

5. Арицруни Г. К. — Роль гетерогенных факторов в предхолоднопламенном окислении ацетальдегида. Дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, Ереван, 1985.
6. Pauwels J. F., Carlier M., Sochet L. R. — *Phys. Chem.* 1982, № 86, p. 4330.
7. Gray B. F., Jones J. C. — *Comb. and Flame*, 1984, № 57, p. 3.
8. Погосян М. Дж., Гукасян П. С., Манташян А. А. — *Арм. хим. ж.*, 1982, т. 35, № 5, с. 288.
9. Манташян А. А., Погосян М. Д., Гукасян П. С. — *Арм. хим. ж.*, 1980, т. 33, № 1, с. 82.
10. Фристром, Вестенберг — Структура пламени. М., Металлургиздат, 1969.
11. Арутюнян Г. А. — Закономерности некоторых разреженных пламен и нестационарное состояние контактирующей поверхности. Дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, Ереван, 1980.
12. Азатян В. В., Арутюнян Г. А. — *ДАН СССР*, 1978, т. 238, № 1, с. 119.
13. Столяров Б. В., Савинов И. М., Витенберг А. Г. — Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. Л., Химия. 1978.
14. Bradley J. N., Jones G. A., Shirrow G., Tipper — Tenth, Symposium on Combustion, 1965, p. 139.

Армянский химический журнал, т. 40, № 2, стр. 81—92 (1987 г.)

УДК 541.124.7

ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ ИНГИБИРОВАНИЕ И ИНИЦИИРОВАНИЕ МНОГОЦЕНТРОВЫХ НЕРАЗВЕТВЛЕННЫХ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ

Л. А. ТАВАДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 9 VII 1986

Рассмотрена формальная кинетика многоцентровых неразветвленных цепных реакций и определены условия их избирательного ингибирования и иницирования. Определены условия избирательного ингибирования реакций жидкофазного окисления α -метилакролена.

Библ. ссылок 6.

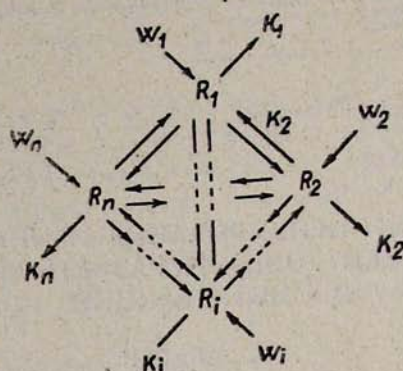
Повышение селективности химических реакций, в частности, цепных реакций окисления органических соединений, является одной из важных задач химии и химической технологии [1]. Очень часто в цепном процессе участвуют несколько активных центров — радикалов, и невысокая селективность по целевому продукту обусловлена маршрутами реакций, приводящих к образованию побочных продуктов.

Для повышения селективности данных реакций в работах [2—4] на примерах совместного окисления альдегидов и олефинов и окисления непредельных альдегидов предложен принцип избирательного ингибирования нежелательного направления реакций введением небольших добавок ингибитора. В работах [2—4] показано, что условиями, обеспечивающими избирательное ингибирование в вышеуказанных реакциях, являются: 1) отсутствие реакции превращения полипероксильных радикалов, ответственных за образование нежелательных продуктов, в ацилпероксильные, приводящие к образованию целевых продуктов; 2) избирательная реакция ингибитора с радикалом, ответственным за понижение селективности химической реакции.

В настоящей работе рассмотрена формальная кинетика многоцентровых неразветвленных цепных реакций и определены условия избирательного ингибирования, а также избирательного инициирования данных реакций для случая, когда в цепном процессе участвует произвольное число активных центров.

При описании общих закономерностей цепной реакции достаточно одноцентровое рассмотрение данных реакций [5]. При исследовании возможности изменения относительных скоростей маршрутов реакций в настоящей работе использовано многоцентровое рассмотрение цепных реакций.

Многоцентровую неразветвленную реакцию с линейными стадиями превращения радикалов можно представить в виде следующей формальной схемы:



(1)

R_i — радикал, участвующий в многоцентровой цепной реакции.

Стрелками между радикалами R_i и R_n обозначаются реакции, приводящие к превращению радикалов друг в друга.

k_{ji} — эффективная константа скорости превращения радикала R_j в радикал R_i ; k_i — константа скорости реакции гибели радикала R_i ; W_i — скорости реакции инициирования, приводящих к образованию радикала R_i .

Цепной процесс образования продукта A_i с участием радикала R_i осуществляется посредством цепей, инициированных различными радикалами. Часто средние значения длины цепей, генерированных разными радикалами (ν_j^i), равны между собой, как это имеет место, например, в цепной реакции водорода с хлором [5], в общем случае могут отличаться.

Величина ν_j^i , согласно Семенову [5], равна отношению вероятности продолжения цепи (α_j^i) к вероятности гибели цепи (β_j^i). В цепной реакции с линейными превращениями радикалов (1) величина α_j^i/β_j^i не зависит от скорости генерации других радикалов, участвующих в цепном процессе, и скорость образования продукта A_i можно представить в виде следующей суммы:

$$W_{A_i} = \sum_{j=1}^n W_j \nu_j^i = \sum_{j=1}^n W_j \alpha_j^i / \beta_j^i \quad (2)$$

l — номер произвольного радикала, по которому производится суммирование.

Из уравнения (2) имеем:

$$v_j^l = \frac{\partial W_{A_l}}{\partial W_j} = C_j^l W_{A_l} / W_j, \quad (3)$$

где

$$C_j^l = \frac{\partial W_{A_l}}{\partial W_j} \frac{W_j}{W_{A_l}} \quad (4)$$

C_j^l — определяется как ценность скорости инициирования радикалов R_j в скорости образования продукта A_l и характеризуется отношением относительного изменения скорости образования продукта A_l к относительному изменению скорости инициирования W_j .

Из уравнений (2) и (3) имеем:

$$\sum_{l=1}^n C_j^l = 1 \quad (5)$$

Средняя длина цепи образования продукта A_l в многоцентровой цепной реакции представляет собой среднюю величину из средних значений длин цепей v_j^l , зародившихся посредством разных радикалов.

$$v_{\text{ср}}^l = \frac{\sum_{i=1}^n W_i v_i^l}{\sum_{i=1}^n W_i} = \frac{W_{A_l}}{\sum_{i=1}^n W_i} \quad (6)$$

и

$$v_j^l = C_j^l v_{\text{ср}}^l \frac{\sum_{i=1}^n W_i}{W_j}.$$

В случае, когда ценность C_j^l скорости инициирования W_j в скорости образования продукта A_l равна доле W_j в суммарной скорости инициирования, длина цепи образования продукта A_l из радикала R_j равна средней длине цепи образования A_l , т. е. при

$$C_j^l = \frac{W_j}{\sum_{i=1}^n W_i}, \quad v_j^l = v_{\text{ср}}^l \quad (7)$$

Как следует из формулы (3), радикалы, участвующие в многоцентровом процессе, вносят различный вклад в скорость образования данного продукта. Последний факт позволяет предполагать возможность изменения относительных скоростей образования продуктов реакций при изменении скорости генерации или гибели радикала R_l .

Снижение и рост скорости образования продукта A_i относительно скорости образования продукта A_i при введении в реакционную систему соответственно ингибитора или инициатора радикальных реакций определяется как избирательное ингибирование или иницирование многоцентровых цепных процессов.

Условие избирательного ингибирования или иницирования многоцентровой цепной реакции в момент времени t можно записать в виде:

$$\delta_j^t = \frac{dW_{A_i} W_{A_j}}{dW_{A_j} W_{A_i}} \ll 1 \quad (8)$$

δ_j^t — коэффициент избирательного ингибирования или иницирования. Можно определить также средний коэффициент ингибирования и иницирования:

$$\bar{\delta}_j^t = \frac{(W_{A_i} - W_{A_i}^0)/W_{A_i}^0}{(W_{A_j} - W_{A_j}^0)/W_{A_j}^0} \quad (9)$$

Поскольку чаще всего интересует не относительное изменение W_{A_j} , а относительное изменение количества образованного продукта A_j к моменту времени τ , то условие избирательного ингибирования и иницирования многоцентровых цепных процессов следует в этом случае записать в виде:

$$\frac{1}{\tau} \int_0^\tau \delta_j^t dt \ll 1 \quad (10)$$

Учитывая, что $W_{A_j} = k[RH_j][R_j]$, неравенство (8) запишем:

$$\frac{d[RH_i]/[RH_i] + d[R_i]/[R_i]}{d[RH_j]/[RH_j] + d[R_j]/[R_j]} \ll 1 \quad (11)$$

В случае, когда RH является исходным соединением, условие (11) можно преобразовать в виде:

$$\frac{d[R_i][R_j]}{d[R_j][R_i]} \ll 1 \quad (12)$$

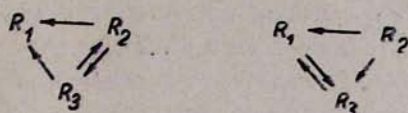
Следует отметить, что условие (12) при малых степенях превращения исходных соединений характеризует не только условие избирательности ингибирования в момент t , но и в процессе в целом.

Используя выражение (8), условие избирательного ингибирования можно представить следующим неравенством:

$$\delta_j^m \delta_m^n \delta_n^p \dots \delta_q^t \ll 1 \quad (13)$$

Для более ясного представления сущности условий (12) и (13) рассмотрим цепную реакцию, для которой элементы неравенства (13)

не превышают единицу. Тогда условие (13) следует понимать как необходимость, чтобы в любой цепочке превращений радикала R_j в радикал R_i существовало, по крайней мере, одно превращение $R_m \rightarrow R_n$, для которого коэффициент ингибирования $\delta_m^n \ll 1$. Если условно обозначить стрелкой, когда $\delta > 1$ и отсутствие стрелки при $\delta \ll 1$, то для трехцентрковой цепной реакции две возможности избирательного ингибирования продукта A_1 при взаимодействии ингибитора с радикалом R_1 можно представить следующими условными схемами:



Используя (8), δ_j^i можно выразить как

$$\delta_j^i = \frac{dW_{A_i}/d[\text{иниц.}]}{dW_{A_j}/d[\text{иниц.}]} \frac{[W_{A_i}]}{[W_{A_j}]} = \frac{\sum_{l=1}^n k_l^0 v_l^i \sum_{l=1}^n W_l v_l^j}{W_{A_i} \sum_{l=1}^n k_l^0 v_l^j} \quad (14)$$

где $k_l^0 = W_l/[\text{иниц.}]$, а $[\text{иниц.}]$ — концентрация инициатора.

Для случая, когда длины цепей образования A_j из различных радикалов близки по величине и инициатор только генерирует радикалы R_j , согласно (14), имеем:

$$v_j^i = \delta_j^i v_{cr}^i \quad (15)$$

Согласно (15) и (12), в этом случае условие избирательного иницирования образования продукта A_j , непосредственно при участии радикала R_j , требует, чтобы длина цепи образования продукта A_i , генерируемой радикалом R_j , была намного меньше средней длины цепи образования продукта A_i в суммарном цепном процессе.

$$v_j^i \ll v_{cr}^i \quad (16)$$

Определим условия избирательного ингибирования образования продукта реакции A_j относительно продукта A_i в случае, когда ингибитор взаимодействует только с одним радикалом R_n . В этом случае вероятность гибели цепи, инициированной радикалом R_i , можно представить как

$$\beta_i^j = \alpha_i^j + \gamma_i^j [\text{инг.}] \quad (17)$$

где $[\text{инг.}]$ — концентрация ингибитора, α_i^j — вероятность гибели цепи, инициированной радикалом в отсутствие ингибитора.

Используя (15), можно определить

$$\delta_j^i = \frac{dW_{A_i}/d[\text{инг.}]}{dW_{A_j}/d[\text{инг.}]} \frac{W_{A_j}}{W_{A_i}} = \frac{\sum_{l=1}^n W_l v_l^i}{W_{A_i}} \frac{\sum_{l=1}^n W_l v_l^i \tau_l^i / (\alpha \beta_l^i + \tau_l^i [\text{инг.}])}{\sum_{l=1}^n W_l v_l^i \tau_l^i / (\alpha \beta_l^i + \tau_l^i [\text{инг.}])} \quad (18)$$

Если предположить, что длины цепей образования A , из различных радикалов близки по величине, то в этом случае:

$$v_{cp}^i \delta_j^i = \frac{\sum_{l=1}^n W_l v_l^i \gamma_l^i / (\sigma \beta_l^i + \gamma_l^i [\text{инг.}])}{\sum_{l=1}^n W_l \gamma_l^i / (\sigma \beta_l^i + \gamma_l^i [\text{инг.}])} \quad (19)$$

Как видно из уравнения (19), для избирательного ингибирования образования продукта A_1 относительно образования продукта A_2 , необходимо, чтобы величины длин цепей образования продукта A_1 , генерируемых радикалами R_i (для которых τ_i^1 [инг.] не меньше σ_i^1), были значительно меньше средней длины цепи образования продукта A_2 в суммарном цепном процессе.

Выразим условия избирательного ингибирования через количественные параметры W_i , $k_{i,n}$, k_i стадий многоцентрового неразветвленного цепного процесса, используя метод стационарных концентраций для радикалов.

$$\begin{aligned} d[R_1]/dt &= W_1 + k_{21}[R_2] + \dots + k_{n1}[R_n] - \sum k_1[R_1] = 0 \\ &\vdots \\ d[R_l]/dt &= W_l + k_{1l}[R_1] + \dots + k_{nl}[R_n] - \sum k_l[R_l] = 0 \\ &\vdots \\ d[R_n]/dt &= W_n + k_{ln}[R_1] + \dots + k_{n-1,n}[R_{n-1}] - \sum k_n[R_n] = 0 \end{aligned} \quad (20)$$

k_{ln} — эффективная константа скорости линейного превращения радикала R_n в радикал R_l .

$$\sum k_i = k_{i1} + k_{i2} + k_i^0 + k_i [\text{инг.}]$$

k_i^0 и k_i — эффективные константы скорости гибели радикала R_i в отсутствие и с участием ингибитора, соответственно.

Из системы алгебраических уравнений (20) можно вычислить значения $[R_i]$ [6].

$$[R_i] = D_i/D \quad \text{и} \quad [R_i]/[R_j] = D_i/D_j \quad (21)$$

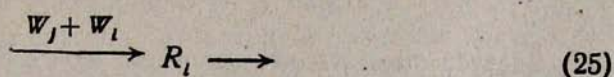
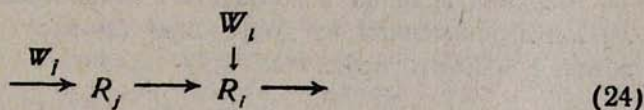
при условии, что $D \neq 0$ и $D_1 \neq 0$, где

$$D_i = \begin{vmatrix} \sum k_1 & -k_{21} \dots W_1 \dots -k_{n1} \\ -k_{12} & \sum k_2 \dots W_2 \dots -k_{n2} \\ \dots & \dots \dots \dots \dots \dots \\ -k_{1n} & -k_{2n} \dots W_n \dots \sum k_n \end{vmatrix} \quad (22)$$

$$D = \begin{vmatrix} \sum k_1 & -k_{21} \dots -k_{i1} \dots k_{n1} \\ -k_{12} & \sum k_2 \dots -k_{i2} \dots -k_{n2} \\ \dots & \dots \dots \dots \dots \dots \\ -k_{1n} & -k_{2n} \dots -k_{in} \dots \sum k_n \end{vmatrix} \quad (23)$$

Детерминант n -го порядка D_i образуется из детерминанта D при замене i -го столбца на свободные члены системы уравнений (20).

Используя уравнения (21—23) нетрудно показать, что если в схеме (1) присутствует элемент типа (24), где зародившийся радикал R_i имеет единственный путь превращения в радикал R_j , то данный элемент можно преобразовать в элемент (25), при этом порядок детерминантов (22), (23) уменьшится на единицу.



Разложим детерминант D_i по i -ому столбцу

$$D_i = (-1)^{i+1} W_1 |M'_1|_i + \dots + (-1)^{i+n} W_n |M'_n|_i \quad (26)$$

где $|M'_j|_i$ — минор детерминанта D_i , отвечающий элементу W_j , который получается из D_i вычеркиванием i -го столбца и j -ой строки [6].

Из уравнений (21) и (26) имеем:

$$W_{A_j} = k_{эф} [R_i] = k_{эф} |(-1)^{i+1} W_1 |M'_1|_i + \dots + (-1)^{i+n} W_n |M'_n|_i| / D \quad (27)$$

Уравнение (27) подтверждает справедливость выражения (2), основанного на представлении скорости образования продукта A^i в виде суммы скоростей цепных превращений, генерируемых различными радикалами. Согласно (27),

$$v_j^i = k_{эф} (-1)^{i+j} |M'_j|_i / D \quad (28)$$

Используя (12), (21), условие избирательного ингибирования и инициирования можно записать в следующем виде:

$$\delta_j^i = \frac{D_i D_0^0 / D_i^0 D - 1}{D_j D_0^0 / D_j^0 D - 1} \ll 1 \quad (29)$$

Условие (29) можно переписать для избирательного ингибирования и иницирования, соответственно, как:

$$D_i/D_i^0 \gg D_j/D_j^0 \quad (30)$$

и

$$D_i/D_i^0 \ll D_j/D_j^0$$

D_i^0 , D_j^0 — значения детерминантов D_i и D_j при концентрации ингибитора и инициатора, равной нулю.

При избирательном ингибировании многоцентровых цепных реакций очень важно определить интервал используемых концентраций ингибитора. Возможно, что концентрация ингибитора влияла бы на выполнимость условия избирательного ингибирования (29), однако интервал используемой концентрации ингибитора определяется также ограничениями на скорости образования продуктов реакций A_i и A_j . При этом нижняя граница концентрации ингибитора рассчитывается из неравенств:

$$W_{A_j}^0/W_{A_j} > p \quad \text{или} \quad D_i^0 D/D_j D^0 > p \quad (31)$$

Верхняя граница используемой концентрации ингибитора определяется ограничением на допустимое (m раз) падение скорости образования целевого продукта A_i .

$$W_{A_i}^c/W_{A_i} < m \quad \text{или} \quad D_i^0 D/D_i D^0 < m \quad (32)$$

Следует отметить, что одновременное соблюдение неравенств (31), (32) возможно только при выполнении условия избирательного ингибирования (29). Таким образом, интервал используемой концентрации ингибитора можно определить, решив неравенства (29), (31), (32). В тех случаях (см. выше), когда изменение скорости образования продуктов A_i и A_j в момент времени τ не характеризует суммарное количество образовавшихся в реакции продуктов A_i и A_j , интервал необходимой концентрации ингибитора определяется из неравенства (10), а также следующих неравенств:

$$\frac{\int_0^\tau W_{A_j}^c dt}{\int_0^\tau W_{A_j} dt} > p, \quad \frac{\int_0^\tau W_{A_i}^0 dt}{\int_0^\tau W_{A_i} dt} < m \quad (33)$$

Очевидно, что одновременному соблюдению условий (31) и (32) способствует избирательное воздействие ингибитора, т. е. ингибитор с большей вероятностью должен реагировать с радикалами, которые приводят к снижению величины W_{A_j} , и с меньшей вероятностью с радикалами, которые приводят к снижению величины W_{A_i} .

Таким образом, интервал используемой концентрации ингибитора, который приводит к увеличению отношения W_{A_i}/W_{A_j} в многоцентровом цепном процессе, определяется ограничениями на W_{A_i} и W_{A_j} , а также условием $\delta_j^i \ll 1$.

Определим условие избирательного ингибирования продукта A_1 для двухцентральной цепной реакции. Из неравенства (30) получим:

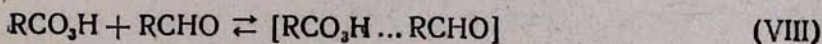
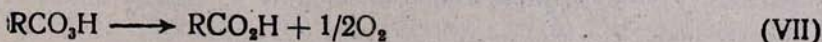
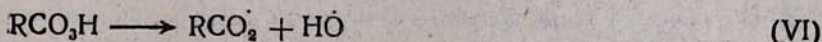
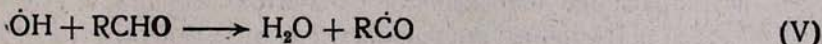
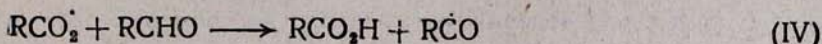
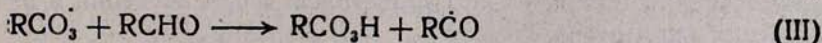
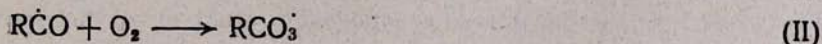
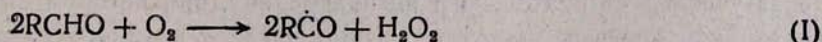
$$\{k_2^0 + k_{21}(1 + W_2/W_1)\}/k_2 \gg \{k_1^0 + k_{12}(1 + W_1/W_2)\}/k_1 \quad (34)$$

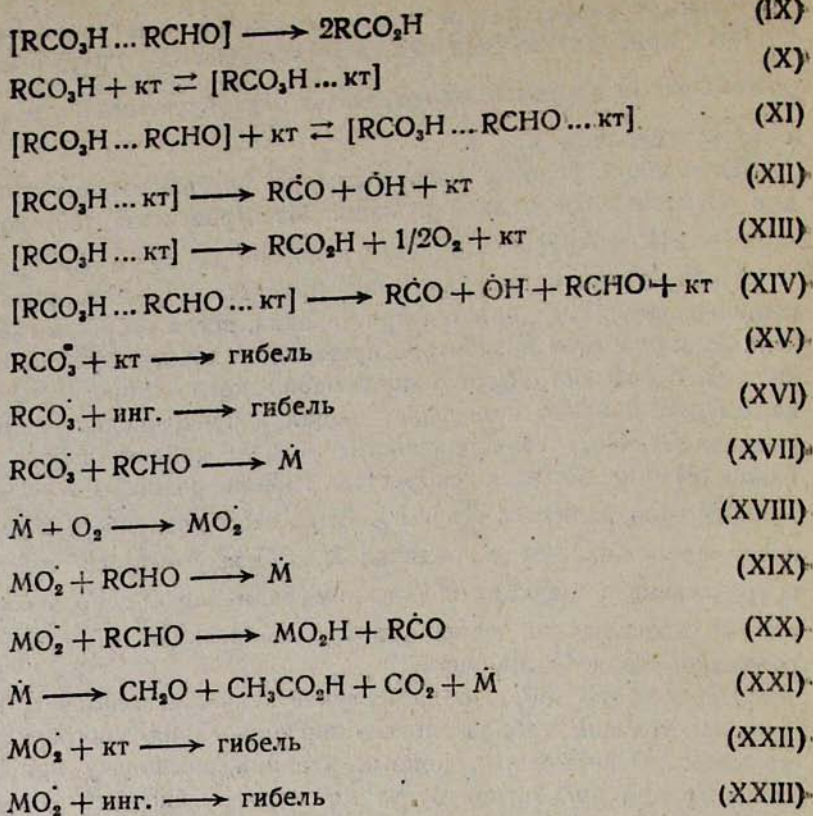
Избирательное ингибирование продукта A_1 для двухцентральной цепной реакции выполняется при условии, когда скорость гибели радикала R_1 с участием ингибитора превышает скорость превращения радикала R_1 в радикал R_2 , и одновременно когда скорость гибели радикала R_2 не намного превышает скорость превращения радикала R_2 в радикал R_1 . По всей вероятности, условие избирательного ингибирования (8) определяется скоростью гибели радикала R_j и скоростью превращения радикала R_j в R_i . При этом под гибелью радикала R_j и его превращением в радикал R_i подразумевается не только непосредственная реакция с участием радикала R_j , но и возможность данных превращений посредством ряда реакций с участием других радикалов цепного процесса.

Неравенство (30) в общем случае нельзя использовать для определения условий избирательного ингибирования многоцентровых вырожденно-разветвленных цепных реакций, поскольку при изменении концентрации ингибитора будут меняться и скорости вырожденного разветвления. Однако для простых случаев, когда введение ингибитора в реакционную систему незначительно влияет на скорость вырожденного разветвления или данное изменение можно оценить, для вычисления условия избирательного ингибирования можно использовать неравенство (30).

Определим условие избирательного ингибирования цепной реакции окисления α -метилакролеина в жидкой фазе в присутствии катализатора и ингибитора.

Цепной процесс окисления α -метилакролеина в жидкой фазе на основании экспериментальных данных и их теоретического обсуждения представляется совокупностью следующих стадий [4]:



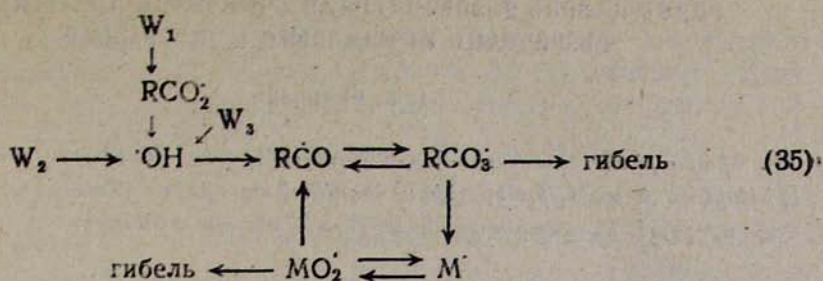


где RCHO — α -метилакролеин, RCO — ацильный радикал, $\dot{\text{M}}$ — алкильный полипероксильный радикал, кт — катализатор.

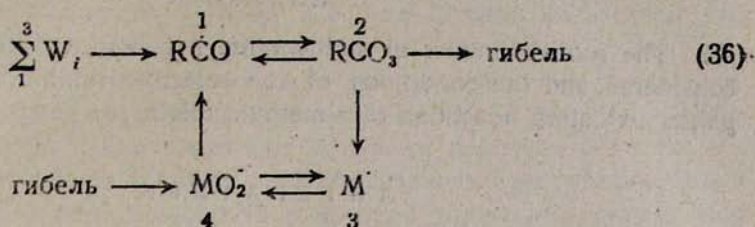
В реакции жидкофазного окисления α -метилакролеина образуются продукты реакций (II—XIV) с участием альдегидной группы (α -метилакриловая и α -метилперакриловая кислоты) и продукты реакций (XVIII—XXIII) с участием двойной связи (формальдегид, уксусная кислота, двуоксид углерода, полипероксид).

Как видно из схемы жидкофазного окисления α -метилакролеина, продуктом реакции, ответственным за вырожденное разветвление цепей, является α -метилперакриловая кислота. Поскольку нас интересует условие избирательного ингибирования, при котором скорость образования целевых продуктов, в том числе α -метилперакриловой кислоты, не изменяется, можно с хорошей точностью не учитывать изменение скорости вырожденного разветвления при введении в реакционную систему ингибитора.

С целью определения условия, при котором возможно избирательное ингибирование образования продуктов реакций с участием двойной связи, представим вышеприведенную совокупность стадий (I—XXIII) реакций жидкофазного окисления α -метилакролеина в виде формальной схемы многоцентрового цепного процесса, аналогичной схеме (1).



Используя преобразование (19), схему (35) можно представить как четырехцентровую цепную реакцию.



Согласно неравенствам (26), (29) и (30), условие избирательного ингибирования нежелательных продуктов, образующихся с участием полипероксильного радикала в реакции жидкофазного окисления α -метилакролеина следующее:

$$\delta_4^2 \ll 1 \quad \text{или} \quad D_2/D_2^0 \gg D_4/D_4^0 \quad (37)$$

При соблюдении неравенства (34) интервал используемой концентрации ингибитора определяется также неравенствами

$$D_4^0 D/D_4 D^0 > p, \quad D_2^0 D/D_2 D^0 < m \quad (38)$$

Из условий (37), (38) для реакции жидкофазного окисления α -метилакролеина нетрудно аналитически вычислить условие (39) и далее интервал концентрации ингибитора (40), при котором осуществляется избирательное ингибирование нежелательного направления реакции

$$(k_4^0 + k_{41})/k_4 [\text{инг.}] \ll 1 \quad (39)$$

$$(k_4^0 - k_{41})/k_4 \ll [\text{инг.}] < am - b \quad (40)$$

где

$$a = \frac{k_{23}k_4^0 + k_{41}k_2^0 + k_2^0k_4^0}{k_2(k_4^0 + k_{41})}, \quad b = k_{23}/k_2 + k_{41}/k_4$$

Из неравенства (40) следует, что существованию интервала концентрации ингибитора, при котором наблюдается избирательное ингибирование нежелательного направления реакции, способствуют малые значения k_{41}/k_4 и k_2/k_4 , или иными словами, слабая скорость превращения радикала MO_2 в радикал RCO и избирательность взаимодействия ингибитора.

Լ. Ա. ԹԱՎԱԴՅԱՆ

Դիտարկված է բազմակենտրոն չճյուղավորված շղթայական ռեակցիաների
կինետիկան և α -մեթիլակրոլինի հեղուկաֆազ օքսիդացման ռեակցիայի հա-
մար որոշված են ընտրողական արգելակման պայմանները:

SELECTIVE INHIBITION AND INITIATION OF MULTICENTRED NON-BRACHED CHAIN REACTIONS

L. A. TAVADYAN

The formal kinetics of multicentred non-branched chain reactions is
considered and the conditions of the selective inhibition of the liquide
phase oxidation reactions of α -methylacrolein are determined.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н. М. — Проблемы селективности химических реакций. — Усп. хим., 1978, т. 47, с. 1329.
2. Тавадян Л. А., Маслов С. А., Блюмберг Э. А., Эмануэль Н. М. — ЖФХ, 1977, т. 51, с. 1301.
3. Тавадян Л. А., Маслов С. А., Блюмберг Э. А. — Нефтехимия, 1977, т. 18, № 5, с. 667.
4. Тавадян Л. А., Брин Э. Ф. — Кин. и кат., 1981, т. 22, № 3, с. 752.
5. Семенов Н. Н. — Цепные реакции, Л., Госхимиздат, 1934.
6. Курош — Курс линейной алгебры.

Армянский химический журнал, т. 40, № 2, стр. 92—95 (1987 г.)

УДК 541.127+678.744.422

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОКИСЛЕННОГО ХЛОРОПРЕНА

К. А. НЕРСЕСЯН, Р. О. ЧАЛТЫКЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 9 VII 1985

Показано, что хлоропрен, очищенный четырехкратной вакуумной перегонкой, при пониженных температурах, не подвергается самопроизвольной полимеризации. В процессе окисления хлоропрен полимеризуется за счет разложения образовавшихся перекисных соединений. Зависимость скорости полимеризации от концентрации перекисных соединений подчиняется закономерностям радикальной полимеризации.

Рис. 1, табл. 2, библиограф. ссылки 7.

Актуальность проблемы окисления хлоропрена и изучения дальнейшей полимеризации заключается в том, что образующиеся при окислении хлоропрена перекисные соединения, с одной стороны, активируют полимеризацию, с другой — ускоряют образование разветвленных и