

УДК 541.(64+24):547.269.1

РЕГУЛИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОГО СОСТАВА  
ПОЛИХЛОРОПРЕНА КОМБИНИРОВАННЫМ РЕГУЛЯТОРОМ  
(ТРЕТ.ДОДЕЦИЛМЕРКАПТАН + СЕРА)

*P. B. Багдасарян, P. A. Мкртчян*

Изучена кинетика расхода трет.додецилмеркаптана (ТДМ) при эмульсионной полимеризации хлоропрена в присутствии различных количеств серы. Показано, что по всему ходу полимеризации хлоропрена относительные скорости расхода ТДМ с увеличением концентрации второго регулятора — серы возрастают. С повышением степени конверсии и уменьшением концентрации серы увеличиваются молекулярный вес и полидисперсность полимера. Приведен молекулярный механизм регулирования МВР и средний молекулярный вес полихлоропрена при применении комбинированного регулятора.

Имеются литературные данные о регулировании МВР полихлоропрена меркальтанами [1], однако совершенно отсутствуют сведения о регулировании МВР полихлоропрена комбинированным регулятором (меркаптан + сера).

Цель настоящей работы — установление основных закономерностей рационального выбора дозировок меркаптана и серы и их влияния на МВР полимера по ходу эмульсионной полимеризации хлоропрена вплоть до 95—98 %-ной конверсии.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Применили заводской хлоропрен, который повторно ректифицировали;  $d_{20}^{20}$  0,9583 г/см<sup>3</sup>;  $n_D^{20}$  1,4580; т. кип. 59,4°. Чистоту проверяли хроматографически.

В качестве инициатора применяли персульфат калия марки х.ч., который перекристаллизовывали, регулятор — трет.додецилмеркаптан (ТДМ) (0,4%) в комбинации с серой; концентрация последней от 0 до 1,0% от веса мономера. Регуляторы вводили в хлоропрен в начале процесса. Эмульгатором служил алкилсульфонат натрия со средним составом  $C_{15}H_{31}SO_3Na$  (Е-30) с канифольным мылом. Дисперсионная среда — вода (дистиллят). Эмульсионную полимеризацию хлоропрена проводили при 33° в атмосфере воздуха.

Кривые МВР снимали методом нефелометрического титрования растворов полимера в бензоле метанолом [2].

$\bar{M}_w$  определяли светорассеянием на визуальной нефелометрической установке.  $\bar{M}_v$  определяли на вискозиметре Оствальда со средним градиентом скорости 1560 сек. в бензоле при 20°. Молекулярный вес рассчитывали по формуле:  $[\eta] = 1,3 \cdot 10^{-4} \bar{M}^{0,72}$  [3].  $\bar{M}_n$  находили расчетным путем из кривых МВР [4]. Расход меркаптана по ходу эмульсионной полимеризации хлоропрена определяли методом амперометрического титрования [5].

Из таблицы видно, что для получения растворимого полихлоропрена (по всем этапам полимеризации до 95—98 %-ной конверсии) при постоянной начальной концентрации ТДМ (0,4% от веса мономера) необходимо иметь начальную концентрацию серы не менее 0,6% (так же от веса хлоропрена). Ниже этой концентрации после 70—75 %-ной конверсии образуется нерастворимый полимер. С увеличением концентрации серы от

0 до 0,6% содержание растворимой фракции увеличивается от 53 до 100% (при 95–96%-ной конверсии). С повышением содержания серы от 0,6 до 1,0% уменьшается средний молекулярный вес полихлоропрена и одновременно увеличивается расход меркаптана.

Из таблицы видно, что по всему ходу полимеризации хлоропрена относительные скорости расхода ТДМ с увеличением содержания серы увеличиваются. Из данных таблицы также следует, что до исчезновения капель мономера на одну макромолекулу полимера расходуется в среднем одна молекула ТДМ, а после исчезновения капель это число быстро растет

Полимеризация хлоропрена в присутствии 0,4 вес. % ТМД и различных количеств серы

Сера, вес. %	Конверсия, %	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$	Расход ТДМ, % от исходного количества	$\frac{N_{\text{ТДМ}}^*}{N_n}$	Константа Хаггинаса
0	10	183	2,62	1	0,35	0,59
	35	216	2,78	1,5	0,36	0,61
	60	264	2,94	7	0,61	0,83
	72	—	—	9	—	—
	95	—	—	36	—	—
	20	204	2,70	1,75	0,34	0,60
	45	227	2,80	5,25	0,52	0,65
	62	257	2,92	12	1,02	0,72
	78	309	3,15	23	1,80	0,85
0,3	96	—	—	—	—	—
	17	190	2,55	2	0,45	0,60
	48	231	2,68	8	0,76	0,65
	68	263	2,75	19	1,40	0,70
	79	275	2,90	28	1,92	0,84
0,4	97	—	—	—	—	—
	18	185	2,36	3	0,60	0,42
	48	212	2,40	13	1,14	0,43
	67	237	2,47	24	1,68	0,45
	82	262	2,58	36	2,23	0,52
0,6	95	270	2,75	56	3,14	0,61
	21	169	2,10	5,5	0,87	0,32
	42	170	2,17	15	1,26	0,34
	68	198	2,20	31	1,80	0,36
	83	213	2,23	47	2,39	0,40
0,8	97	258	2,30	76	3,98	0,46
	22	159	1,95	9	1,29	0,32
	42	169	1,98	18	1,43	0,33
	65	173	2,03	33	1,47	0,34
	81	188	2,05	51	2,32	0,36
1	98	239	2,10	85	4,12	0,40
	—	—	—	—	—	—

\*  $N_{\text{ТДМ}}$  — число молей израсходованного меркаптана,  $N_n$  — среднестатистическое число молей полученного полимера.

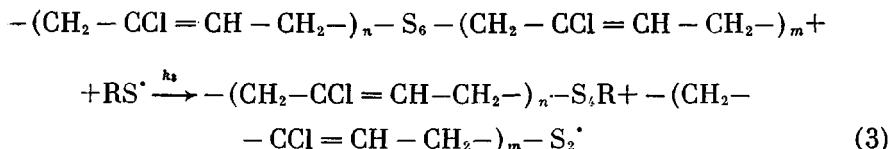
до трех-четырех. Это свидетельствует о том, что на глубоких стадиях полимеризации с одной макромолекулой полимера соединяется значительно больше групп RS, чем при простой передаче цепи. Можно полагать, что в период миграции мономера, меркаптана и серы из мономерной фазы (капли) в адсорбционный слой (в зону реакции) протекают следующие реакции:



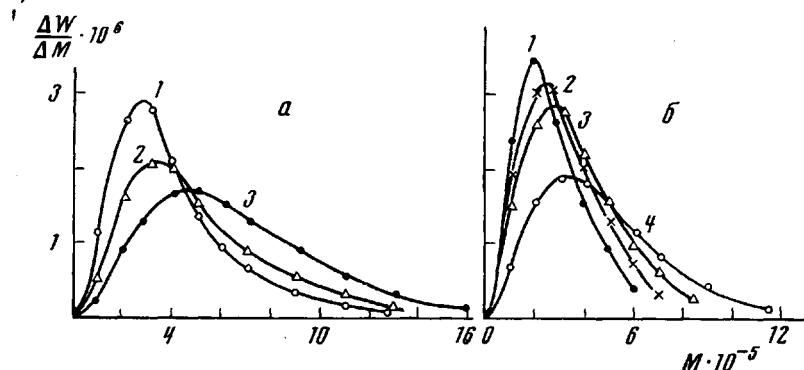
После исчезновения капель мономера весь непрореагировавший мономер, меркаптан и сера находятся в полимерно-мономерных частицах. Сле-

довательно, как рост, так и передача цепи, протекающие в адсорбционном слое частицы, будут уже лимитироваться скоростью миграции мономера, меркаптана и серы из полимерно-мономерных частиц в зону реакции, что будет сильно замедлено из-за сил набухания (контракционного или энтропийного характера) и внутричастичной вязкости. На этом этапе полимеризации на поверхности частиц реакции (1) и (2) будут продолжаться со значительно меньшей скоростью.

Внутри же частиц начинается реакция меркаптана с молекулами полимера по месту полисульфидных связей по реакции (3)



При полимеризации хлоропрена в присутствии только серы [6, 7] полученный полимер имеет характер сополимера хлоропрена с серой:  $-(\text{CH}_2-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_2)_n-\text{S}_m-(\text{CH}_2-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_2)_n-$  ( $n=80-100$ ;  $m=2-6$ ).



Зависимость МВР полихлорпрена при эмульсионной полимеризации  
в присутствии 0,4 вес. % ТДМ и 0,6 (а) и 1 вес. % серы (б)

Конверсия, %: а: 1 — 18, 2 — 67, 3 — 95; б: 1 — 22, 2 — 42, 3 — 65, 4 — 98

Полисульфиды, входящие в состав полимерной цепи, легко вступают в реакции передачи цепи через меркаптановый радикал  $\text{RS}^{\cdot}$ , разрывая полисульфидные связи, приводя к образованию новых макрорадикалов по реакции (3).

Именно этой реакцией можно объяснить увеличение расхода меркаптана при росте концентрации серы, которое приводит к улучшению растворимости и уменьшению среднего молекулярного веса полихлорпрена (таблица).

Увеличение расхода меркаптана можно объяснить также его реакцией с двойными связями полихлорпрена по цепному механизму [8].

Из кривых МВР (рисунок) видно, что с повышением степени конверсии и уменьшением содержания серы вполне закономерно увеличиваются молекулярный вес и полидисперсность полимера. При конверсии выше 65% появляется высокомолекулярный «хвост». Как видно из рисунка, а, кривые МВР полихлорпрена очень отличаются в зависимости от конверсии; образующиеся полимеры, судя по величинам константы Хаггинаса (таблица), имеют высокую разветвленность.

Из рисунка, б видно, что при большем содержании серы кривые МВР полихлорпрена до 65%-ной конверсии (кривые 1–3) практически не различаются. При 98%-ной конверсии (кривая 4) увеличивается полидисперсность и средний молекулярный вес доходит до 502 000. В этом

случае величина константы Хаггинса изменяется от 0,32 при конверсии 22% до 0,41 при 98%-ной конверсии (таблица), что соответствует случаю малоразветвленных макромолекул [9].

Следовательно, соответствующим подбором состава и концентрации вводимых в эмульсионную систему смесей меркаптана и серы в значительных пределах можно регулировать как средний молекулярный вес так и МВР полихлоропрена на всех этапах полимеризации вплоть до 98%-ной конверсии.

ВНИИПолимер

Поступила в редакцию  
2 VIII 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. M. Morton, J. Piirma, J. Polymer Sci., 19, 563, 1956; Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Р. А. Карапетян, Арм. химич. ж., 19, 733, 1966.
2. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Изв. АН АрмССР, хим. науки, 18, 333, 1965.
3. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, А. В. Геворкян, Изв. АН АрмССР, хим. науки, 17, 483, 1964.
4. Сб. Фракционирование полимеров, под ред. М. Кантова, «Мир», 1972.
5. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Ж. В. Бунатянц, Арм. химич. ж., 19, 402, 1966.
6. W. Mosher, J. Peterson, J. Amer. Chem. Soc., 71, 1426, 1949.
7. А. Л. Клебанский, Н. Я. Цукерман, Л. П. Фомина, J. Polymer Sci., 30, 363, 1958.
8. G. E. Mayer, W. E. Gibbs, F. T. Naoles, Rubber World, 136, 529, 695, 1957.
9. M. L. Huggins, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2716, 1942.