

2. Блочная полимеризация полученных олиготиоэфиров не инициируется перекисными инициаторами, но протекает в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты, причем более интенсивно в среде полярных растворителей.

3. Полимеры на основе олиготиоэфиров обладают более низкими температурами стеклования и повышенной термоокислительной стабильностью по сравнению с их кислородными аналогами.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
22 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Н. В. Варламова, О. Г. Сельская, Ю. М. Сивергин, Высокомолек. соед., 8, 1733, 1966.
2. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, В. Т. Шапкова, О. Г. Сельская, Пласт. массы, 1971, № 1, 15.
3. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфирацраты, «Наука», 1967.
4. А. М. Рабиа, Диссертация, 1966.
5. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Э. С. Панкова, О. Г. Сельская, Г. П. Корельская, Высокомолек. соед., А10, 5, 1968.
6. Пат. ФРГ 1187017, 1964.
7. L. Bateman, H. R. Hargrave, Proc. Roy. Soc., A224, 389, 399, 1954.
8. K. U. Ingold, Chem. Revs., 61, 563, 1961.
9. А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А12, 2313, 1970.

УДК 541.(64+24):539.107

РЕГУЛИРОВАНИЕ МЕРКАПТАНАМИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕСОВ ПОЛИХЛОРОПРЕНОВ

*А. А. Оганесян, И. А. Грицкова, Р. В. Багдасарян,
Л. Г. Мелконян*

Известно [1–3], что закономерности процессов полимеризации, протекающих в адсорбционных слоях эмульгаторов и в объеме полимерно-монарных (ПМ) частиц в принципе отличаются, однако эти процессы протекают одновременно и тесно связаны между собой. Так, скорость реакций, протекающих в объеме адсорбционных слоев ионогенного эмульгатора, практически сохраняется постоянной до исчезновения капель мономера, а затем заметно уменьшается. Скорость реакций, протекающих в объеме ПМ-частиц, в начале процесса чисто мала и заметно увеличивается по мере накопления полимера в системе. Следовательно, кинетика и механизм регулирования молекулярных весов и молекулярно-весового распределения (МВР) полимеров до и после исчезновения мономерной фазы должны значительно отличаться.

Из литературных данных известно [4–6], что расход меркаптанов, следовательно, и их реакционнспособность зависит не только от их строения, но и от средства данного меркаптана к слою эмульгатора в условиях полимеризации. Ряду авторов при исследовании полимеризации хлоропрена в присутствии ионогенных эмульгаторов и регуляторов различной природы удалось подобрать регуляторы, обладающие большим средством к поверхности и показать, что такие меркаптаны, линейно расходуясь до глубоких конверсий мономера, устраняют побочные реакции.

Работы по изучению расхода регуляторов различной природы в процессе полимеризации хлоропрена в присутствии неионных эмульгаторов в

литературе отсутствуют. В связи с этим большой интерес представляло изучение кинетики расхода различных по природе регуляторов по ходу полимеризации.

Хлороцрен, воду, персульфат калия очищали по методике, описанной в работе [7]. Меркаптаны — нормальный додецилмеркаптан (НДМ), третичный додецилмеркаптан (ТДМ). Чистоту меркаптанов определяли методом амперометрического титрования. Персульфат калия — продукт марки х.ч. содержал 99,8% основного вещества после его перекристаллизации. Скорость полимеризации определяли дилатометрически по методике, описанной в работе [2], расход меркаптанов определяли методом амперометрического титрования с применением ртутно-капельного врашающегося и макающего электролов [8]. МВР полимеров определяли методом нефелометрического титрования разбавленных бензольных растворов полихлоропрена метанолом [9]. Молекулярные веса полимеров определяли методом вискозиметрии и рассчитывали по уравнению $[\eta] = 1,6 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.7}$ [10, 11].

На рис. 1, а приведены данные расхода НДМ и ТДМ при полимеризации хлороцрена в присутствии неионного эмульгатора (дистиллового спирта со степенью оксиэтилирования С-35) и ионогенного Е-30 (алкилсульфоната натрия среднего состава $C_{15}H_{31}SO_3Na$). Линейный расход меркаптанов

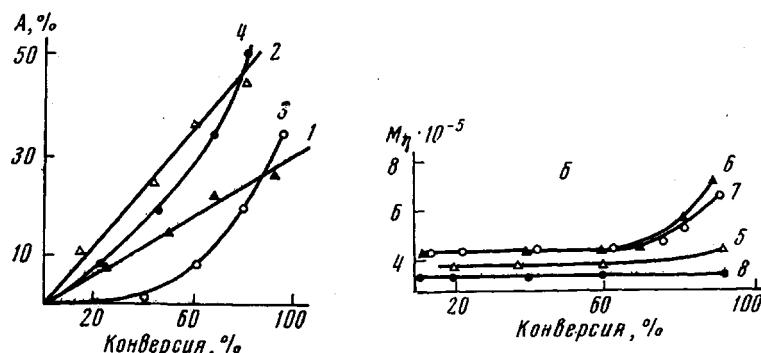


Рис. 1. Зависимость расхода (A) (а) и M_η (б) ТДМ (1, 3, 5, 7) и НДМ (2, 4, 6, 8) от степени конверсии мономера при 40°. Эмульгаторы С-35 (1, 2); Е-30 (3, 4); С-30 (5, 7, 8) и С-30/Е-30 (6); соотношение фаз мономер : вода = 1 : 3; [ТДМ] = 1; [НДМ] = 0,5% от объема мономера

до глубоких конверсий мономера при полимеризации в присутствии неионного эмульгатора указывает на то, что молекулы регулятора не могут азеотропно распределяться по зонам реакции. Такое распределение меркаптана по зонам привело бы к сильному увеличению скорости расхода его с накоплением полимера в ПМ-частице, как это имеет место в случае полимеризации в присутствии ионогенных эмульгаторов после исчезновения мономерной фазы (рис. 1, а, кривые 3 и 4). Кривые 3 и 4 взяты из работы Мелконяна [9], в которой автор развивает представление о том, что до исчезновения мономерной фазы регулятор в зону реакции (поверхностный слой ионогенного эмульгатора) мигрирует вместе с мономером, и часть его расходуется в этих слоях, а часть вместе с мономером проходит в объем ПМ-частицы. Полимеризационные процессы в объеме частиц протекают в основном после исчезновения капель мономера, при этом расход меркаптана сильно увеличивается за счет вторичных реакций (реакции спшивания и разветвления макромолекул). Это обусловливает сильное возрастание молекулярных весов полимеров и ухудшение физико-механических свойств полимеров, выделенных после 60–70% конверсии. На рис. 1, б приведены данные по зависимости молекулярных весов полимеров от глубины полимеризации, полученные при использовании в качестве регуляторов как НДМ (кривая 8), так и ТДМ (кривая 7). Как видно из приведенных данных, несмотря на то, что оба регулятора расходуются линейно до глубоких

конверсий мономера, при использовании ТДМ после глубины 70% степень полимеризации заметно возрастает. При переходе от нормального к третичному меркаптану меняется также зависимость МВР полимера, как это следует из рис. 2. Это, очевидно, связано с более медленным расходом ТДМ и его большим сродством к объему ПМ-частиц.

Сравнивая полученные в данной работе результаты с данными вышеприведенных работ, становится очевидным, что при полимеризации хлоропрена в присутствии неионных эмульгаторов нормальный додецилмеркаптан в основном находится и, следовательно, расходуется как в гидрофобном слое, так и на

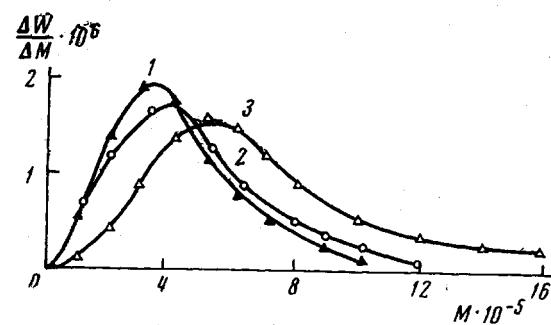


Рис. 2. Кривые МВР полимеров при степени конверсии мономера 10 (1); 40 (2) и 90% (3); [ТДМ] = 1,2% от объема мономера; эмульгатор С-35

разделе гидрофобно-гидрофильтрального участка слоя эмульгатора. При накоплении в объеме ПМ-частиц полимера ТДМ в значительно большей степени расходуется на реакции спивания и разветвления полимера, чем на реакцию передачи цепи.

Выводы

- Исследована кинетика расхода нормального и третичного додецилмеркаптанов по ходу полимеризации хлоропрена в присутствии неионных эмульгаторов.
- Показано, что линейный расход регулятора обусловливает постоянство молекулярно-весового распределения (МВР) и молекулярного веса полимеров до глубоких конверсий мономера.
- Исследовано влияние природы меркаптана на молекулярные веса и МВР полихлоропренов.

ВНИИПолимер
Московский институт тонкой химической
технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
27 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

- С. С. Медведев, Сб. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, изд-во «Наука», 1968, стр. 5.
- Г. Д. Бережной, П. М. Хомиковский, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 2, 141, 1960.
- Л. Г. Мелконян, Диссертация, 1967.
- Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Р. А. Карапетян, Арм. химич. ж., 19, 262, 733, 1966.
- Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Арм. химич. ж., 19, 253, 1966.
- Р. А. Карапетян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Уч. записки ЕГУ, 1, 194, 1969.
- А. А. Оганесян, Диссертация, 1971.
- Ю. С. Ляликов, Физико-химические методы анализа, изд-во «Химия», 1964, стр. 455.
- F. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., 65, 2324, 1943.
- Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, А. В. Геворкян, Изв. АН АрмССР, 17, 483, 1964.
- А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Арм. химич. ж., 19, 245, 1966.