

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПЕРЕНОСА ЦЕПИ УНДЕКАНТИОЛОМ-1 ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРОПРЕНА

Р. В. БАГДАСАРЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
полимерных продуктов, Ереван

Поступило 4 IX 1973

Исследованы коэффициенты переноса цепи ундекантиолом-1 при разных температурах эмульсионной полимеризации хлоропрена.

Установлено, что с понижением температуры от 55 до 10° расход ундекантиола-1 (как регулятора молекулярных цепей) по конверсиям увеличивается примерно в 1,5 раза. По мере повышения температуры константа переноса цепи уменьшается от 1,06 при 10° до 0,55 при 55°. Варьируя температуру эмульсионной полимеризации хлоропрена, можно достигнуть значения константы переноса цепи, близкого к единице, тем самым способствуя хорошему регулированию МВС.

Рис. 5, библиограф. ссылки 7.

При эмульсионной полимеризации диенов меркаптаны, тиокислоты, полисульфиды и др. сернистые соединения обычно применяются для регулирования молекулярно-вещного состава (МВС) полимера [1], от которого зависят основные его физико-механические и эксплуатационные свойства. Отсутствие регуляторов приводит к образованию нерастворимых, трудно обрабатываемых продуктов.

Процесс регулирования МВС полимеров меркаптанами объясняется механизмом передачи цепи [2]. Согласно Смитту [3], в гомогенной системе скорости расхода регулятора и мономера подчиняются уравнению

$$\frac{d \lg R}{d \lg m} = \frac{k_2}{k_1} = \bar{C}, \quad (1)$$

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

При проведении полимеризации в негомогенной системе, например в эмульсии, можно было ожидать более сложного соотношения. Однако, когда скорости диффузии мономера и регулятора соизмеримы и достаточно велики для того, чтобы система находилась в равновесии, отношение R/m в реакционных центрах и эмульгированных каплях одинаково (как это наблюдается в случае эмульсионной полимеризации) и константа переноса цепи может быть рассчитана по той же формуле (1).

Как показано в [4], константа переноса цепи первичными меркаптанами увеличивается с уменьшением их молекулярного веса.

В настоящей работе с целью правильного выбора температуры и меркаптана нами определены константы переноса цепи ($\bar{C}$) для ундекантиола-1 при разных температурах эмульсионной полимеризации хлоропрена.

Экспериментальная часть и обсуждение

Исследование кинетики полимеризации хлоропрена проводилось dilatометрически [5]. Полимеризация хлоропрена изучалась при температурах от 10 до 55° в присутствии персульфата калия (0,6% от мономерной фазы). В качестве регулятора служил ундекантиол-1, вносимый в мономерную фазу в эквимольных количествах (0,02 г.эв/1000 г хлоропрена), в качестве эмульгатора—алкилсульфонат натрия (Е-30). Концентрация непрореагировавшего меркаптана (R) определялась амперометрическим титрованием [6], а 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 ($2-\lg m$).

Чистота хлоропрена проверялась хроматографически [7]. Надсернистый калий марки «х. ч.» предварительно перекристаллизовывался, дисперсионная среда—дистиллированная вода.

На рис. 1 приведена зависимость конверсии хлоропрена от времени эмульсионной полимеризации при разных температурах. Как видно из рисунка, с увеличением температуры скорость полимеризации закономерно растет. При 10° конверсия за 300 мин. доходит до 60%, при 55° за 60 мин.—до 95%. Скорость полимеризации на стационарном этапе эмульсионной полимеризации при 10° составляет 0,20, при 55°—2,57 (конверсия) %/мин., т. е. во втором случае процесс полимеризации протекает примерно в 13 раз быстрее.

Из рис. 2 видно, что с понижением температуры от 55 до 10° расход ундекантиола-1 по конверсии увеличивается примерно в 1,5 раза. По ходу процесса меркаптан при высоких температурах расходуется неравномерно (рис. 2, кр. 3—5), при этом ундекантиол-1 с большей скоростью расходуется после исчезновения капель мономера. После окончания процесса примерно 10—20% меркаптана остаются непрореагировавшими и придают полимеру неприятный запах.

Линейный ход кривой расхода ундекантиола-1 наблюдается при 10 и 20° (рис. 2, кр. 1,2). При этом он расходуется равномерно на всех этапах эмульсионной полимеризации, обеспечивая регулирование молекулярных цепей до конца процесса. Заслуживает внимания тот факт, что в конце процесса не остается непрореагировавшего ундекантиола-1.

Согласно рис. 3, скорость расходования ундекантиола-1 падает с уменьшением температуры; так, при 55° она составляет 1,43, а при 10° — 0,21, т. е. падает примерно в 7 раз. Из рис. 1 и 3 видно, что с увеличением температуры хлоропрен расходуется в 2 раза быстрее ундекантиола-1, что приводит к ухудшению регулирующей способности последнего.

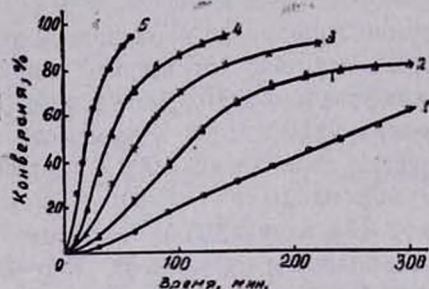


Рис. 1. Зависимость конверсии хлоропрена от времени эмульсионной полимеризации при разных температурах: 1—10; 2—20; 3—30; 4—40; 5— 55° .

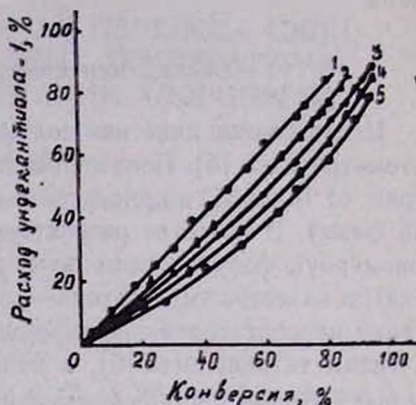


Рис. 2. Зависимость расхода ундекантиола-1 от конверсии при разных температурах эмульсионной полимеризации хлоропрена: 1—10; 2—20; 3—30; 4—40; 5— 55° .

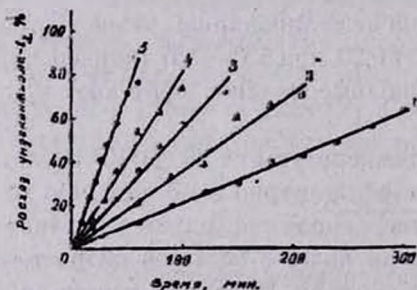


Рис. 3. Зависимость расхода ундекантиола-1 от времени при разных температурах эмульсионной полимеризации хлоропрена: 1—10; 2—20; 3—30; 4—40; 5— 55° .

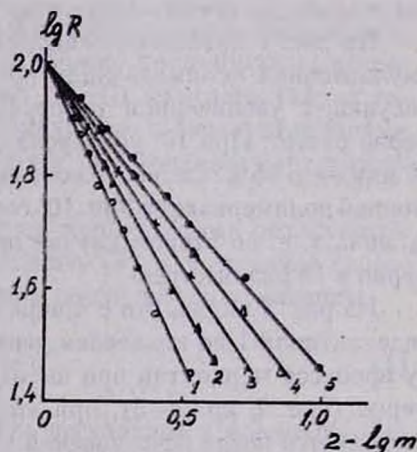


Рис. 4. Зависимость $\lg \%$, непрореагировавшего ундекантиола-1 ($\lg R$) от $2 - \lg \%$, непрореагировавшего хлоропрена ($2 - \lg m$) при разных температурах эмульсионной полимеризации: 1—10; 2—20; 3—30; 4—40; 5— 55° .

Из рис. 4 и 5 видно, что по мере увеличения температуры уменьшается константа переноса цепи от 1,06 при 10° до 0,55 при 55° .

Наилучшим регулятором является ундекантиол-1, т. к. $\bar{C} \approx 1$ при 10° (рис. 4 и 5). На наш взгляд, $\bar{C}=1$ не может служить доказательством того, что регулятор полностью расходуется на реакцию передачи цепи. Если $\bar{C} > 1$, значит сродство его больше к слою эмульгатора, и он в основном должен израсходоваться до исчезновения мономерной фазы. Если же $\bar{C} < 1$, значит сродство регулятора больше к объему частиц и он в основном расходуется на конечном этапе полимеризации.

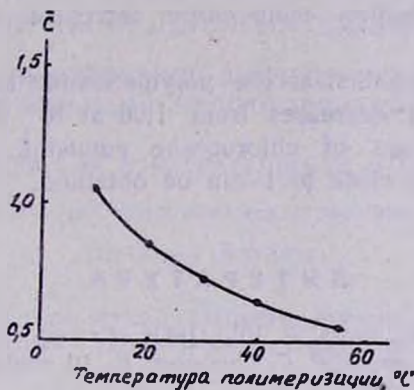


Рис. 5. Зависимость константы переноса цепи ($\bar{C}$) ундекантиолом-1 от температуры эмульсионной полимеризации хлоропрена.

Таким образом, варьируя температуру эмульсионной полимеризации хлоропрена, можно достигнуть значения константы переноса цепи, близкого к единице, тем самым способствуя хорошему регулированию МВС.

Из данных измерений следует, что ундекантиол-1 целесообразно использовать при низкотемпературной полимеризации хлоропрена.

ՈՒՆԴԵԿԱՆՏԻՈՒՆԻ ՇՂԹԱՅԻ ԳՈՐԾԱԿՑԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՏԱՐՔԵՐ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆՆԵՐԻ ԴԵՊՔՈՒՄ՝ ՔՆՐԱՊՐԵՆԻ ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Ռ. Վ. ԲԱՂԴԱՍԱՐՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ քլորապրենի էմուլսիոն պոլիմերացման, կալիումի պերսուլֆատով հարուցված, ջերմաստիճանի իջեցման հետ մեկտեղ (55° մինչև 10°) ունդեցիլմերկապտանի ծախսը ըստ կոնվերսիայի մեծանում է մոտ 1,5 անգամ, Ջերմաստիճանի մեծացման հետ մեկտեղ օրիջաչափ կերպով ընկնում է շղթայի փոխանցման գործակցի մեծությունը $1,06/10^\circ$ մինչև $0,55/55^\circ$ ։ Փոփոխելով քլորապրենի էմուլսիոն պոլիմերացման ջերմաստիճանը կարելի է հասնել այն բանի, որ շղթայի փոխանցման գործակցի արժեքը մոտենա մեկի, դրանով իսկ ապահովել մոլեկուլային կշռի բաշխման լավ կարգավորում։

DETERMINATION OF CHAIN TRANSFER COEFFICIENTS BY UNDECANTHIOL-1 IN CHLOROPRENE EMULSION POLYMERIZATION AT VARIOUS TEMPERATURES

R. V. BAGHDASSARIAN

The chain transfer coefficients of chloroprene emulsion polymerization have been studied by undecanthiol-1 at various temperatures. A decrease of polymerization temperature increases undecanthiol-1 consumption.

It has been shown that as the polymerization temperature rises the chain transfer constant decreases from 1,06 at 10° to 0,55 at 55°. Thus varying the temperature of chloroprene emulsion polymerization the chain transfer constant close to 1 can be obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. N. L. Semon, *Chem. Eng. News*, **21**, 1613 (1943); *Kramer*, *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 243 (1942); А. Л. Клебanskiй, Р. С. Сорокина, Тр. III конференции по высокомолекулярной химии, М., 1947, стр. 10.
2. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 241 (1937); J. M. Kolthoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1672 (1945); **69**, 441 (1947); W. J. Dall, J. K. Miller, *J. Polymer Sci.*, **5**, 669 (1950).
3. W. V. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 2059 (1946).
4. Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, *Арм. хим. ж.*, **20**, 401 (1967).
5. Г. Д. Бережной, Канд. дисс., М., 1962.
6. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Ж. В. Бунатянц, *Арм. хим. ж.*, **19**, 402 (1966).
7. Л. Г. Мелконян, К. А. Кургиян, И. Б. Хачванкян, Научно-техн. сб. ГНТК Сов. Мин. Арм. ССР, серия химия и хим. техн., 1962, 11.