

УДК 541.64:678.744:541.24

**ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ УГЛЕВОДОРОДНОЙ ЦЕПИ  
МЕРКАПТОСОЕДИНЕНИЙ НА МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС,  
МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ  
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И РАСХОД МЕРКАПТОСОЕДИНЕНИЙ  
В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

*A. B. Рябов, Л. А. Смирнова, В. М. Солдатов,  
Л. Н. Орлова*

Узкое молекулярно-весовое распределение (МВР) при заданном среднем молекулярном весе является одним из условий хорошей перерабатываемости литьевого полиметилметакрилата (ПММА).

Ранее нами было показано, что при введении оптимальных количеств различных меркаптосоединений в метилметакрилат (ММА), содержащий перекисный инициатор, можно получить образцы ПММА с близкими значениями средних молекулярных весов, но отличающиеся по МВР.

Известны данные, характеризующие расход меркаптосоединений в процессе эмульсионной полимеризации диеновых мономеров [1—4]. Однако в литературе отсутствуют сведения по расходу меркаптосоединений в процессе супспензионной полимеризации и о влиянии длины цепи указанных соединений на молекулярный вес и МВР акриловых полимеров. Поэтому представляло интерес изучить расход ряда меркаптосоединений при полимеризации MMA и одновременно определить средние значения молекулярных весов и МВР образцов ПММА.

#### Экспериментальная часть

MMA подвергали вакуум-разгонке, т. кип. 99,5°,  $d_{20}$  0,936 г/см<sup>3</sup>,  $n_D^{20}$  1,4316.

Инициатор — динитрил азоизомасляной кислоты. В качестве регуляторов молекулярного веса использовали меркаптоэфиры общей формулы RCOOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH, где R — алифатический радикал, содержащий от 2 до 15 атомов углерода, и n-лаурилмеркаптан. Содержание основного вещества в меркаптосоединениях — 99,5—100%.

Полимеризацию проводили в насыщенном растворе NaCl для уменьшения растворимости MMA в воде. Стабилизатором служил сополимер натриевой соли метакриловой кислоты и MMA в отношении 80 : 20 вес. % (0,2 вес. % к мономеру).

Супспензионную полимеризацию проводили в стеклянном трехгорловом реакторе, снаженном мешалкой и обратным холодильником, в токе азота при 80° и объемном соотношении дисперской фазы и дисперсионной среды 1 : 3. Концентрации инициатора и регулятора составляли соответственно  $3 \cdot 10^{-2}$  и  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л по отношению к мономеру. Полимер дважды осаждали диэтиловым эфиром из ацетона, сушили в вакууме при 50° до постоянного веса.

Содержание непрореагировавшего меркаптана на каждой стадии полимеризации определяли амперометрическим титрованием фильтрата, оставшегося после очистки полимера. Титрование проводили 0,02 н. раствором AgNO<sub>3</sub> в присутствии в качестве индикаторного вращающегося платинового электрода, а электродом сравнения служил меркур-иодидный электрод [5].

Молекулярный вес полимерных образцов определяли вискозиметрическим методом в бензole при 30° [6]. МВР оценивали по ранее описанной методике [7].

## Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены графики, характеризующие расход меркаптанов на разных стадиях конверсии. Из сопоставления кривых следует, что чем длиннее углеводородная цепь, тем меньше расход меркаптана при равных глубинах превращения MMA. Исчерпание меркаптоэтилкапроната, меркаптоэтилэнантата достигается практически при 50—60% превраще-

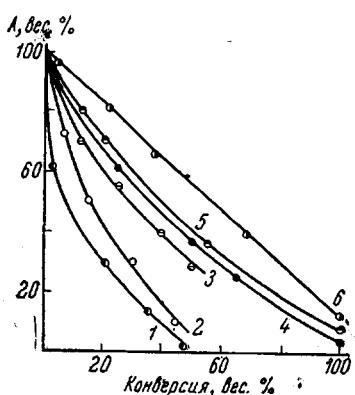


Рис. 1

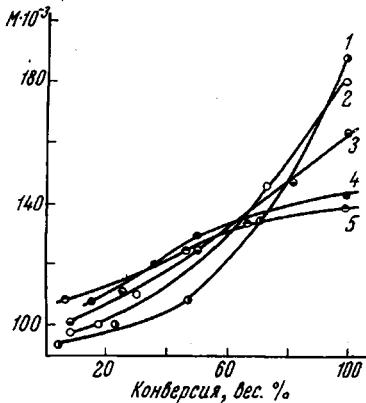


Рис. 2

Рис. 1. Расход различных меркаптосоединений в процессе полимеризации:  
 1 — меркаптоэтилкапроната, 2 — меркаптоэтилэнантата, 3 — n-лаурилмеркаптана, 4 — меркаптоэтилпальмитоната, 5 — меркаптоэтилмиристата, 6 — меркаптоэтилпальмитата. А — содержание непрореагированного меркаптана

Рис. 2. Изменение молекулярного веса ПММА в процессе полимеризации в присутствии различных меркаптосоединений:  
 1 — меркаптоэтилкапроната, 2 — меркаптоэтилэнантата, 3 — меркаптоэтилпальмитоната,  
 4 — меркаптоэтилмиристата, 5 — меркаптоэтилпальмитата

ния, в то время как меркаптоэтилпальмитонат, меркаптоэтилмиристат и меркаптоэтилпальмитат остаются в ПММА даже при полном завершении полимеризации.

Одновременно было выявлено изменение молекулярного веса ПММА в зависимости от глубины конверсии при воздействии меркаптосоединений.

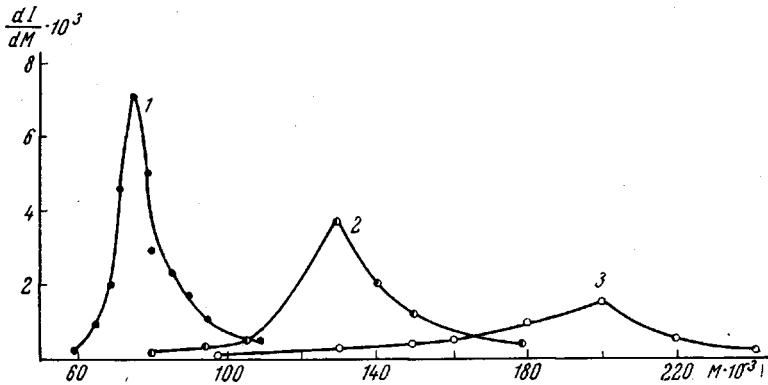


Рис. 3. Дифференциальные кривые МВР ПММА, полученного в присутствии меркаптоэтилкапроната при конверсии: 1 — 4, 2 — 48, 3 — 99,7%

На разных стадиях превращения (рис. 2) более эффективное снижение молекулярного веса вызывают меркаптаны с меньшей длиной цепи. При последующей полимеризации MMA наблюдается быстрое исчерпание меркаптоэфиров с малой длиной углеводородной цепи и как следствие — ре-

кое увеличение молекулярного веса. Регуляторы с большей длиной цепи (рис. 2, кривые 5, 6) обеспечивают изменение молекулярного веса в процессе полимеризации ММА лишь в небольших пределах. Таким образом,

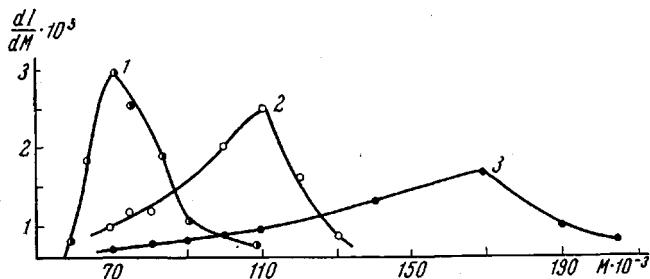


Рис. 4. Дифференциальные кривые МВР ПММА, полученного в присутствии меркаптоэтилэнантата на глубинах полимеризации: 1 — 7, 2 — 45, 3 — 99,5 %

изменение молекулярного веса ПММА в зависимости от глубины превращения и длины углеводородной цепи меркаптосоединений хорошо коррелируется с данными их расхода в процессе полимеризации.

На основании вышеизложенного можно предположить, что изменение расхода меркаптоэфиров и

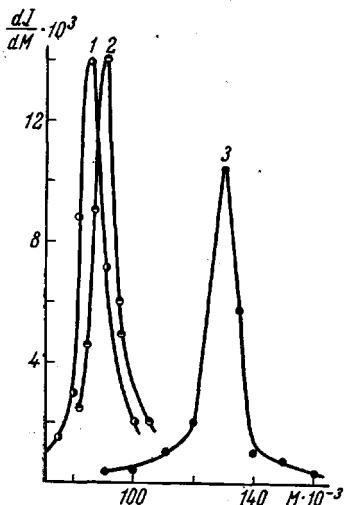


Рис. 5. Дифференциальные кривые МВР ПММА, полученного в присутствии меркаптоэтилмиристата при конверсии: 1 — 13, 2 — 68, 3 — 99,7 %

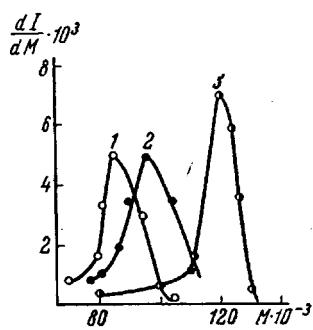


Рис. 6. Дифференциальные кривые МВР ПММА, полученного в присутствии меркаптоэтилпальмитата при конверсии: 1 — 5, 2 — 68, 3 — 99,7 %

изменение молекулярного веса зависят от скорости диффузии меркаптосоединений, отличающихся длиной углеводородной цепи, а следовательно, от вероятности их столкновения с растущими макрорадикалами.

На рис. 3—6 приведены кривые МВР образцов ПММА, выделенных на определенных стадиях конверсии в присутствии различных меркаптосоединений. Приведенные характеристики МВР образцов ПММА, полученных в присутствии каждого из регуляторов, хорошо согласуются с данными, приведенными на рис. 1, 2.

В присутствии всех изученных меркаптосоединений на ранних стадиях полимеризации для ПММА характерно довольно узкое МВР с максимумом кривых, отвечающим близким значениям молекулярного веса ПММА. МВР образцов ПММА, полученных при воздействии меркаптоединений с короткими углеводородными цепями при больших глубинах полимеризации, отличается наличием фракций с широким интервалом молекулярных

весов, смещенных в область высоких значений. Для образцов ПММА, полученных в присутствии меркаптоэфиров с относительно большой длиной цепи (рис. 5, 6) при тех же конверсиях, характерно довольно узкое МВР с незначительным смещением в область высоких значений молекулярных весов.

На рис. 7 приведены кривые МВР ПММА, полученного при использовании в качестве регулятора *n*-лаурилмеркаптана, которые аналогичны данным, представленным на рис. 1.

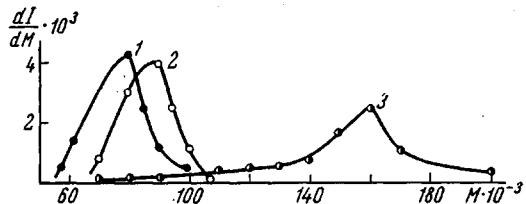


Рис. 7. Дифференциальные кривые МВР ПММА, полученного в присутствии *n*-лаурилмеркаптана при конверсии: 1 — 11, 2 — 50, 3 — 99,7%

Таким образом, исходя из совокупности результатов, характеризующих расход различных меркаптоэфиров в процессе полимеризации и изменение среднего молекулярного веса и МВР, можно заключить, что использование меркаптоэфиров с достаточно большой длиной углеводородной цепи позволяет получить полимер с узким МВР.

#### Выводы

1. Изучен расход меркаптоэфиров, отличающихся длиной углеводородной цепи, в процессе суспензионной полимеризации метилметакрилата. 2. Показано, что молекулярный вес и молекулярно-весовое распределение (МВР) на различных глубинах полимеризации зависят от размеров молекул регулятора. 3. При использовании меркаптоэфиров с достаточно большой длиной углеводородной цепи (меркаптоэтилмиристата, меркаптоэтилпальмитата) получается полиметилметакрилат с узким МВР.

Научно-исследовательский  
институт химии при Горьковском  
государственном университете  
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию  
22 X 1969

#### ЛИТЕРАТУРА

1. W. A. Schulze, W. W. Crouch, Industr. and Engng Chem., 40, 151, 1948.
2. J. W. Farland, R. Parizer, J. Appl. Polymer Sci., 7, 675, 1962.
3. K. L. Frank, P. W. Smith, F. E. Woodward, J. Polymer Sci., 3, 39, 1948.
4. Л. Г. Мепломян, Р. В. Багдасарян, Арм. химич. ж., 19, 262, 1966.
5. J. M. Kolthoff, W. E. Harris, Industr. and Engng Chem., 18, 161, 1946.
6. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова и др., Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров, изд-во «Химия», 1964.
7. И. М. Кошелева, М. Н. Кусаков, Высокомолек. соед., 8, 656, 1966.

#### THE EFFECT OF THE LENGTH OF THE HYDROCARBON CHAIN IN MERCAPTOCOMPOUNDS ON THE MOLECULAR WEIGHT, MOLECULAR-WEIGHT DISTRIBUTION OF POLYMETHYLMETHACRYLATE AFTER POLYMERIZATION AND THE CONSUMPTION OF THESE MERCAPTOCOMPOUNDS DURING POLYMERIZATION

A. V. Ryabov, L. A. Smirnova, V. M. Soldatov, L. N. Orlova

#### Summary

The rate of consumption of mercaptoesters with varies length of hydrocarbon chain has been correlated with molecular weight and molecular-weight distribution of polymethylmethacrylate. Possibility of preparation of the samples with narrow MWD has been shown