

свидетельствуют о том, что в таких условиях образуется достаточно однородный по составу полимер даже при содержании хлора, существенно меньшем  $1 \text{ Cl/C}_5$ .

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», Черногоровка, 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

системе стирол—водный раствор персульфата калия и ее влияния на процесс превращения водной фазы в коллоидную систему.

В настоящей работе проведена безэмульгаторная полимеризация стирола как в присутствии, так и в отсутствие кислорода. Полимеризация проводилась в статических условиях, что дало возможность проследить за процессами, протекающими в водной фазе.

### Экспериментальные данные и обсуждение результатов

Полимеризация проводилась в пробирках при  $50^\circ$ . Для проведения процесса в бескислородных условиях пробирки подсоединялись к вакуумной линии и загружались очищенными от воздуха водной фазой (0,2% раствор  $K_2S_2O_8$ ) и стиролом. Через определенные промежутки времени пробирки последовательно снимались из термостата и измерялась оптическая плотность водной фазы на спектрофотометре СФ-26 ( $\lambda=550$  нм). Результаты измерения приведены на рис. 1, из которого видно, что в присутствии воздуха превращение водной фазы в коллоидную систему заметно задерживается.

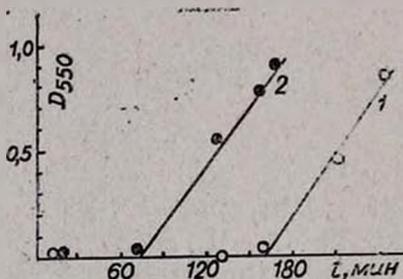


Рис. 1. Изменение оптической плотности ( $D$ ) водной фазы во времени; 1—в присутствии, 2—в отсутствие кислорода.

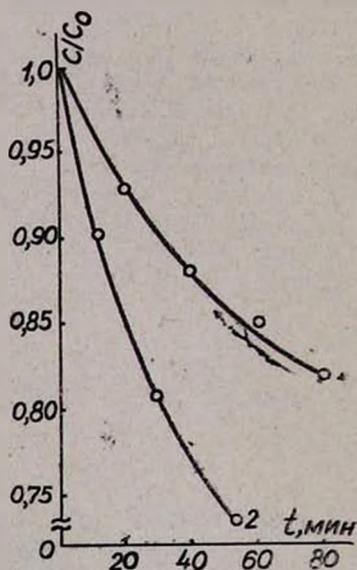


Рис. 2. Изменение во времени относительной емкости ( $C/C_0$ ) двойного электрического слоя платинового электрода в водной фазе: 1—в присутствии, 2—в отсутствие кислорода.

Для выявления процессов, протекающих в водной фазе во время индукционных периодов (рис. 1), в другой серии опытов измерялось изменение емкости двойного электрического слоя, погруженного в водную фазу платинового электрода [4]. Полученные результаты приведены на рис. 2. Кривая 2 рисунка соответствует падению емкости, связанному с адсорбцией на поверхности электрода поверхностно-активных олигомеров стирола с концевыми группами  $SO_4^-$ , образовавшихся в водной фазе в отсутствие кислорода. В присутствии кислорода образование таких олигомеров не может иметь места (константа реакции аутоокисления стирольного радикала на 5 порядков больше константы роста цепи [2], а растворимости стирола и кислорода в воде примерно одинаковы), и кр. 1 соответствует накоплению в водной фазе молекул полипер-

киси стирола. Сравнительно медленный ход падения емкости двойного электрического слоя в присутствии кислорода, помимо кинетических факторов, может быть связан и с тем, что поверхностно-активные свойства полиперекиси проявляются при более высоких степенях полимеризации, чем это имеет место у растущих олигомерных радикалов стирола.

Были сравнены стабильности латексов, синтезированных в присутствии и в отсутствие кислорода. Из латексов, полученных в присутствии кислорода, полимер выделялся при более высоких оборотах центрифугирования, что может быть связано с наличием пероксигрупп на поверхности дисперсных частиц и их взаимодействием с молекулами воды.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. F. A. Bovey, J. M. Kolthoff, J. Am. Chem. Soc., 69, 2143 (1947).
2. A. A. Miller, F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., 78, 1017 (1956).
3. C. E. Barnes, R. M. Etofson, G. D. Jones, J. Am. Chem. Soc., 72, 210 (1950).
4. А. А. Оганесян, А. В. Гукасян, В. Г. Бояджян, С. Г. Мацоян, И. А. Грицкова, А. Н. Праведников, ДАН СССР, 281, 1145 (1985).

*Армянский химический журнал, т. 33, № 5, стр. 333—335 (1985 г.)*

#### ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.124+541.127

### ГЕТЕРОГЕННОЕ ОБРАЗОВАНИЕ ПЕРОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РЕАКЦИИ ГАЗОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ $C_2H_5CHO$

За последние годы получили развитие представления, согласно которым возможно непосредственное участие поверхности в реакциях продолжения цепи [1, 2].

При исследовании явления отрицательного температурного коэффициента максимальной скорости цепной вырожденно-разветвленной реакции окисления  $C_2H_5CHO$  в области 623—803 К в пирексовых реакторах, обработанных борной кислотой, с насадкой и без нее нами установлено увеличение выхода и скорости накопления  $H_2O_2$  с ростом отношения поверхности к объему (S/V). Методика эксперимента подобна описанной в [3]. Концентрация  $C_2H_5CHO$  в воздушной смеси составляла  $1,0 \cdot 10^{17}$  *част/см<sup>3</sup>*. На рисунке представлена кинетика накопления пероксидных радикалов и пероксида водорода при 803 К при разных S/V. Максимальные концентрации радикалов в пределах ошибок эксперимента достигаются одновременно с максимальной скоростью реакции. В реакторе с насадкой поведение  $H_2O_2$  отлично от наблюдаемого в реакторе без насадки. Так, в реакторе с насадкой [ $H_2O_2$ ], достигнув максимума, практически не меняется, в то время как в реакторе без насадки она уменьшается. Количество пероксида водорода в реакторе с насад-