

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.64+678.763.2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПЕРЕНОСА ЦЕПИ
МЕРКАПТАНАМИ ПРИ ЭМУЛЬСИОННОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРОПРЕНА

Р. В. БАГДАСАРЯН и Л. Г. МЕЛКОНЯН

Исследовано влияние молекулярного веса первичных (от C_3 до C_{11}) и третичных (C_9 и C_{12}) меркаптанов на коэффициент переноса цепи при эмульсионной полимеризации хлоропрена, инициируемой персульфатом калия в атмосфере воздуха, при 40° . Установлено, что по мере увеличения числа углеродных атомов в молекуле *n*-меркаптана константа переноса цепи ($\bar{C}$) от 2,86 при C_3 уменьшается до 0,37 при C_{12} . Для третичных меркаптанов C_9 и C_{12} константа переноса цепи значительно (~ 4 раза) меньше по сравнению с соответствующими *n*-меркаптанами.

Из трех изомеров третичного додецилмеркаптана (2-метилундецилтиол-2, 3-метилундецилтиол-3 и 3-этилдецилтиол-3) быстрее расходуется меркаптан с более короткой основной углеродной цепью.

В ряду исследованных *n*-меркаптанов наилучшим регулирующим агентом является децилмеркаптан, у которого $\bar{C}=1$; поэтому он может быть рекомендован для применения при синтезе наирита П.

Установлено, что с увеличением молекулярного веса *n*-меркаптана вполне закономерно уменьшается его ускоряющая способность; получено соотношение, выражающее эту зависимость.

Известно [1], что некоторые сернистые соединения, например, меркаптаны, тиокислоты, сера, полисульфиды и др., добавленные в незначительных количествах в полимеризационные системы, благоприятствуют образованию линейных макромолекул и позволяют регулировать молекулярно-весовой состав полимера, от которого зависят основные его рабочие свойства. Отсутствие подобных соединений — регуляторов в полимеризационной системе — приводит к образованию нерастворимых, трудно обрабатываемых продуктов.

Процесс регулирования молекулярно-веса полимера полимеров меркаптанами объясняется механизмом передачи цепи [2]. Подтверждение такого взгляда на механизм действия меркаптанов было дано Смитом [3], согласно которому в гомогенной системе скорости расхода регулятора и мономера подчиняются определенной закономерности, выражающейся соотношением:

$$\frac{d \lg R}{d \lg m} = \frac{K_1}{K_2} = \bar{C}, \quad (1)$$

где R и m — количества непрореагировавших регулятора и мономера. Отношение констант скоростей переноса и роста цепей $\frac{K_2}{K_1}$ Майо [2] назвал константой переноса и обозначил ее символом $\bar{C}$.

При проведении полимеризации в негомогенной системе, например, в эмульсии, можно было бы ожидать наличия более сложного соотношения, чем это дается уравнением (1). Однако, в случае, когда скорости миграции мономера и регулятора в зону реакции соизмеримы и достаточно велики для того, чтобы система находилась в равновесии, отношение $\frac{R}{m}$ будет одинаково как в реакционных

центрах, так и в эмульгированных каплях, как это наблюдается в случае эмульсионной полимеризации, и константа переноса цепи может быть рассчитана по той же формуле (1).

С целью правильного выбора меркаптана для регулирования молекулярно-весового состава полимера нами определялись константы переноса цепи ($\bar{C}$) для ряда нормальных и третичных меркаптанов при эмульсионной полимеризации хлоропрена.

Расчеты $\bar{C}$ проводились по данным скоростей выхода полимера и расхода меркаптана по ходу полимеризации хлоропрена.

Экспериментальная часть и обсуждение

Полимеризация хлоропрена проводилась в трехлитровой колбе при 40°, в атмосфере воздуха. Инициатором служил персульфат калия (0,6% от мономерной фазы). В качестве регуляторов применялись нормальные меркаптаны от C_3 до C_{12} и третичные C_9 , C_{12} . Меркаптаны вносились в мономерную фазу в эквимолекулярных количествах (0,02 г-экв/1000 г хлоропрена). Эмульгатором служил СТЭК (натриевые соли сульфированной газойлевой фракции нефти). Концентрация непрореагировавшего меркаптана (R) определялась амперометрическим титрованием [4], а концентрация непрореагировавшего мономера (m) — из данных выхода полимера (измеренных по сухому остатку): значения $\bar{C}$ определялись графически, по наклону кривых зависимости $\lg \%$ непрореагировавшего меркаптана ($\lg R$) от $2 - \lg \%$ непрореагировавшего хлоропрена ($2 - \lg m$) (рис. 1).

Исходные вещества: применялся заводской хлоропрен, имевший следующие физико-химические показатели: $d_{20}^{20}=0,9583$; $n_D^{20}=1,4583$; $t_k=-59,4^\circ\text{C}$. Чистота хлоропрена проверялась хроматографически [5], содержание примесей (только высококипящие компоненты) составляло не больше 0,3%. Надсернистый калий марки „х.ч.“ предварительно перекристаллизовывался. Дисперсионная среда: вода-дистиллят.

Из рисунка 1 видно, что при эмульсионной полимеризации хлоропрена по мере увеличения числа углеродных атомов в молекуле n -меркаптана вполне закономерно уменьшается константа переноса

цепи от 2,86 при C_3 до 0,37 при C_{12} . Для третичных меркаптанов C_9 и C_{12} константа переноса цепи значительно (~ 4 раза) ниже, по сравнению с соответствующими n -меркаптанами.

Первичные меркаптаны ниже C_9 более чем на 80% от заданного в систему количества расходуются до момента исчезновения мономерной фазы ($\sim 60\%$ конверсии), а n -меркаптаны выше C_{11} в основном расходуются после исчезновения мономерной фазы. Видимо, с повышением молекулярного веса меркаптана, т. е. с уменьшением его полярности, уменьшается растворимость и реакционная способность низкомолекулярных меркаптанов, намного больше в слое эмульгатора и намного ниже в объеме полимерно-мономерных частиц, а у относительно высокомолекулярных меркаптанов, наоборот. Очевидно, что в слое эмульгатора n -меркаптаны и их смеси со средним молекулярным весом 170 ± 20 , у которых $\bar{C}$ близко к единице, по всему ходу полимеризации сохраняют почти постоянную реакционную способность в элементарном акте передачи цепи. Опыты

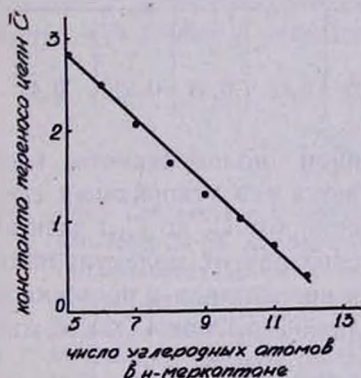


Рис. 2. Зависимость константы переноса цепи ($\bar{C}$) от числа углеродных атомов в n -меркаптane.

показали, что такие меркаптаны расходуются, в основном, на реакции переноса цепи. На вторичные реакции они расходуются намного меньше, чем n -меркаптаны с молекулярным весом выше 190 и третичные—выше 130. И действительно, из рисунка 2 видно, что в ряду исследованных n -меркаптанов наилучшим регулирующим агентом является децилмеркаптан, у которого $\bar{C}=1$. Этот результат полностью согласуется с данными, приведенными в предыдущей работе [6].

Исследовалось также влияние длины основной цепи третичного додецил-

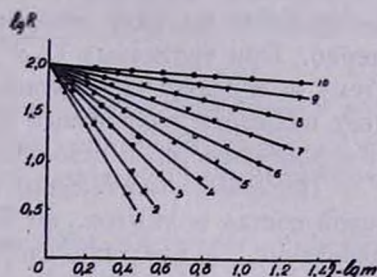


Рис. 1. Зависимость $\lg \%$ непрореагировавшего меркаптана ($\lg R$) от $2 - \lg \%$ непрореагировавшего хлоропрена ($2 - \lg m$). 1—изоамил-; 2—гексил-; 3—гептил-; 4—октил-; 5—нонил-; 6—смесь C_7-C_{11} со средним мол. весом 170; 7—ундецил-; 8—додецил-; 9—метилоктилтиол-2; 10—2-метилундецилтиол-2.

сохраняют почти постоянную реакционную способность в элементарном акте передачи цепи. Опыты показали, что такие меркаптаны расходуются, в основном, на реакции переноса цепи. На вторичные реакции они расходуются намного меньше, чем n -меркаптаны с молекулярным весом выше 190 и третичные—выше 130. И действительно, из рисунка 2 видно, что в ряду исследованных n -меркаптанов наилучшим регулирующим агентом является децилмеркаптан, у которого $\bar{C}=1$. Этот результат полностью согласуется с данными, приведенными в предыдущей работе [6].

Исследовалось также влияние длины основной цепи третичного додецил-

Из данных измерений следует, что для регулирования молекулярно-вещного состава полихлоропрена целесообразно использовать *n*-меркаптаны от C_3 до C_{12} . Расход последних, по сравнению с соответствующим третичным, в 2—4 раза меньше. Заданный в систему *n*-меркаптан по ходу полимеризации расходуется полностью и равномерно. При третичных C_9 и C_{12} примерно 40—50% заданного в систему количества меркаптана остается непрореагировавшим, что придает полимеру неприятный запах и в дальнейшем влияет на технологические свойства и стабильность продукта.

Поскольку меркаптаны не только регулируют молекулярно-вещовой состав полимера, но и являются ускорителями процесса полимеризации [7], представлялось интересным также выяснить зависимость ускоряющей способности нормального меркаптана от его молекулярного веса. Для этого по данным измерений строились кривые „выход полимера—время“ для каждого *n*-меркаптана (от C_3 до C_{12}) и на основании этих кривых были рассчитаны среднеквадратичные скорости полимеризации (V) для всего процесса (от 0 до 98% конверсии мономера). Результаты измерений приведены в таблице 1.

Таблица 1

	n-Меркаптаны (0,02 г-экв/1000 г хлоропрена $K_2S_2O_8$ (0,42% по водной фазе))								Без меркаптана
	C_3	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}	C_{11}	C_{12}	
V г полимера/100 мл водной фазы в мин.	1,03	0,94	0,88	0,81	0,72	0,65	0,58	0,52	0,45

Из данных видно, что с увеличением молекулярного веса *n*-меркаптана вполне закономерно уменьшается его ускоряющая способность. Для исследованных *n*-меркаптанов (от C_3 до C_{12}) зависимость среднеквадратичной скорости полимеризации от молекулярного веса (при эквимолекулярных концентрациях меркаптанов и постоянной концентрации $K_2S_2O_8=0,42\%$ на 100 мл водной фазы при 40°C) можно выразить соотношением:

$$V = V_0 + 0,072 (13 - n),$$

где V_0 — среднеквадратичная скорость полимеризации при отсутствии в эмульсионной системе меркаптана, n — число углеродных атомов в молекуле *n*-меркаптана.

ՔԼՈՐԱԳՐԵՆԻ ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ ՄԵՐԿԱՊՏԱՆՆԵՐՈՎ
ՇՂԹԱՅԻ ՓՈԽԱՆՑՄԱՆ ԳՈՐԾԱԿԻՑՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄ

Ռ. Վ. ԲԱՂԴԱՍԱՐՏԱՆ և Լ. Գ. ՄԵԼՔՈՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է 40° -ում կալիումի պերսուլֆատի հարուցմամբ քլորապրենի էմուլսիոն պոլիմերացման ժամանակ, առաջնային (C_5 -ից մինչև C_{12}) և երրորդային (C_9 և C_{12}) մերկապատանների մոլեկուլային կշիռների ազդեցությունը շղթայի փոխանցման գործակցի վրա:

Ցույց է տրված, որ առաջնային մերկապատանի մոլեկուլում ածխածնի ատոմների թվի ավելանալը բերում է շղթայի փոխանցման գործակցի ($\bar{C}$) օրինաչափ փոքրացման 2,86-ից (C_5 -ի դեպքում) մինչև 0,37 (C_{12} -ի դեպքում): Երրորդային C_9 և C_{12} մերկապատանների դեպքում շղթայի տեղափոխման գործակցիցը համապատասխան առաջնային մերկապատանների հետ համեմատած բավականաչափ (~ 1 անգամ) փոքր է:

Երրորդային դոդեցիլմերկապատանի երեք իզոմերներից (2-մեթիլունդեցիլթիոլ-2, 3-մեթիլունդեցիլթիոլ-3 և 3-էթիլդեցիլթիոլ-3) համեմատաբար արագ ծախսվում է այն մերկապատանը, որն ունի ավելի կարճ հիմնական ածխածնային շղթա: Առաջնային մերկապատաններից լավագույն կարգավորող ազենտը հանդիսանում է դեցիլմերկապատանը ($\bar{C}=1$), որը պրոցեսի ընթացքում ծախսվում է հավասարաչափ, հիմնականում շղթայի փոխանցման ռեակցիայի վրա, պահպանելով պոլիմերի ստանդարտություն: Այդ իսկ պատճառով այն կարելի է օգտագործել նախիրտ Ս-ի սինթեզի ժամանակ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Уитби, Синтетический каучук, Госхимиздат, Ленинград, 1957 г., стр. 221—241; 580—589; А. Л. Клебанский, Р. М. Сорокина, Труды третьей конференции по высокомолекулярным соединениям, Москва, 1947 г., стр. 10; N. L. Seton, Chem. Eng. News, 21, 1613 (1943); Kramer, Ind. Eng. Chem., 34, 243 (1942); Frylling, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 16, 1 (1944).
2. I. M. Kolthoff, J. Am. Chem. Soc., 67, 1672 (1945); 69, 441 (1947); W. I. Dale, I. K. Miller, J. Pol. Sci., 5, 669 (1950); J. Flory, J. Am. Chem. Soc., 59, 241 (1937); I. W. McFarland, R. Pariser, J. App. Pol. Sci., 7, 675 (1963); F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., 65, 2324 (1943).
3. W. V. Smith, J. Am. Chem. Soc., 68, 2059 (1946).
4. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Ж. В. Бунатянц, Арм. хим. ж., 19, 402 (1966).
5. Л. Г. Мелконян, К. А. Кургиян, И. Б. Хачванкян, Научно-технический сборник ГНТК Совета Министров АрмССР, серия химия и хим. технология № 3, стр. 11 (1962).
6. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Р. А. Карапетян, Арм. хим. ж. 19, 733 (1966).
7. A. L. Kramet, Rybber Age, 75, 217 (1954); W. E. Mochel, I. H. Peterson, J. Am. Chem. Soc., 71, 1426 (1949).