

УДК 541.64:542.952

ВТОРИЧНЫЕ РЕАКЦИИ И РАЗВЕТВЛЕННОСТЬ ЭМУЛЬСИОННОГО ПОЛИХЛОРОПРЕНА

*A. B. Геворкян, С. С. Авагян, Е. С. Егиян,
Л. X. Симонян, Л. Г. Мелконян*

В настоящей работе представлены результаты исследования разветвленности и молекулярной неоднородности эмульсионных образцов полихлоропрена в зависимости от природы и концентрации, а также способа введения стабилизаторов (фенольного типа) в полимеризационную систему для детального выяснения зоны протекания вторичных реакций, а следовательно, и возможности их предотвращения в процессе формирования полимерных молекул. Показано, что вторичные реакции, протекающие при высоких степенях превращения мономера, не влияют на унимодальность ММР, а лишь расширяют спектр ММР в его высокомолекулярной области. Выделение полимера из водной дисперсии при повышенных температурах сопровождается частично окислительной деструкцией полимерных цепей и появлением второго пика в низкомолекулярной части спектра ММР. Результаты количественной оценки степени разветвленности свидетельствуют о том, что вторичные реакции развиваются во всех зонах протекания эмульсионной полимеризации, но с разной степенью интенсивности; именно поэтому локально повышенная концентрация стабилизаторов в объеме полимерно-мономерных частиц практически еще не обеспечивает полного подавления вторичных реакций.

Известно, что в гетерогенных полимеризационных системах наряду с основными реакциями формирования полимерных молекул протекают вторичные процессы (разветвление, спшивание, реакции взаимодействия регулятора, инициатора и других компонентов многофазной эмульсионной системы с макромолекулой), отличительной особенностью которых является участие в них уже образовавшихся цепей полимеров [1–4]. При малых степенях превращения мономера вторичные реакции практически отсутствуют, в то время как при глубоких стадиях превращения вторичные реакции, протекающие преимущественно в объеме полимерно-мономерных частиц, существенно влияют на молекулярные свойства образовавшихся макромолекул, приводя в конечном итоге к глубоким изменениям физико-механических свойств полимеров в блочном состоянии. Вероятность подобных реакций особенно резко возрастает при полимеризации диенов, что связано с наличием звеньев 1,2- или 3,4-присоединения в макроцепи [5]. Реакции этого типа, приводящие к образованию разветвленных фракций микрогелей (и гелей), нежелательны с практической точки зрения. Эти реакции, как и обычное разветвление, приводят к увеличению полидисперсности, которое проявляется появлением высокомолекулярного «хвоста» ММР [6].

В настоящей работе представлены результаты исследования разветвленности и молекулярной неоднородности эмульсионных образцов полихлоропрена (ПХП) в зависимости от природы и концентрации, а также способа введения стабилизаторов (фенольного типа) в полимеризационную систему для детального выяснения зоны протекания вторичных реак-

ций, а следовательно, и возможности их предотвращения в процессе формирования полимерных молекул.

Полимеры получали методом эмульсионной полимеризации при 40° и высоких степенях превращения мономера φ (85, 98%). Инициатором служил персульфат калия, регулятором — додецилмеркаптан, эмульгатором — C₁₅H₃₁SO₂Na в смеси с канифолью. Часть стабилизаторов 2,4,6-три-тетр.бутилфенола (П-23) и (или) 2,2-метилен-бис-(4-метил-6-тетр.бутилфенола (2246) подавали в начале процесса полимеризации. Полимер осаждали из водной дисперсии этиловым спиртом, содержащим необходимое количество стабилизатора [7]. Образцы ПХП сушили при 50°/100 тор.

Для получения надежных количественных данных о степени разветвленности полимерных молекул, строго говоря, необходимо исключить влияние эффекта полидисперсности на гидродинамические свойства макромолекул (см., например, [8]). Поэтому полученные вышеуказанным способом полимеры были расфракционированы на 12—15 узких фракций двукратным дробным осаждением из 1%-ного раствора полимера в бензоле метанолом. Относительную монодисперсность выделенных фракций проверяли на фотоэлектрическом турбидиметре ФЭТ [9]. \bar{M}_w фракции определяли на основании измерений интенсивности светорассеяния растворов полимеров в ССl₄ на круговой нефелометрической установке при неполяризованном монохроматическом пучке света с длиной волны λ₀ = 5460 Å [10]. Инкремент показателя преломления и оптическая постоянная для данной системы полимер — растворитель оказались равными: dn/dc = 0,104 и H = 0,8 · 10⁻⁷.

В качестве растворителя использовали криоскопический бензол; осадитель — метанол (ч.д.а.) предварительно обезвоживали перегонкой над окисью кальция в атмосфере азота. Во избежание коагуляции полимера в смеси растворителей, использовали растворы с концентрацией c_i = 2—4 мг/100 мл. Растворы полимеров, растворитель и осадитель очищали от механических примесей на стеклянном фильтре Шотта № 3 и 4. Измерения зависимости оптической плотности D₂ от объемной доли осадителя γ проводили при 25°; исследование мутности полимеров — в диапазоне волн падающего света 4000—6000 Å. Все необходимые поправки вводили согласно работам [11, 12].

Степень разветвленности молекул ПХП оценивали на основе соотношения [13]

$$g^{\eta_l} = \frac{[\eta]_g}{[\eta]_l} = \frac{(\bar{R}^2)_g^{\eta_l}}{(\bar{R}^2)_l^{\eta_l}}, \quad (1)$$

где индексы g и l относятся к разветвленным и линейным полимерам равной степени полимеризации соответственно. Характеристическую вязкость растворов фракций ПХП определяли на модифицированном вискозиметре типа Уббелоде в θ-растворителе (бензол : метанол = 4,7 : 1) при 20° [14] и времени истечения растворителя 140 сек.

На рис. 1 приведены кривые светорассеяния (одна ветвь зиммовской экстраполяции (H_c/I_0)_{c=0} от $\sin^2 \theta/2$) растворов фракций ПХП в тетрахлорметане. Кривые турбидиметрического титрования растворов некоторых исходных образцов ПХП в бинарной смеси бензол — метанол показаны на рис. 2. Значения \bar{M}_w и $[\eta]_g$ ряда фракций изученных образцов ПХП в зависимости от природы, концентрации и способа подачи применяемых стабилизаторов в полимеризационную систему представлены в таблице.

Как можно видеть из рис. 3, где представлены экспериментальные данные по ММР исследованных образцов ПХП, характер ММР при высоких степенях превращения мономера остается неизменно унимодальным, имеется только некоторое расширение спектра ММР в высокомолекулярной области. При этом максимум ММР в случае стабилизатора П-23 несколько смещен также в низкомолекулярную область, что указывает на сравнительно малую эффективность последнего по сравнению со стабилизатором,

молекулы которого содержат два бензольных кольца (2246). Именно поэтому проявление синергического эффекта в подавлении вторичных реакций, на наш взгляд, можно было ожидать при преобладающем содержании 2246 в бинарной смеси стабилизаторов в полимеризационной системе.

В ряде случаев при промышленном синтезе эмульсионного ПХП прибегают к выделению полученного полимера из водной дисперсии при повышенных температурах ($100\text{--}130^\circ$), что в технологическом отношении несколько упрощает или исключает некоторые промежуточные процессы

Молекулярные характеристики фракций ПХ в θ -растворителе

Опыт, №	Стабилизатор	Фракция, №	$M_w \cdot 10^{-5}$	$[\eta]_0^H$	$[\eta]_0^{\text{эксп}}$	K'	g^n	m	n
1	П-23	V	3,58	0,78	0,65	0,59	0,837	5,15	339
		VI	3,45	0,76	0,62	0,33	0,816	6,20	288
		VII	3,08	0,72	0,59	0,43	0,823	5,85	273
		VIII	2,28	0,62	0,54	0,60	0,885	3,05	361
		IX	1,31	0,46	0,46	0,83	1,0	0	0
2	П-23	I	12,7	1,5	1,18	0,61	0,79	8,4	806
		III	7,81	1,17	0,95	0,94	0,816	6,2	658
		VI	4,94	0,93	0,80	0,75	0,864	3,5	698
		VIII	3,98	0,83	0,72	0,87	0,876	3,1	625
		XI	1,63	0,50	0,50	0,80	1,0	0	—
3	2246	I	8,24	1,19	0,98	0,63	0,82	6,4	674
		III	6,32	1,06	0,88	1,0	0,83	5,0	649
		IV	4,67	0,88	0,76	0,50	0,864	3,5	659
		VI	3,18	0,74	0,66	0,45	0,90	2,4	619
		X	1,65	0,51	0,51	0,40	1,0	0	—
4	2246:П-23=2:1	I	9,68	1,26	1,04	0,73	0,824	6,0	841
		II	7,58	1,15	0,955	0,47	0,83	5,2	751
		V	4,91	0,93	0,81	0,47	0,87	3,2	750
		VII	3,43	0,76	0,69	0,40	0,91	2,6	625
		IX	2,65	0,67	0,64	0,36	0,96	1,0	—
		XI	2,10	0,60	0,60	0,42	1,0	0	—
5	2246:П-23=2:1 (ПХП выделен на горячих вальцах)	II	15,5	1,66	1,21	0,49	0,73	14	989
		IV	11,3	1,41	1,1	0,37	0,78	9	672
		V	8,26	1,2	0,96	0,42	0,80	7	622
		VIII	4,42	0,92	0,78	0,36	0,85	4	555
		IX	2,24	0,64	0,57	0,60	0,9	2,4	439
		XI	1,8	0,55	0,52	0,56	0,95	1	—

П р и м е ч а н и е. Опыт 1 — стабилизатор введен в конце полимеризации; конверсия 85%, опыты 2—5 — в начале полимеризации, конверсия 98%.

при выделении каучука. Представляло несомненный практический интерес выяснение влияния температуры выделения ПХП на его молекулярные характеристики, так как в данном случае вторичные реакции (межцепной обмен, поперечное связывание) будут протекать значительно интенсивнее. Полученные результаты свидетельствуют о том, что образцы ПХП, полученные на горячих вальцах, имеют высокую молекулярную массу и широкое ММР ($Q=M_w/M_n=4$); в низкомолекулярной же области спектра ММР появляется второй максимум. Появление этого максимума, очевидно, обусловлено окислительной деструкцией полимерных цепей при повышенных температурах. При этом процесс окислительной деструкции цепей ПХП приводит (см. далее) к образованию более компактных (разветвленных) макромолекул.

Рассмотрим теперь количественные данные по разветвленности молекул ПХП. Укажем, что при вычислении числа узлов ветвлений мы исходили из трифункциональной модели разветвления, которая для молекул полидиенов наиболее вероятна, если исходить из микроструктуры цепи [15]. Рассчитанные указанным выше способом значения числа узлов

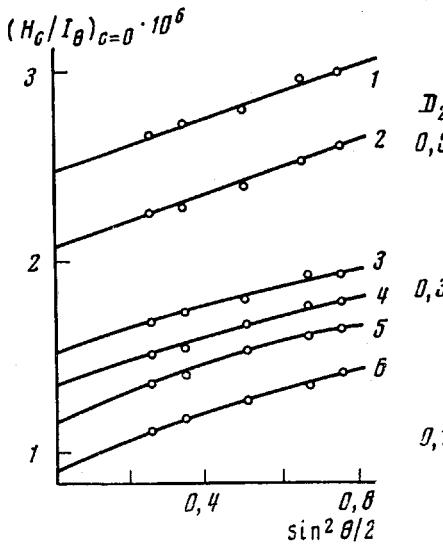


Рис. 1

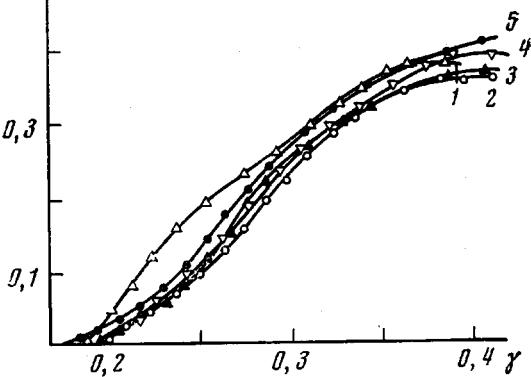


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $(H_c/I_\theta)_{c=0}$ от $\sin^2 \theta/2$ для растворов фракций различных образцов ПХП в CCl_4 ; 1 – VIII (стабилизатор П-23 введен вначале), 2 – IV (подача стабилизатора П-23 только в конце, $\psi=85\%$), 3 – III (стабилизатор 2246, введен вначале), 4 – VI ($0,4\% 2246+0,2\% P-23$, введен вначале), 5 – V (ПХП «горячего выделения», 2246 : П-23 = 2 : 1), 6 – I (П-23, введен вначале)

Рис. 2. Кривые турбидиметрического титрования растворов исходных образцов эмульсионного полихлоропрена ($c_0=2$ мг/100 мл) в зависимости от условий стабилизации: 1 — выделение ПХП на горячих вальцах (2246 : П-23 = 2 : 1), 2 — то же, осаждение полимера из водной дисперсии этиловым спиртом, 3 — стабилизатор П-23 введен в конце, $\psi=85\%$, 4 — стабилизатор 2246 введен вначале, 5 — стабилизатор П-23 введен вначале

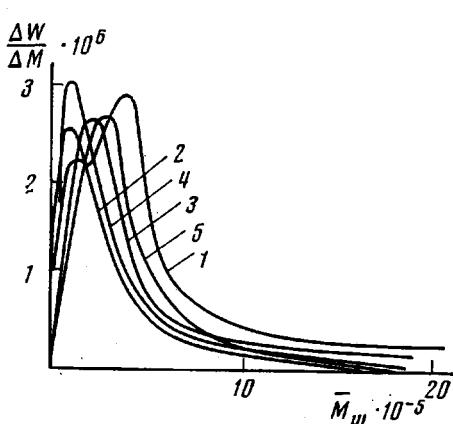


Рис. 3

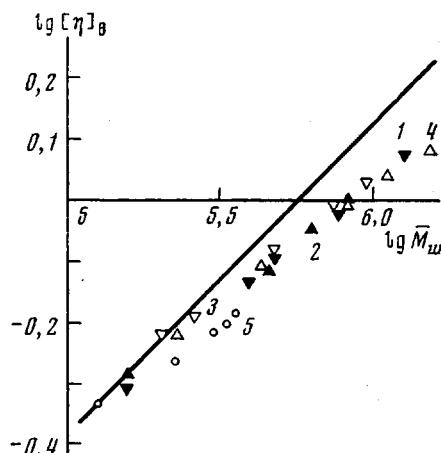


Рис. 4

Рис. 3. MMP исходных образцов эмульсионного ПХП в зависимости от условий стабилизации (обозначения см. рис. 2)

Рис. 4. Зависимость $lg [\eta]_\theta$ от $lg \bar{M}_w$ для фракций эмульсионных образцов ПХП в растворителе (бензол : метанол = 4 : 1, 21°), синтезированных введением антиоксидантов в мономерную фазу при $\psi=98\%$:

1 — 0,6% П-23, 2 — 0,6% 2246, 3 — 0,4% 2246 + 0,2% П-23, 4 — 0,4% 2246 + 0,2% П-23 (ПХП выделен на горячих вальцах), 5 — 1,0% 2246 при выделении ПХП из латекса ($\psi=85\%$); сплошная линия соответствует фракциям линейного образца ПХП при $\psi=45\%$

ветвлений g^n на макромолекулу из соотношения [13]

$$g^n = \left[\left(1 + \frac{m}{7} \right)^{\frac{1}{2}} + \frac{4m}{9\pi} \right]^{-\frac{1}{4}} \quad (2)$$

для фракций исследованных нами образцов ПХП приведены в таблице, в которой дано также число мономерных единиц n , входящих в одну ветвь, рассчитанных по формуле

$$n = \frac{\bar{M}_w}{M_0(1+2m)}, \quad (3)$$

где M_0 — молекулярная масса мономерного звена.

В таблице указаны также значения параметра межцепных взаимодействий в растворах полимеров K' . Согласно некоторым литературным данным (см., например, [16]), параметр K' с увеличением разветвленности несколько возрастает, однако представления о физическом значении K' весьма противоречивы [17, 18], и поэтому попытки извлечь информацию о разветвленности из значений K' , что нередко делается в литературе, недостаточно убедительны. Действительно, как видно из полученных данных, картина изменений K' не всегда согласуется со значительной степенью разветвленности изученных нами образцов ПХП, что еще раз свидетельствует о несостоятельности качественных выводов о параметре K' .

На рис. 4 приведена зависимость характеристической вязкости $[\eta]_e$ от \bar{M}_w для разветвленных образцов ПХП в θ -растворителе (в двойном логарифмическом масштабе). Для линейного ПХП данные заимствованы из работы [14]. Наличие в макромолекуле разветвлений приводит к значительному изменению конформаций полимерных клубков в растворе, т. е. уменьшению размеров макромолекул, что графически выражается отклонением экспериментальных точек на кривой $\lg [\eta]_e = f(\lg \bar{M}_w)$ от линейности [8]. Обработка экспериментальных данных позволяет написать соотношение для разветвленных образцов ПХП в θ -растворителе

$$[\eta]_e = K_e M^a, \quad (4)$$

где значения параметров K_e и a соответственно равны $4,2 \cdot 10^{-3}$ и 0,40. Следует подчеркнуть, что теория для очень сильно разветвленных полимеров в θ -точке дает значение показателя в уравнении Марка — Куна — Хаувинка $a=0,25$ [8].

Как было показано выше, выделение полимеров из водной дисперсии при повышенных температурах приводит к резкому росту молекулярной неоднородности полимерных цепей. Повышение интенсивности протекания вторичных реакций (имеется в виду окислительная деструкция цепей), в данном случае мало поддающееся подавлению, одновременно сопровождается значительным ростом числа узлов ветвлений (таблица, рис. 4) на макромолекуле. При этом для полимеромологического ряда данного образца ПХП было установлено соотношение типа Марка — Куна — Хаувинка, практически совпадающее с соотношением для образцов ПХП, полученных в условиях подачи стабилизатора только в конце реакции [19]. Из совокупности рассмотренных выше экспериментальных данных следует, что вторичные реакции в процессе эмульсионной полимеризации протекают практически во всех зонах с разной степенью интенсивности (см. также [20]). Именно поэтому локально повышенная концентрация стабилизаторов в объеме полимерно-мономерной частицы (если исходить из тех соображений, что последние исключительно селективно растворяются в объеме полимерно-мономерных частиц) практически еще не обеспечивает полного подавления вторичных реакций. Тем не менее сочетанием

двух стабилизаторов можно добиться оптимального комплекса молекулярных свойств полимера (средняя длина макромолекул, разветвленность, длина боковых ветвей и ММР).

Ереванский государственный
университет

Поступила в редакцию
3 V 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Г. Мелконян, Арм. химич. ж., 19, 333, 1966; 21, 187, 1968.
2. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1965.
3. Л. М. Пырков, С. Я. Френкель, Успехи химии, 32, 305, 1963.
4. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, «Наука», 1965.
5. M. Morton, Ann. N. Y. Acad. Sci., 57, 380, 1953.
6. В. А. Гречановский, Успехи химии, 38, 2194, 1969.
7. Л. Г. Мелконян, С. С. Авагян, С. Ш. Яврян, Арм. химич. ж., 27, 454, 1974.
8. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
9. Л. Х. Симонян, А. В. Геворкян, Е. С. Егиян, С. С. Авагян, Ж. прикл. химии, 49, 101, 1976.
10. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Оптика и спектроскопия, 7, 808, 1959.
11. В. И. Кленин, Г. Г. Угланова, Высокомолек. соед., A11, 2273, 1969.
12. В. И. Кленин, С. Ю. Щеголев, Высокомолек. соед., A13, 1919, 1971.
13. B. Zimm, R. Kibb, J. Polymer Sci., 37, 19, 1959.
14. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, А. В. Геворкян, Докл. АН АрмССР, 41, 34, 1965.
15. J. Maillard, W. Mochel, J. Polymer Sci., 13, 251, 1954.
16. L. H. Cragg, I. A. Manson, J. Polymer Sci., 9, 265, 1952.
17. D. Pollock, I. Elias, W. Dewitt, J. Polymer Sci., 15, 335, 1955.
18. L. H. Cragg, R. H. Sones, J. Polymer Sci., 9, 585, 1952.
19. А. В. Геворкян, Е. С. Егиян, Л. Г. Мелконян, Высокомолек. соед., Б9, 674, 1967.
20. С. С. Авагян, Л. Г. Мелконян, А. В. Геворкян, Уч. зап. ЕГУ, 1975, вып. 1, 77.