

the polymer MM depend upon the type of solution, the monomer concentration in solution and the temperature. The effective activation energy of chloroprene polymerization in xylene and tetrachloromethane and the reaction order according to the monomers in these solutions have been determined.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Кирпичников, Л. А. Аверко-Антонович, Ю. О. Аверко-Антонович, Химия и технология синтетического каучука, Изд. «Химия», Л., 1970.
2. Синтетический каучук, под ред. И. В. Гармонова, Изд. «Химия», Л., 1976, стр. 411; Синтез и свойства уретановых эластомеров, под ред. Н. П. Апухтиной, Изд. «Химия», Л., 1976; В. С. Шитов, Ю. Н. Пушкарёв, Низкомолекулярные полибутадиены и их применение, тематический обзор, серия «Промышленность СК», ЦНИИНефтехим, М., 1979.
3. Е. П. Марченко, Л. С. Куровская, Промышленность СК, № 2, 14 (1977).
4. Г. Н. Петров, Л. С. Кофман, Успехи в области синтеза олигомерных эластомеров и резины на их основе, материалы международной конференции по каучуку и резине, Киев, 1978; Синтез и применение олигомерных каучуков на основе диеновых углеводородов, Материалы научно-техн. конф., Ярославль, 1978.
5. S. F. Reed, Polymer Sci., 9, 2147 (1971); 11, 55 (1973).
6. Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, В. А. Матосян, Арм. хим. ж., 29, 713 (1976).
7. Пат. США 3886192, С. А. 83, 180754 (1975), 391928, РЖХ, 1976, 14С380П, 4018750, Изобр. за рубежом, 1977, вып. 25, № 15; Англ. пат. 1457984. Изобр. за рубежом, 1977, вып. 25, № 15; Яп. пат. № 51—21831, РЖХ, 1977, 4С416П, № 51—21676, РЖХ, 1977, 11С261П.
8. А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 19, 245 (1966).
9. Х. С. Багдасарян, Теория радикальной полимеризации, Изд. «Наука», М., 1966.
10. А. А. Оганесян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 24, 765 (1971).
11. Материалы межд. симп. по полимерам, 1967, Изд. «Мир», М., 1968, стр. 30.
12. Э. С. Восканян, С. М. Гаспарян, В. А. Бададжян, Л. А. Амадуни, К. А. Горосян, Р. А. Мкртчян, Н. К. Мелконян, Авт. свид. СССР № 761480 (1978), Бюлл. изобр. № 33 (1980).

Армянский химический журнал, т. 36, № 7, стр. 471—476 (1983 г.)

УДК 541.64+678.763.2

ВЛИЯНИЕ ТИПА И КОЛИЧЕСТВА НЕКОТОРЫХ РАДИКАЛЬНЫХ ИНИЦИАТОРОВ И РЕГУЛЯТОРОВ ЦЕПИ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ХЛОРОПРЕНА В РАСТВОРИТЕЛЯХ

Э. С. ВОСКАНЯН и Л. Э. ГАСПАРЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 21 IV 1982

Изучено влияние инициаторов—пероксида бензоила (ПБ), динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) и гидропероксида изопропилбензола и регуляторов ММ—серы, трет- и *n*-додецилмеркаптанов и диизопропилксантогендисульфид (дипроксид) на полимеризацию хлоропрена в органических растворителях. Показано, что из изученных соединений наибольшую активность проявляют ДАК и дипроксид. Кинетический порядок по ДАК в четыреххлористом углероде и ксилоле равен 0,55 и 0,65, соответствен-

Показано, что изменением количества и типа регуляторов ММ, наряду с типом растворителя, можно получить полимеры хлоропрена с характеристической вязкостью 0,08—0,60.

Рис. 3, табл. 2, библиограф. ссылок 9.

Низкомолекулярные полимеры и олигомеры диеновых мономеров в последние годы стали широко применяться в различных областях и их выпуск и потребление с каждым годом растут [1—3].

Высокая скорость полимеризации галогенсодержащих диеновых мономеров (хлоропрен, бромопрен, дихлорбутadiен и др.) по сравнению с бутadiеном или его алкилпроизводными [4] позволяет осуществлять их полимеризацию в органических растворителях с образованием низкомолекулярных растворимых полимеров при полной конверсии мономера в полимер в присутствии обычных радикальных инициаторов [5, 6].

В продолжение наших работ по изучению полимеризации хлоропрена и других галогендиенов в органических растворителях в настоящей работе изучено влияние типа и количества радикальных инициаторов и регуляторов цепи на полимеризацию хлоропрена.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Хлоропрен (ХП) использовался в свежеперегнанном виде (в токе азота), инициаторы, регуляторы и растворители очищены известными методами.

Кинетические измерения проводились по методике, описанной в [5]. Для получения воспроизводимых результатов полимеризацию ХП проводили многократно для каждого случая. Характеристическую вязкость полихлоропренов определяли в растворе бензола при 20°. ММ полученных полимеров рассчитаны по формуле.

$$[\eta] = 1,6 \cdot 10^{-4} \cdot [M]^{0,70} \quad [7]$$

В табл. 1 приведены результаты по влиянию различных, растворимых в органических растворителях инициаторов радикального характера—ПБ, ДАК и гидропероксида изопропилбензола—на выход полимера и его вязкость при полимеризации ХП в четыреххлористом углероде (ЧХУ).

Таблица 1
Влияние различных инициаторов на выход полихлоропрена в ЧХУ,
[ХП]=6,76 моль/л, [n-додецилмеркаптан]=0,059 моль/л, t=55°

Выход полимера, % и $[\eta]$, дл/г	Тип и количество инициатора, моль/л								
	ДАК					ПБ		Гидропероксид изопропилбензола	
	0,018	0,036	0,073	0,109	0,146	0,024	0,049	0,039	0,079
за 4 ч	26	37	46	52	59	25	39	25	38
$[\eta]$	0,35	0,31	0,30	0,26	0,21	0,34	0,32	0,32	0,29
за 8 ч	54	64	75	82	86	42	56	44	55

Как видим, наибольшее влияние на полимеризацию ХП оказывает ДАК, поэтому более подробно изучено влияние этого инициатора. Повышенная скорость полимеризации при использовании ДАК объясняется большой скоростью его распада по сравнению со скоростями распада ПБ и гидропероксида изопропилбензола в интервале применяемых температур [8].

На рис. 1 приведена зависимость конверсии ХП от времени полимеризации при различных количествах ДАК в ЧХУ.

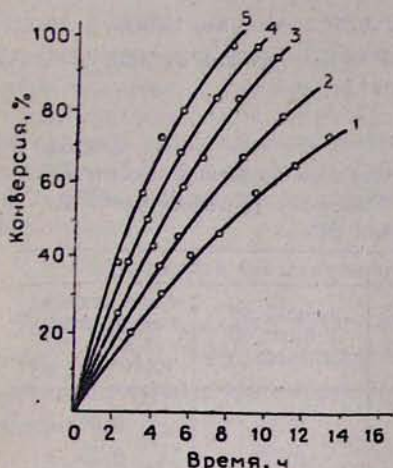


Рис. 1. Зависимость конверсии ХП в ЧХУ при 55° от концентрации ДАК (моль/л): 1 — 0,036, 2 — 0,073, 3 — 0,110, 4 — 0,147, 5 — 0,184. [ХП] = 6,76, [трет-додецилмеркаптан] = 0,059 моль/л.

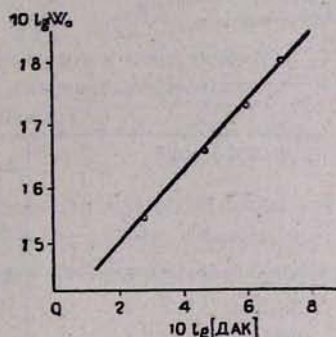


Рис. 2. Логарифмическая зависимость скорости полимеризации ХП в ЧХУ от концентрации инициатора ДАК при 55°, [ХП] = 6,76 моль/л.

Наличие инициаторов в системе и увеличение их количества приводят к снижению ММ полученных полимеров (табл. 1). Так, например, увеличение количества ДАК от 0,039 до 0,183 моль/л приводит к снижению ММ полимера от $6,8 \cdot 10^4$ до $2,3 \cdot 10^4$.

Определение порядка реакции по инициатору ДАК (рис. 2) в ЧХУ и ксилоле показало, что он равен 0,55 и 0,65, соответственно.

Ранее нами было установлено [5], что скорость полимеризации ХП в ксилоле значительно ниже, чем в ЧХУ, при этом порядок реакции по мономеру понижается от 1,8 (ЧХУ) до 1,3 (ксилол), а порядок по инициатору увеличивается от 0,55 (ЧХУ) до 0,65 в ксилоле (что, по-видимому, связано с возможностью образования менее реакционноспособных радикалов в процессе передачи цепи через молекулы растворителя). Значение порядка по инициатору более 0,5 говорит о наличии, наряду с квадратичным, линейного обрыва цепи (обрывателем может являться и кислород).

Таким образом, с учетом данных работы [5] уравнение общей скорости полимеризации ХП в ксилоле и ЧХУ имеет вид:

$$W = K [J]^{0,65} \cdot [M]^{1,3} \quad (\text{ксилол})$$

$$W = K [J]^{0,55} \cdot [M]^{1,8} \quad (\text{ЧХУ})$$

Для эффективного регулирования ММ конечного продукта и получения сравнительно низкомолекулярных продуктов, кроме изменения типа и количества растворителя—телогена [5], нами изучено влияние различных регуляторов ММ, широко применяемых при эмульсионной полимеризации ХП. В связи с тем, что низкомолекулярные полимеры, полученные в растворе, желателно использовать непосредственно без выделения и сушки, полное превращение мономера в полимер с сохранением нужного значения ММ приобретает весьма важное практическое значение.

Изучение влияния серы, трет- и *n*-додецилмеркаптанов и дипроксида в пределах 0,5—5 масс. % (на мономер) показало, что наибольшее влияние оказывает дипроксид (табл. 2).

Таблица 2

Влияние типа и количества регулятора на характеристическую вязкость полихлоропрена, [ХП]=5,69 моль/л, [ДАК]=3 масс. %, $t=60^\circ$, конверсия 80 %.

Растворитель	Характеристическая вязкость, дл/г		
	без регулятора	дипроксид, 1 масс. % (0,36 мол. %)	трет-додецилмеркаптан, 1 масс. % (0,44 мол. %)
Бензол	0,31	0,17	0,24
ЧХУ	0,61	0,25	0,35
Этилацетат	0,24	0,13	0,18
Перхлорэтилен	0,58	0,23	0,34
Ксилол	0,36	0,21	0,27

Интересно отметить, что в отличие от эмульсионной полимеризации при проведении процесса в органических растворителях увеличение количества регулятора (додецилмеркаптан) от 0,5 до 2 масс. % приводит к сравнительно малому изменению ММ. Одновременно менее ярко выражена разница между регулирующей способностью трет- и *n*-додецилмеркаптанов. Так, например, проведение полимеризации ХП в одинаковых условиях в присутствии 2 масс. % от мономера *n*- и трет-додецилмеркаптанов приводит к продуктам с характеристической вязкостью 0,298 ($\bar{M}_v=46880$) и 0,335 ($\bar{M}_v=55460$), соответственно, в то время как при эмульсионной полимеризации ХП ММ отличаются в 3—5 раза [9].

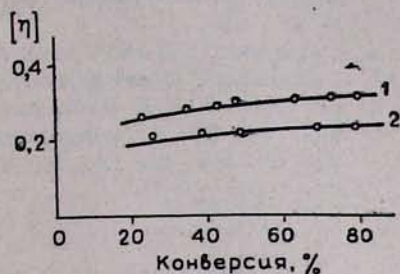
Изучение кинетики полимеризации ХП в присутствии одинаковых количеств трет-додецилмеркаптана и дипроксида показало, что в присутствии меркаптана процесс протекает намного быстрее.

В отличие от эмульсионной полимеризации [9], ММ полихлоропрена, как видно из рис. 3, мало зависит от конверсии мономера, что является весьма важным технологическим фактором.

Характеристическая вязкость полученных полимеров лежит в пределах 0,08—0,60; они хорошо растворяются в обычных растворителях каучука с образованием растворов любой концентрации.

Сравнение ИК и ПМР спектров полученных полихлоропренов с эмульсионным (наирит П) показало, что они содержат в основном те же самые основные полосы поглощения и максимумы, т. е. микроструктура основной цепи полихлоропренов, полученных в органических растворителях с использованием радикальных инициаторов, принципиально не отличается от микроструктуры высокомолекулярного полихлоропрена — наирита. Лишь количество 1,2- и 3,4-звеньев соответственно в 1,4 и 2 раза больше, чем в наирите П (температура полимеризации 40°).

Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости полимера от конверсии мономера при полимеризации ХП: 1 — в ЧХУ, [ХП] = 6,76, [ДАК] = 0,073, [трет-додецилмеркаптан] = 0,059 моль/л, 2 — в *n*-ксилоле [ХП] = 5,13, [ДАК] = 0,055, [трет-додецилмеркаптан] = 0,045 моль/л, 55°.



Таким образом, варьируя типом и количеством инициатора и регулятора, наряду с типом и количеством растворителя, можно получить низкомолекулярные полимеры и олигомеры хлоропрена с широким диапазоном ММ.

ՄԻ ՔԱՆԻ ՀԱՐՈՒՑԻՉՆԵՐԻ ՈՒ ԿԱՐԳԱՎՈՐԻՉՆԵՐԻ ԱԶԴԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ԼՈՒՆԻՉՆԵՐՈՒՄ ՔԼՈՐՊՐԵՆԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՎՐԱ

Է. Ս. ՈՍԿԱՆՅԱՆ և Լ. Է. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ջրորոպրենի պոլիմերացումն օրգանական լուծիչներում: Ցույց է տրված, որ մի շարք հարուցիչներից ու կարգավորիչներից բարձր ակտիվությոն են ցուցաբերում ազոիզոպրոպիլի դինիտրիլը, դիիզոպրոպիլքսանտոգեն դիսուլֆիդը: Պարզված է ռեակցիայի կարգն ըստ հարուցիչի քսիլոլում և տետրաքլորածծխածնում: Ցույց է տրված, որ կախված կարգավորիչի տեսակից ու քանակից կարելի է ստանալ ջրորոպրենի լուծելի պոլիմերներ 0,08—0,60 բնութագրական մածուցիկությամբ:

THE INFLUENCE OF CERTAIN INITIATORS AND REGULATORS IN SOLVENTS ON CHLOROPRENE POLYMERIZATION

E. S. VOSKANIAN and L. E. GASPARIAN

The polymerization of chloroprene in organic solvents has been studied. It has been shown that certain initiators and regulators, such as azoisobutyric acid dinitrile and diisopropylxanthogen disulfide exhibit high activity. The kinetic order of the reaction according to the initiator in xylene and tetrachloromethane has been found. It has been shown that soluble chloroprene polymers with a characteristic viscosity in the range of 0.08—0.60 can be obtained depending on the type and quantity of the initiator.

1. Синтетический каучук, под ред. И. В. Гармонова, Изд. «Химия», Л., 1976, стр. 411.
2. Е. П. Марченко, Л. С. Куровская, Промышл. СК, № 2, 14 (1977).
3. В. С. Щитов, Ю. Н. Пушкарёв, Низкомолекулярные полибутадиены и их применение, тематический обзор, серия «Промышл. СК», ЦНИИНефтехим, М., № 4, 1979.
4. П. А. Кирпичников, Л. А. Аверко-Антонович, Ю. О. Аверко-Антонович, Химия и технология синтетического каучука, Изд. «Химия», Л., 1970, стр. 127.
5. Э. С. Восканян, Л. Э. Гаспарян, С. М. Гаспарян, Арм. хим. ж., 36, 467 (1983).
6. Э. С. Восканян, С. М. Гаспарян, В. А. Бададжян, Л. А. Амадуни, К. А. Торосян, Р. А. Мкртчян, Н. К. Мелконян, Авт. свид. СССР № 761480 (1978), Бюлл. изобр. № 33 (1980).
7. А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 19, 245 (1966).
8. Х. С. Багдасарян, Теория радикальной полимеризации, Изд. «Наука», М., 1966.
9. А. Дж. Барсегян, Р. В. Багдасарян, Тр. ВНИИПолимер, Изд. «Айастан», вып. 1—2, 1974, стр. 136; Р. В. Багдасарян, Р. А. Карапетян, Л. Г. Мелконян, там же, стр. 32; Арм. хим. ж., 20, 401 (1967).

Армянский химический журнал, т. 36, № 7, стр. 476—477 (1983 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.91 : 547.365.1 : 541.183.12

ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ИСХОДНОЙ СМЕСИ ПРИ ЭТИНИЛИРОВАНИИ АЦЕТОНА В СРЕДЕ ЖИДКОГО АММИАКА В ПРИСУТСТВИИ АНИОНИТА АВ-17

М. А. ДЖРАГАЦПАНЯН, А. Г. МИРЗАХАНЯН и Л. А. УСТЫНЮК

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12 III 1982

При практическом осуществлении синтезов на основе ацетиленов требуется соблюдение жестких требований техники безопасности. Эти требования становятся еще более строгими, если речь идет об использовании ацетиленов под давлением. При этинировании ацетона дозировка ацетиленов [1] нами проведена с учетом этих требований. Она удобна в лабораторных условиях, однако не пригодна при укрупнении масштаба даже до опытных установок.

Нами выбран один из возможных вариантов промышленного приготовления ацетиленов: ацетон: аммиачной смеси, а именно, конденсационно-абсорбционный метод—ацетилено-аммиачная смесь пропускается через холодильник с достаточно большой поверхностью, образующийся конденсат собирается в емкости, а несконденсировавшаяся паро-газовая смесь улавливается в абсорбере, орошаемом охлажденным ацетоном.

Состав равновесной системы определяли хроматографически или по номограмме Фрекеяка [2]. Доказано, что присутствие ацетона в системе при соотношении ацетон: ацетилен: аммиак=1: (1÷3) : (5÷25) не оказывает существенного влияния на равновесие системы ацетилен—ам-