачи от скорости эмульсионной полимеризации для данной системы и использованных в

Таблица 2

Величины кажущихся констант передачи для лаурината калия и канифоли

pH водной фазы	Кажущаяся константа передачи, C	Скорость полимеризации, % конверсии/час	C_1 вычисленная константа	$C - C_1$	pH водной фазы	Кажущаяся константа передачи, C	Скорость полимеризации, % конверсии/час	C_1 вычисленная константа	$C - C_1$
Лауринат калия									
10,9	1,20	8,2	1,82	-0,62	11,3	1,65	6,0	3,0	-1,35
9,8	1,74	9,0	1,74	—	10,2	2,18	9,5	2,18	—
9,2	1,85	8,5	1,78	+0,07	9,8	2,45	10,0	2,1	0,35
Канифоль									

работе эмульгаторов было найдено соотношение между кажущейся константой передачи цепи и скоростью полимеризации: $C = 12,88 \cdot v^{-0,9}$. Из этого уравнения находили величину кажущейся константы передачи C_1 . При скорости полимеризации 8,2% конверсии/час кажущаяся константа передачи должна была бы составлять величину 1,82, однако результаты опытов дали значение 1,2. Причину обнаруженного расхождения ($C - C_1$) следует, вероятно, искать в степени нейтрализации лауриновой кислоты.

Из табл. 2 следует, что кажущаяся константа передачи цепи в эмульсионной системе, содержащей избыток щелочи, значительно меньше, что и подтверждает предположение Фишера [3].

Наоборот, в присутствии свободной жирной кислоты регулирующее действие дигизопропилксантогендисульфида оказывается больше. Вероятно присутствие недиссоциированных жирных кислот в большей степени снижает поверхностное натяжение на границе вода — мономер, что и подтверждает изменение поверхностного натяжения раствора мыла лауриновой кислоты в зависимости от степени нейтрализации. На основании полученных данных и ранее опубликованных результатов [7], где была найдена зависимость между величиной кажущейся константы передачи скорости полимеризации и природой эмульгатора, высказано предположение о механизме регулирования молекулярных весов при эмульсионной полимеризации.

Поскольку полимеризация осуществляется в каплях мономера, содержащих полимерные молекулы, то регулятор диффундирует в мономерные капли через водную среду.

При равной концентрации регулятора молекулярных весов в каплях мономера, количестве эмульгатора и степени перемешивания должна быть одинакова и диффузия регулятора молекулярных весов из капель мономера в полимерно-мономерные частицы, если коэффициент диффузии не изменяется со степенью конверсии. В таком случае должна соблюдаться прямая зависимость $-\ln [S] / [S_0]$ от $-\ln [M] / [M_0]$, что и подтверждают полученные данные. Изменение скорости полимеризации приводит к изменению кажущейся константы передачи, так как на определенное число полимеризующихся молекул мономера приходится иное число молекул регулятора, который реагирует уже в полимерно-мономерных частицах.

Таким образом, природа эмульгатора влияет в основном на диффузию регулятора из капли мономера в полимерно-мономерные частицы, что можно объяснить следующим образом. Увеличение длины гидрофобной части в жирной кислоте приводит к понижению критической концентрации эмульгатора и поэтому в дисперсной среде находится меньшее количество молекул эмульгатора. Молекулы эмульгатора могут сольватировать молекулы дигизопропилксантогендисульфида и тем самым обеспечить его диффузию через дисперсную среду. Поверхность полимерно-мономерной частицы окружена слоем адсорбированного мыла, образующего с молекулами воды гидратированную пленку, проницаемость которой определяется его природой. Молекулы мыла, содержащие большее количество атомов углерода, сильнее адсорбированы на поверхности полимерно-мономерной частицы и образуют достаточно плотный поверхностный гидратированный слой. Так, например, мыло на основе пальмитиновой кислоты будет образовывать более плотную гидратированную пленку на поверхности полимерной частицы, чем мыло на основе лауриновой кислоты и, следовательно, сопротивление диффузии для регулятора в первом случае будет больше, чем во втором. Если же на поверхности полимерно-мономерной частицы также находятся адсорбированные недиссоциированные молекулы жирной кислоты, которые не так сильно гидратированы, то они будут разбавлять гидратированную пленку на поверхности частиц, уменьшая ее сопротивление. Этим можно объяснить увеличение кажущейся константы передачи с понижением рН водной фазы. Следует считать, что при диффузии регулятора из капли мономера в полимерно-мономерные частицы могут ока-

зать влияние оба фактора, рассмотренные выше, но наиболее важным фактором является сопротивление поверхности гидратированной пленки, а не дисперсионной среды.

Выводы

1. Показано, что кажущаяся константа передачи цепи диизопропилкантогендиульфидом при сополимеризации бутадиена со стиролом существенно зависит от pH среды и природы эмульгатора.

2. Эффективность действия регулятора определяется диффузионными трудностями, возникающими при миграции регулятора из мономерной в мономерно-полимерную частицу, в которой протекает процесс полимеризации.

Научно-исследовательский институт
завода «Каучук»
Кралуны на Влтаве,
Чехословакия

Поступила в редакцию
3 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. W. V. Smith, J. Amer. Chem. Soc., 68, 2059, 1946.
2. W. V. Smith, J. Amer. Chem. Soc., 68, 2064, 1946.
3. С. Л. Фишер, А. М. Пермиров, И. И. Радченко, Каучук и резина, 1963, № 1, 9.
4. J. T. Hays, A. E. Drake, J. T. Pratt, Industr. and Engng Chem., 39, 1129, 1947.
5. B. Vaclavek, Диссертация, Прага, 1959.
6. R. D. Gilbert, H. L. Williams, J. Amer. Chem. Soc., 74, 4114, 1952.
7. E. Dvořák, F. Hrabák, J. Polymer Sci., C16, 1051, 1967.

REGULATING OF MOLECULAR WEIGHT AT EMULSION POLYMERIZATION

E. Dvořák

Summary

Emulsion polymerization of butadiene with styrene in presence of diisopropylsanthogenidisulfide (DIPKDS) as regulator of molecular weight has been studied. The effective chain transfer constant through DIPKDS considerably depends on pH and emulsifier nature. Presence of undissociated molecules of inert acids brings increase of chain transfer constant. Transfer does not occur in presence of alkali excess. Difference in efficiency of regulator action is due to diffusion hindrances at regulator migration from monomeric into monomeric-polymeric particle where polymerization occurs.
