

Определение концентрации меркаптана по ходу эмульсионной полимеризации хлоропрена методом амперометрического титрования

Л. Г. Мелкоян, Р. В. Багдасарян и Ж. В. Бунятыанц

Разработан амперометрический метод определения концентрации меркаптана в полихлоропреновых латексах, полученных с применением в качестве регуляторов меркаптанов. Максимальная погрешность измерения в пределах от 0,0006 до 0,0234 моля меркаптана на литр латекса не превышает 6% относительных.

Разработанная методика амперометрического титрования с применением «ви-стекс»-растворителя в качестве точного и быстрого метода определения концентрации меркаптана по ходу эмульсионной полимеризации хлоропрена рекомендуется для внедрения в лабораторную практику.

Установлено, что по ходу эмульсионной полимеризации хлоропрена смесь меркаптанов C_7-S_{11} расходуеться равномерно, почти с постоянной скоростью. В тех же условиях ведения процесса третичный додецилмеркаптан (ТДМ) расходуеться медленнее и неравномерно.

Изучение закономерностей подбора соответствующих регуляторов при окислительно-восстановительном инициировании процесса полимеризации хлоропрена, а также закономерностей регулирования среднего молекулярного веса и степени полидисперсности полученного полимера имеет важное практическое значение.

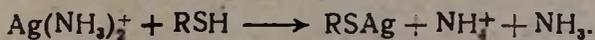
Известно [1], что такой регулятор, как меркаптан, выполняет двойную функцию: является восстановительным инициатором и агентом передачи цепи. Известно также, что модифицирующая и ингибирующая способности меркаптанов зависят от их молекулярного веса и структуры, а также от ряда других факторов.

Несмотря на многочисленные работы [1, 2] по изучению влияния меркаптанов на процессы инициирования и регулирования, в настоящее время нет более или менее подходящей теории о механизме элементарных процессов, одновременно протекающих при эмульсионной полимеризации диенов с применением меркаптанов.

Учитывая вышеизложенное и необходимость изучения механизма регулирования молекулярного веса и степени полидисперсности наиритов П и КР, мы задались целью разработать метод определения концентрации меркаптана по ходу эмульсионной полимеризации хлоропрена. Наш выбор остановился на амперометрическом методе.

Методы амперометрического титрования с применением ртутно-капельного, вращающегося и макающего электродов в достаточной степени разработаны для ряда органических веществ [4].

Известно [2], что при титровании меркаптанов раствором AgNO_3 большие количества хлоридов и малые количества бромидов не влияют на точность измерения, если титрование ведется в аммонийной среде. При этом серебро реагирует с меркаптаном по уравнению



В качестве эталонного электрода рекомендуется использовать йодидный электрод, более отрицательный (на 0,23 в), чем каломельный.

Однако, для полихлоропреновых латексов как обычные методы [2], так и метод экстракционного извлечения меркаптана с последующим амперометрированием экстракта [3] не привели к удовлетворительным результатам. Данные ряда опытов показали, что при экстракции меркаптанов (метанолом, этанолом, ацетоном и другими растворителями) из полихлоропреновых латексов примерно 30% заданного контрольного количества меркаптана не извлекается из латекса и уносится липким полимером хлоропрена.

С целью устранения ошибок, вызванных потерей меркаптана при его экстракции, нами был выбран такой гидрофобно-гидрофильный растворитель („вистекс“-растворитель), в котором растворяются все компоненты полихлоропренового латекса. Таким растворителем оказалась смесь толуола и ацетона с объемным соотношением 3:4, которая обеспечила полное растворение полихлоропренового латекса, регулируемого меркаптаном. При амперометрическом титровании этого прозрачного раствора поверхность микроэлектрода не покрывается пленкой из полимера и не снижается чувствительность индикаторного электрода.

Экспериментальная часть

Амперометрическое титрование проводилось на установке, схематически изображенной на рисунке 1. Индикаторным электродом служил вращающийся микроэлектрод, состоящий из платиновой проволоки длиной 15 мм, диаметром 0,4 мм, впаянной в толстостенную стеклянную трубку, эталонным электродом был йодидный электрод. Электролитный раствор эталонного электрода готовился растворением 4,2 г йодистого калия и 1,3 г йодистой ртути в 100 мл насыщенного раствора хлористого калия [2].

Измерение диффузионного тока проводилось при помощи зеркального гальванометра (точностью $2 \cdot 10^{-9}$ А/мм). Скорость вращения платинового (индикаторного) электрода поддерживалась постоянной в пределах 500 об/мин.

Проверка всей амперометрической установки на спиртовых растворах меркаптанов привела к хорошо воспроизводимым результатам. Было проверено также влияние компонентов полимеризационной сис-

темы (хлоропрен, СТЭК — натриевые соли сульфированной газойлевой фракции нефти, канифоль, персульфат калия и следы HCl) на точность амперометрического определения концентрации меркаптана. С этой целью водные и спиртовые растворы отдельных компонентов и их смесей титровались раствором азотнокислого серебра. Измерения показали, что ни один из вышеуказанных компонентов полимеризационной системы не мешает определению концентрации меркаптана.

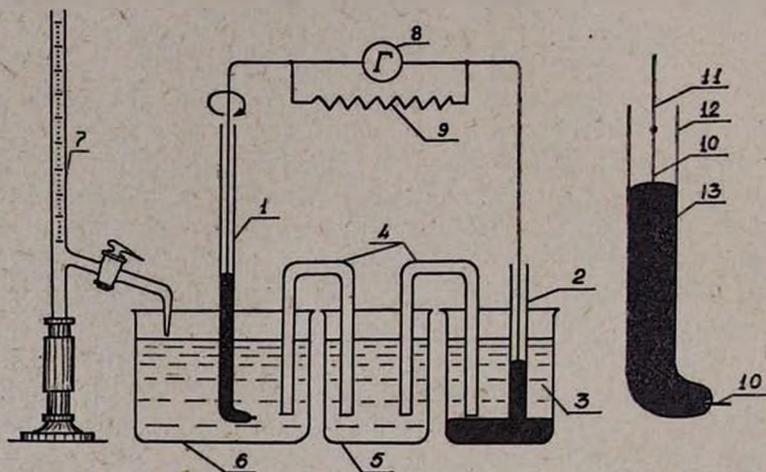


Рис. 1. Схема установки амперометрического титрования меркаптанов. 1. Вращающийся платиновый микроэлектрод. 2. Стеклообразная трубка с платиновым контактом. 3. Ртутно-йодидный электрод сравнения. 4. Агар-агаровый мостик. 5. Стаканчик с насыщенным раствором KNO_3 . 6. Сосуд для титрования меркаптана. 7. Микробюретка. 8, 9. Зеркальный гальванометр с шунтом. 10. Платиновая проволока. 11. Медная проволока. 12. Стеклообразная трубка. 13. Ртуть.

Для проверки воспроизводимости и точности определения концентрации меркаптана при использовании смеси толуол-ацетон с объемным соотношением 3:4 были составлены растворы меркаптана в упомянутом „вистекс“-растворителе и определены их концентрации амперометрическим титрованием следующим образом: к 100 мл „вистекс“-растворителя добавляли точно взвешенное количество спиртового раствора меркаптана известной концентрации, затем вводили 1 мл водного раствора, содержащего 16 г NH_4NO_3 в 100 мл 24%-ного NH_4OH , полученный раствор предварительно перемешивали и оттитровывали амперометрически. Титрование проводили также в присутствии стабилизатора (параизобутилпирокатехина), в количестве 4 г на литр растворителя. Данные титрования приведены в таблице 1.

Полимеризация хлоропрена проводилась по рецепту, разработанному лабораторией № 3 ВНИИПолимера. В качестве инициатора был применен персульфат калия, а в качестве регулятора — меркаптаны: третичный додецилмеркаптан и смесь меркаптанов C_7-C_{11} .

Таблица 1

Задано меркаптана в г/л	Найдено в г/л	Ошибка в %/о	
		абсолютная	относительная
1,12	1,158	0,038	3,42
	-1,185	0,065	5,82
2,92	2,81	-0,11	-3,76
	3,085	0,165	5,65
	-5,86	0,00	0,00
5,86	5,83	-0,03	-0,51
	5,91	0,05	0,89
11,7	11,8	0,10	0,8
	11,5	-0,20	-1,7

ПА-6836.

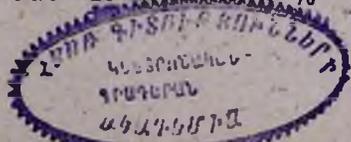
Эмульгатором служили канифоль и СТЭК (натриевые соли сульфированной газойлевой фракции нефти), температура полимеризации 40°C. Пробы латексов брались при разных степенях конверсии, начиная от 0 до 95%, примерно через каждые 15% конверсии. Каждый раз при помощи микропипетки брался 1 мл латекса и по каплям вводился в 140 мл растворителя (ацетон — толуол, 4:3). Система интенсивно перемешивалась до получения прозрачного раствора. Затем в раствор добавлялся 1 мл водного раствора, содержащего 16 г NH_4NO_3 в 100 мл 24%-ого NH_4OH . Полученный раствор титровался 0,005 н. спиртовым раствором азотнокислого серебра. Продолжительность одного измерения 15 минут.

Иногда на кривых титрования появлялось несколько небольших побочных изгибов. Для устранения этих побочных изгибов в „вистекс“-растворитель вводился параизобутилпирокатехин в количестве 4 г на литр растворителя. По-видимому, параизобутилпирокатехин, связываясь с $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, предотвращает взаимодействие меркаптана с последним и образование сложных комплексов или водородных связей, которые могут быть разрушены только при введении в титруемую систему достаточного количества AgNO_3 .

В случае применения неперекисного инициатора — динитрила азоизомаляной кислоты $(\text{CN}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{N}=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CN})$ на кривых титрования побочные изгибы не появляются.

Результаты амперометрических измерений для трех серий опытов приведены на рисунках 2, 3, 4.

На основании данных титрования нами рассчитан расход меркаптанов по ходу эмульсионной полимеризации хлоропрена (рис. 5). Из кривых рисунка 5 видно, что при применении персульфатного инициатора в начальных стадиях процесса полимеризации (до 50% конверсии) третичный додецилмеркаптан (ТДМ) почти не расходуется (кривая 1). Основной этап расхода ТДМ начинается после 50%-ной



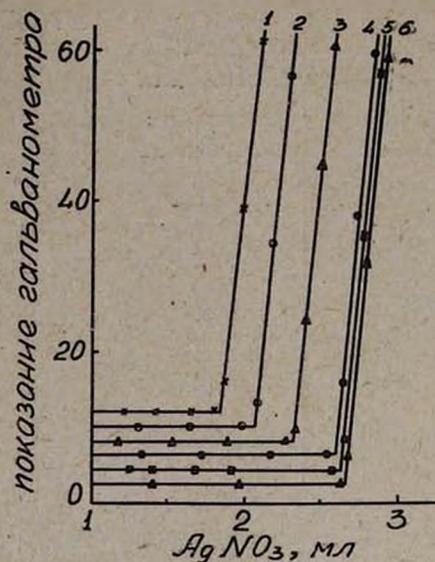


Рис. 2. Кривые амперометрического титрования ТДМ по ходу эмульсионной полимеризации хлоропрена (инициатор-персульфат калия). 1. % конверсии — 95; 2. % конверсии — 80; 3. % конверсии — 70; 4. % конверсии — 45; 5. % конверсии — 25; 6. % конверсии — 0.

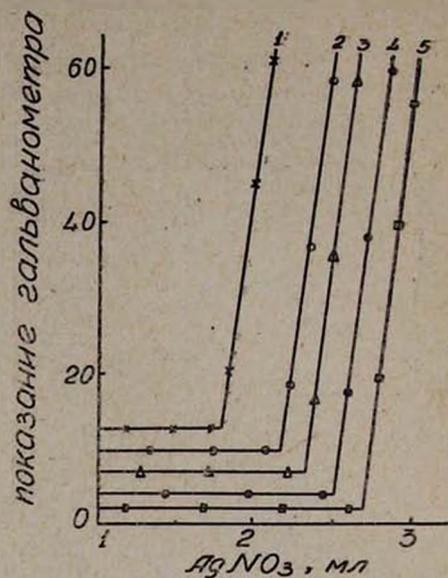


Рис. 3. Кривые амперометрического титрования ТДМ по ходу эмульсионной полимеризации хлоропрена (инициатор-динитрил азонизомасляной кислоты). 1. % конверсии — 95%; 2. % конверсии — 80; 3. % конверсии — 60; 4. % конверсии — 35; 5. % конверсии — 0.

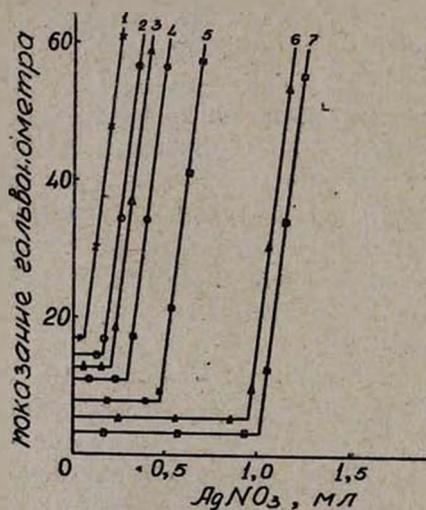


Рис. 4. Кривые амперометрического титрования смеси меркаптанов C_7-H_{11} по ходу эмульсионной полимеризации хлоропрена (инициатор — персульфат калия). 1. % конверсии — 98%; 2. % конверсии — 85%; 3. % конверсии — 80; 4. % конверсии — 72; 5. % конверсии — 62; 6. % конверсии — 20; 7. % конверсии — 0.

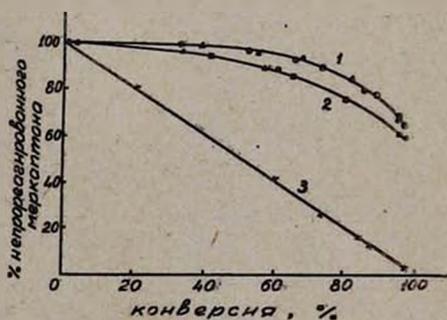


Рис. 5. Расход меркаптана при получении наирита П. 1. Регулятор — ТДМ, инициатор — персульфат калия; 2. Регулятор — ТДМ, инициатор — динитрил азонизомасляной кислоты; 3. Регулятор — смесь C_7-C_{11} , инициатор — персульфат калия.

конверсии, когда начинается исчезновение капель мономера, и плохо растворимый в воде ТДМ переходит в полимерно-мономерные частички. При применении инициатора неперекисного характера (динитрила азоизомасляной кислоты) ТДМ расходуется более равномерно. Скорость расхода несколько увеличивается после $\sim 40\%$ конверсии (кривая 2). Интересно, что конечный расход ТДМ одинаков как при перекисном, так и неперекисном инициаторах. Смесь меркаптанов C_7-C_{11} расходуется почти с постоянной скоростью (кривая 3).

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов
(ВНИИПолимер)

Поступило 24 VIII 1964

**ՔԼՈՐԱՊՐԵՆԻ ԷՍՈՒԼՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԸՆԹԱՑՔՈՒՄ
ՄԵՐԿԱՊՏԱՆԻ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻԱՅԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ
ԱՄՊԵՐԱԶԱՓԱԿԱՆ ՏԻՏՐՄԱՆ ՄԵՐՈՒՈՒՄ**

Լ. Գ. Մելիֆոնյան, Ռ. Վ. Բաղդասարյան և Ժ. Վ. Բունյաթյան

Ա մ փ ո փ ու մ

Մշակված է պոլիքլորապրենիլին լատեքսի մեջ մերկապտանների քանակական որոշման ճշգրիտ եղանակ՝ ամպերաչափական տիտրման միջոցով: Մեր ընտրած հիդրոֆիլ-հիդրոֆոբ լուծիչի մեջ (տոլուոլի և ացետոնի խառնուրդ՝ 3 : 4 հարաբերությամբ) լուծվում են բազմակոմպոնենտ լատեքսի բոլոր բաղադրիչները, հետագայում չխանգարելով տիտրմանը: Այս դեպքում որոշման ճշտությունը խիստ բարձրանում է, վերանում է մերկապտանը լատեքսից ալկոհոլով էքստրակտելու ժամանակ տեղի ունեցող զգալի կորուստների հնարավորությունը:

Չափման առավելագույն սխալը մերկապտանի 0,0006 մոլ/լ պարունակության դեպքում չի գերազանցում հարաբերական 6%-ից: Մշակված եղանակը, որպես ճշգրիտ և արագ եղանակ, կարելի է կիրառել քլորապրենիլ էմուլսիոն պոլիմերացման ընթացքում (Պ և ԿՐ տիպի նախրիտների ստացում) մերկապտանի (կարգավորիչի) ծախսը որոշելու համար:

Պարզված է, որ քլորապրենի էմուլսիոն պոլիմերացման ժամանակ C_7-C_{11} մերկապտանների խառնուրդը ծախսվում է հաստատուն արագությամբ, իսկ երրորդալին դոզեցիլմերկապտանն անհամաչափ և խիստ դանդաղ է ծախսվում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. С. Уитби, Синтетический каучук, Госхимиздат, 1957 г., стр. 238.
2. I. M. Kolthoff, W. E. Harris, Eng. Chem., Anal. Ed., 18, 161 (1946).
3. I. M. Kolthoff, W. E. Harris, J. Pol. Sci., 2, № 1, 41, 49 (1947).
4. Т. А. Крюкова, С. И. Синякова, В. А. Арефьева, Полярнографический анализ, Госхимиздат, 1959 г., стр. 505; Ю. С. Ляликов, Физико-химические методы анализа, 1961 г., стр. 455, 493; Губен-Вейль, Методы органической химии, т. 2, методы анализа, Госхимиздат, Москва, 1963 г., стр. 588.