

ИНГИБИРОВАНИЕ ФЕРРОЦЕНОМ ω -ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРОПРЕНА

Н. Г. КАРАПЕТЯН, А. Н. ЛЮБИМОВА, А. С. ТАРХАНЫН, М. А. ОСИПОВА
 и С. Л. СОСИИ

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов,
 Ереван

Поступило 3 IV 1975

Изучено ингибирующее действие ферроцена на процесс α - и ω -полимеризации хлоропрена в статических условиях при 25 и 60°C. Установлена оптимальная доза ингибитора. Определена растворимость ферроцена в хлоропрене в зависимости от температуры.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 9.

Один из видов полимеров хлоропрена— ω -полимер, представляет собой структурный полимер нелинейного характера, отличающийся быстрым автокаталитическим ростом в среде хлоропрена [1—4].

ω -Полимер—крайне нежелательное образование в процессе ректификации хлоропрена. Большая скорость его роста приводит к забивке аппаратуры и коммуникаций, к вынужденным частым остановкам промышленных колонн и нестандартности хлоропрена.

Ингибиторами ω -полимеризации хлоропрена могут быть как вещества, имеющие радикальную природу [5,6], так и вещества, молекулы которых при определенных условиях диссоциируют на радикалы или ионы, способные реагировать с радикалами цепи [7].

Поиск эффективных способов ингибирования образования и роста ω -полимера остается актуальным, так как описанные в литературе и применяемые на практике ингибиторы не лишены недостатков.

В этом аспекте представляет интерес ферроцен [8].

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Определение стабилизирующего действия ферроцена на процесс линейной и омега полимеризации хлоропрена проводилось в статических условиях при 20—25° в закрытых конических колбах и в динамических условиях при 60—65° в круглодонных колбах с обратным холодильником.

В обоих случаях омега-полимеризация хлоропрена инициировалась затравками ω -полимера определенного веса ($0,2 \pm 0,001$ г). Концентра-

ция ферроцена варьировалась от 0,01 до 0,5% на взятый хлоропрен. Одновременно ставились контрольные опыты без стабилизатора.

Прирост ω -полимера определялся весовым путем через определенный промежуток времени. Для этого затравки ω -полимера извлекались из содержимого колбы, промывались свежим хлоропреном, сушились в вакууме при 20—25°, взвешивались и снова погружались в испытуемую среду. Одновременно определялось содержание α -полимера осаждением из раствора спиртом.

В работе использовали технический и перекристаллизованный ферроцен.

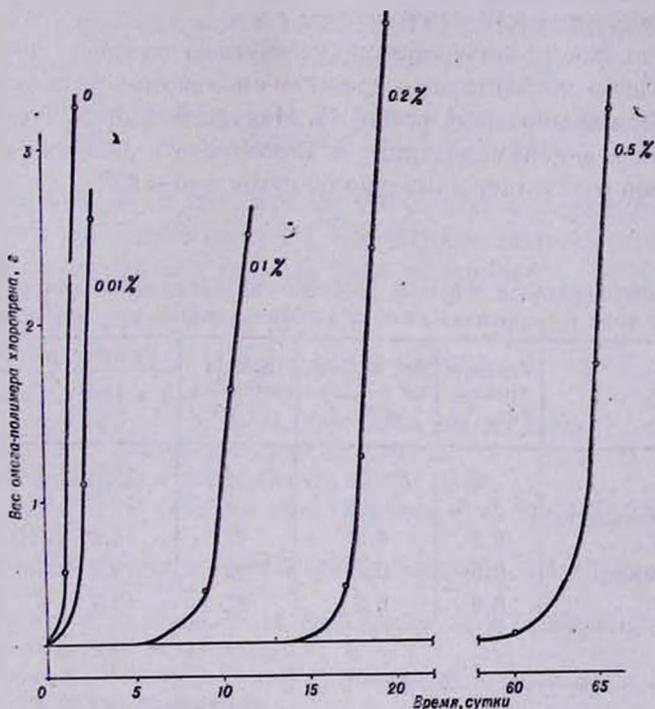


Рис. Рост ω -полимера хлоропрена в зависимости от концентрации ферроцена при 25°C.

Как видно из рисунка, при 20—25° удовлетворительное ингибирующее действие проявляется при концентрации ферроцена не менее 0,1%. В растворах с концентрацией ферроцена 0,1% затравки ω -полимера не изменялись в вес примерно в течение 6 суток, спустя же 8 суток вес их увеличился вдвое, при этом α -полимер составлял 5%. В контрольной пробе без ферроцена спустя 2 суток вес затравок ω -полимера увеличился с 0,2 до 3,5 г, а содержание α -полимера в хлоропрене составило 12%.

Концентрация ферроцена 0,2% ингибировала рост α -полимера в течение 15 суток, а 0,5% — 60 суток. Только по истечении этого времени наблюдалось незначительное увеличение веса затравок ω -полимера на 10%, при этом содержание линейного полимера составляло 15%.

Кипячение исследуемых проб при 60—65° показало, что в этих условиях удовлетворительное ингибирующее действие ферроцена проявляется при более высоких концентрациях, не менее 0,2%. В растворах с концентрацией 0,2% увеличения веса затравок не наблюдалось в течение 30 час., при этом получалось примерно 20% α -полимера. В растворах с концентрацией ферроцена 0,5% затравки ω -полимера не изменялись в весе в течение 70 час., при этом в α -полимер превратилось 60% хлоропрена.

Было установлено, что стабилизирующее действие перекристаллизованного ферроцена превышает стабилизирующее действие технического ферроцена примерно на 10—15%.

Ферроцен по своему ингибирующему действию подобен применяемым в производстве ингибиторам—древесно-смоляному антиполимеризатору и нитрозодифениламину (табл. 1). Индукционный период торможения линейной и ω -полимеризации в хлоропрене с дозировкой 0,5% этих ингибиторов составляет примерно 60 суток при $\sim 25^\circ$.

Таблица 1

Сравнительное ингибирующее действие древесно-смоляного антиполимеризатора, нитрозодифениламина и ферроцена на α - и ω -полимеризации хлоропрена при 25°

Ингибитор	Концентрация, вес. %	Вес затравки ω -полимера, г	Время выдержки, сутки	Количество полимера	
				α -полимер, %	ω -полимер, г
—	—	0,2	1	37,0	0,87
Древесно-смоляной антиполимеризатор	0,5	0,2	62	9,8	0,27
Нитрозодифениламин	0,5	0,2	62	9,8	0,24
Ферроцен	0,2	0,2	62	10,5	0,21

Таблица 2

Растворимость ферроцена в хлоропрене в зависимости от температуры

Температура, °С	Растворимость ферроцена в хлоропрене, вес. %	
	перекристаллизованный ферроцен	технический ферроцен
—15	5,0	4,7
0	7,4	6,7
20	10,7	9,7

ՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ՕՄԵԴԱ-ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԱՐԳԵԼԱԿՈՒՄԸ ՖԵՐՈՅԵՆՈՎ

Ն. Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ա. Ն. ԼՅՈՒԻՄՈՎԱ, Ա. Ս. ԽԱՐԿԱՆՅԱՆ,
Մ. Ա. ՕՍԻՊՈՎԱ և Ս. Լ. ՍՈՍՆԸ

Ուսումնասիրված է քլորոպրենի ալֆա- և օմեդա-պոլիմերացման վրա ֆերոզենի արգելակող ազդեցությունը 25 և 60°-ում ստատիկ պայմաններում: Պարզված է արգելակի օպտիմալ բանակը: Որոշված է քլորոպրենի մեջ ֆերոզենի լուծելիության կախվածությունը ջերմաստիճանից:

INHIBITION OF ω -POLYMERIZATION OF CHLOROPRENE BY FERROZENE

N. G. KARAPETIAN, A. N. LYUBIMOVA, A. S. TARKHANIAN,
M. A. OSSIPOVA and S. Z. SOSSIN

The inhibition of ferrozene on the α - and ω -polymerization of chloroprene in static conditions at 25 and 60° has been studied and optimal concentration of the inhibitor has been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Н. Приведников, С. С. Медведев, ДАН СССР, 103, 461 (1965).
2. В. А. Казим, В. А. Кабанов, ЖОХ, 28, 52 (1958).
3. J. W. Brettenbach, O. F. Olaj, *Chimia*, 22, 157 (1958).
4. Մ. Ս. Бошняков, Р. К. Демирчян, А. С. Мирсарян, Г. Г. Мунучарян, *Арм. хим. ж.*, 26, 1034 (1973).
5. Э. Г. Розанцев, Свободные окислительные радикалы, Изд. «Химия», М., 1970, стр. 97.
6. М. Б. Нейман, Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян, А. Н. Любимова, Э. Г. Розанцев, *Высокомолекуляр. соед.*, 8, 1237 (1966).
7. А. С. Тарханян, А. Н. Любимова, А. Т. Погосян, К. А. Барсегян, Сб. рефератов НИР, серия 03, № 11, 079, 22 (1969).
8. Н. Г. Карапетян, А. Н. Любимова, А. С. Тарханян, М. А. Осипова, Л. Н. Сафарян, С. Л. Сосин, В. В. Коршак, *Автор. свид. СССР*, 396310, *Бюлл. изобр.* № 36 (1973).
9. А. Н. Несмеянов, Е. Г. Перевалов, *Усп. хим.*, 27, 3 (1958).