

3,50 (2H, 6'CH₂), 2,67 м (1H, 4'H), 2,40 с [3H (e), 2CH₂], 2,00—1,40 м (4H, 5' и 3'CH₂), 1,70 с [3H (a), 2CH₂], 1,20 с (6H, 2'CH₂).

Этиловый эфир β-(2,2-диметил-4-тетрагидропиранил)-β-оксопропионовой кислоты (IV). Раствор 14,2 г (0,05 моля) III в 100 мл этилового спирта кипятят 2 ч до окончания выделения CO₂. Отгоняют растворитель, продукт перегоняют. Получают 6,0 г (52%) соединения IV с т. кип. 127—128°/2 мм, n_D^{20} 1,4698, d_4^{20} 1,0859. Найдено %: С 63,38; Н 9,0. С₁₂H₂₀O₄. Вычислено %: С 63,10; Н 8,80. М 228. ИК спектр (тонкий слой), ν , см⁻¹: 1660 (C=C енол.), 1720 (C=O, кетон), 1750 (C=O, сл. эфирн.), 3400 (ОН, енол.). Спектр ПМР (в CCl₄), τ ; м. д.: 12,17 с (0,25H, ОН), 4,93 с (0,25H, C=CH), 4,16 к (2H, J=7 Гц, COOCH₂), 3,80—3,54 м (2H, 6CH₂), 3,40 с (1,5H, COCH₂), 2,75 м (1H, 4H), 1,80—1,40 м (4H, 3 и 5CH₂), 1,24 т (3H, J=7 Гц, COOCH₂), 1,20 с (6H, 2CH₂).

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. С. Вартамян, Ж. В. Казарян, С. А. Вартамян, ХГС, 1979, 309.
2. Р. С. Вартамян, Ж. В. Казарян, С. А. Вартамян, ХГС, 1979, 466.
3. Р. С. Вартамян, Ж. В. Казарян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 33, 163 (1980).
4. Р. А. Куроян, Ф. В. Дангян, Н. С. Арутюнян, Э. С. Марашян, Арм. хим. ж., 29, 447 (1976).
5. Р. С. Вартамян, Ж. В. Казарян, Ш. П. Мамбреян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 34, 793 (1981).
6. D. Davidson, S. A. Bernard, J. Am. Chem. Soc., 70, 3426 (1948)
7. J. Oikawa, K. Sugana, O. Jonemitsu, J. Org. Chem., 43, 2087 (1978).

Армянский химический журнал, т. 38, № 5, стр. 328—331 (1985 г.)

УДК 541.64 : 678.743 : 678.473.3

КОМПОЗИЦИОННАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ЧАСТИЧНО ХЛОРИРОВАННОГО НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА

К. К. ЮТУДЖЯН, Л. Б. КРЕНЦЕЛЬ, Э. С. ВОСКАНЯН и Т. А. НИКОЛАЕВА

Научно-производственное объединение «Наприт», Ереван

Поступило 10 1 1984

Хлорирование каучука—весьма сложный процесс, включающий в себя реакции заместительного и присоединительного хлорирования, а также циклизацию цепи [1, 2]. Механизм этого процесса изучен недостаточно, несмотря на то, что продукты хлорирования нашли широкое применение в промышленности. Особенно слабо исследована первая стадия реакции—замещение, в ходе которой двойные связи сохраняются. Характерными особенностями этой стадии являются чрезвычайно большая скорость реакции [3] и при среднем содержании хлора менее одного атома на звено изопрена (Cl/C₅)—резко выраженная неоднородность продукта по составу (композиционная неоднородность). Так, при среднем составе 0,5 Cl/C₅, по данным фракциониро-

вания [4], около 50% образца оказалось прохлорированным до 1 Cl/C₅, а оставшаяся часть содержала не более 0,029 Cl/C₅. Аналогичные результаты получены и в [5].

Для интерпретации этих особенностей были предложены две гипотезы. По Амеронгену [4], большая композиционная неоднородность обусловлена макрокинетическими факторами (недостаточное перемешивание реагентов). Считается также, что большая скорость реакции и неоднородность продукта объясняются кооперативным полимерным эффектом, т. е. введение хлора в макромолекулу резко активизирует соседние звенья, приводя к чрезвычайно быстрому процессу заместительного хлорирования вдоль цепи макромолекулы [6].

Для суждения о причинах неоднородности продукта быстрой стадии хлорирования каучука существенно получить информацию о композиционной неоднородности образцов, полученных при разных способах смешения реагентов. В настоящей работе методом перекрестного фракционирования изучена композиционная неоднородность образцов хлорированного натурального каучука (НК), полученных по тривиальной лабораторной методике [4] и синтезированных в установке «остановленной струи» [7].

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Пластицированные образцы НК марки «светлый креп» ($M_n = 189000$, толуол, 25°) хлорировали в растворе четыреххлористого углерода (ЧХУ).

Образец хлорированного НК (ХНК-1) получали по [4] приливанием через капельную воронку раствора хлора в ЧХУ (концентрация 1,56 моль/л) к раствору НК (концентрация 0,74 моль/л) при -10° и перемешивании. Продукт выделяли осаждением этанолом и сушили в вакууме при 40°. Среднее содержание хлора в ХНК-1 0,33 Cl/C₅.

Образец ХНК-2 получали хлорированием НК в установке остановленной струи из стекла и тефлона [7] при комнатной температуре. Концентрация НК 0,037 и хлора 0,015 моль/л. в ЧХУ. Время смешения реагентов $\sim 10^{-3}$ с. Полимер выделяли удалением ЧХУ на роторном испарителе при 40° и переосаждали из бензола метанолом. Среднее содержание хлора в образце ХНК-2 0,204 Cl/C₅.

Образец ХНК-3 получали аналогично ХНК-2, с той разницей, что исходный НК предварительно очищали от смол и белков экстракцией ацетоном и переосаждением из бензола метанолом. Среднее содержание хлора в образце ХНК-3 0,23 Cl/C₅.

Композиционную неоднородность полученных образцов хлорированного НК изучали методом перекрестного фракционирования [8] в двух системах растворитель—осадитель: хлороформ — изоамиловый спирт (система I) и бензол—ацетон+метанол (1 : 1 по объему) (система II).

Содержание хлора в образцах определяли методом двойного сожжения и по методу Абрамяна [9].

Для выбора систем растворитель—осадитель при перекрестном фракционировании необходимо было изучить зависимость порога осаж-

дения γ^* (объемная доля осадителя в растворе в момент первого не исчезающего помутнения, наблюдаемого при титровании осадителем раствора полимера) от состава хлорированного НК. Как видно из рис. 1, с увеличением содержания хлора в образце от 0 до 1 Cl/C_5 γ^* в системе I падает, а в системе II увеличивается, что отвечает требованиям метода перекрестного фракционирования [8].

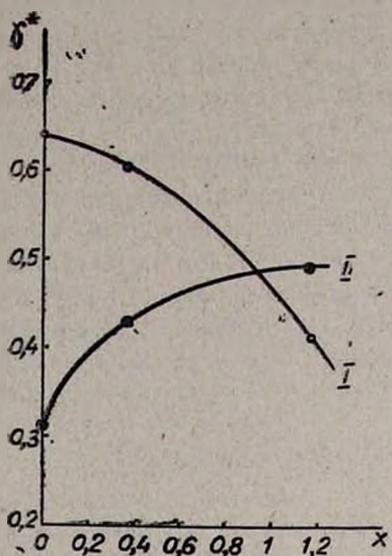


Рис. 1. Зависимость порога осаждения γ^* от состава хлорированного НК x (Cl/C_5) для систем растворитель—осадитель: I — хлороформ—изоамиловый спирт, II — бензол—ацетон + метанол (1:1 по объему).

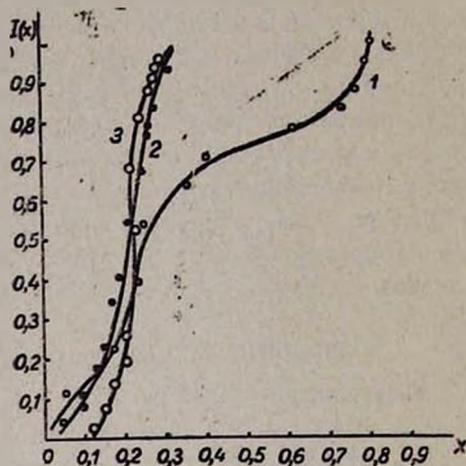


Рис. 2. Интегральное композиционное распределение хлорированного НК: 1 — ХНК-1, 2 — ХНК-2, 3 — ХНК-3.

Фракционирование проводили в атмосфере инертного газа при 25° . Сначала образцы разделяли в системе I на 4—6 фракций, затем каждую из них еще на 2—4 фракции в системе II. Полученные таким образом фракции выделяли растворением полимера в бензоле и откачкой растворителя в вакууме из замороженного состояния (лиофильная сушка).

Построенные по данным фракционирования интегральные функции композиционного распределения образцов хлорированного НК представлены на рис. 2. Как видим, полученный по общепринятой методике образец ХНК-1 отличается сильной неоднородностью по составу, тогда как синтезированные в установке «остановленной струи» образцы ХНК-2 и ХНК-3 характеризуются весьма узким композиционным распределением.

Как показано в [3], при использованных нами концентрациях реагентов характерное время быстрой стадии хлорирования составляет $\sim 10^{-1}$ с. Следовательно в установке «остановленной струи» скорость перемешивания на два порядка выше скорости реакции, т. е. хлорирование протекает в кинетической области. Данные фракционирования

свидетельствуют о том, что в таких условиях образуется достаточно однородный по составу полимер даже при содержании хлора, существенно меньшем 1 Cl/C_5 .

Полученные результаты позволяют заключить, что отмеченная в литературе значительная композиционная неоднородность хлорированного НК обусловлена не ускоряющим кооперативным полимерным эффектом, а макрокинетическими факторами.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Донцов, Г. Я. Лозовик, С. П. Новицкая, Хлорированные полимеры, Изд. «Химия», М., 1979.
2. Химические реакции полимеров, под ред. Е. Феттеса, Изд. «Мир», М., 1967, т. 1, стр. 132.
3. Л. Б. Кренцель, С. О. Травин, К. К. Ютуджян, Э. С. Восканян, Тезисы докладов совещания «Кинетика и механизм макромолекулярных реакций», Черноголовка, 1984.
4. G. S. Amerongen, G. Koningsberger, G. Salomon, J. Polym. Sci., 5, 639 (1950).
5. M. Troussier, Rub. Chem. Techn., 29, 302 (1956).
6. И. А. Титорский, С. В. Новиков, Б. А. Догадкин, Усп. хим., 36, 2026 (1967).
7. С. О. Травин, Ю. И. Козлов, Ю. И. Скулатов, ЖФХ, 53, 1048 (1979).
8. Фракционирование полимеров, под ред. М. Кантова, Изд. «Мир», М., 1971, стр. 321.
9. И. К. Чудаков, Г. Д. Гальперн, Н. П. Волинский, Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных. Изд. АН СССР, 1960, стр. 3. А. Л. Абрамян, Количественный микроэлементарный анализ органических соединений, Айпетрат, Ереван, 1963.

Армянский химический журнал, т. 38, № 5, стр. 331—333 (1985 г.)

УДК 641.64.182.4/6

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА НА БЕЗЭМУЛЬГАТОРНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ СТИРОЛА В СИСТЕМЕ СТИРОЛ—ВОДНЫЙ РАСТВОР ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ

А. А. ОГАНЕСЯН, А. В. ГУКАСЯН, В. Г. БОЯДЖЯН,
Г. А. МАНУКЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 7 XII 1984

Известно, что аутоокисление стирола приводит к образованию полиперекиси [1—3]. В частности, полиперекись со степенью полимеризации 35—40 была идентифицирована в работе [1] при проведении эмульсионной полимеризации стирола в присутствии воздуха. В указанных работах авторов интересовал сам факт реакции аутоокисления и ее механизм. Однако образование полиперекиси стирола в эмульсии может оказать существенное влияние на процессы формирования и стабилизации дисперсных частиц, особенно при проведении полимеризации в отсутствие эмульгатора [4]. Поэтому представляет определенный интерес установление места протекания этой реакции в безэмульгаторной