

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

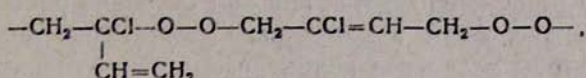
Поступило 9 VII 1985

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, библи. ссылок 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

сшитых полимеров, снижая растворимость и способствуя их преждевременной вулканизации [1]. Согласно работам [2, 3], наиболее вероятное строение перекиси, образующейся из хлоропрена, следующее:



что подтверждается увеличением количества омыляемого хлора при окислении хлоропрена. По данным работы [4], окисление промышленного хлоропрена-ректификата при температурах ниже 0° практически не протекает в течение 1,5 ч. Показано также, что при повышении температуры количество перекиси во времени растет. Определена эффективная энергия активации распада перекиси, равная 15,2 ккал/моль. В работах [3, 5] установлено, что наличие в хлоропрене окисленных форм приводит к увеличению скорости полимеризации. В [5] показано также, что процесс полимеризации окисленного хлоропрена протекает аналогично полимеризации под влиянием перекиси бензоила.

В перечисленных работах не приводятся данные по кинетике полимеризации окисленного хлоропрена в массе, а также отсутствуют указания на то, что параллельно с окислением хлоропрена протекает полимеризация.

С этой целью нами проведено кинетическое исследование процесса полимеризации, протекающего параллельно с окислением хлоропрена, а также зависимости скорости полимеризации хлоропрена от количества перекисных соединений при дозированном окислении.

Экспериментальная часть и обсуждение

Предварительно очищенный 4-кратной вакуумной перегонкой при пониженной температуре хлоропрен подвергался окислению на кислородной установке при 25° и постоянном перемешивании при атмосферном давлении. Через каждые 20 мин отбиралась проба и определялось количество перекиси йодометрическим способом [6]. За полимеризацией в процессе окисления наблюдали рефрактометрически. Для этого были построены калибровочные кривые зависимости показателя преломления от концентрации растворенного в стабилизированном мономере полихлоропрена. По этой кривой сравнением с показателем преломления окисленного хлоропрена определялась степень конверсии. Данные, связывающие концентрацию перекисей со степенью конверсии, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Время, мин	$[\text{O}_2] \cdot 10^3$, моль/л	$[\text{ROOR}] \cdot 10^3$, моль/л	Процент конверсии
20	3,01	2,57	0,51
40	5,18	5,54	1,25
60	7,68	9,02	1,87
80	16,09	15,26	2,50
100	24,08	20,49	3,10
120	28,70	25,01	3,70

Кинетика полимеризации предварительно окисленного хлоропрена изучалась dilatометрически. Установлено, что 4-кратно перегнан- ный на вакуумной установке при пониженных температурах хлоропрен в течение 2 ч не полимеризуется при 25°. Согласно работе [4], при на- личии окисленных форм в хлоропрене достаточно температур выше 0° для того, чтобы хлоропрен полимеризовался с измеримой скоростью, т. е. отсутствие полимеризации при 25° в течение 2 ч может служить гарантией практически полной очищенности хлоропрена от перекисей. Очищенный таким образом хлоропрен окислялся на установке погло- щения кислорода строго определенное время, после чего на вакуумной установке откачивался растворенный в нем непрореагированный кис- лород. Далее изучалась кинетика полимеризации окисленного хлоро- прена. Концентрация перекисей определялась до начала полимеризации. Температура термостата сохранялась равной 25°±0,1. В табл. 2 приве- дены значения скорости полимеризации хлоропрена при 25° в зависи- мости от концентрации перекисных форм в окисленном хлоропрене.

Таблица 2

$[ROOR] \cdot 10^4$, моль/л	$W_{пол} \cdot 10^4$, моль/л·с
1,75	2,57
7,00	6,70
17,50	10,95
27,40	12,54
160,95	33,00

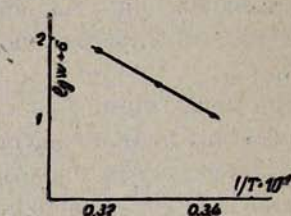


Рис. Аррениусовская зависимость для определения эффективной энергии активации полимеризации окисленного хлоропрена.

Линейность зависимости скорости полимеризации от $[ROOR]^{0,5}$ говорит о том, что полимеризация окисленного хлоропрена подчиняется законо- мерностям инициированной радикальной полимеризации.

При фиксированной концентрации перекиси $2,07 \cdot 10^{-3}$ моль/л опре- делена эффективная энергия активации полимеризации (рис.), равная 17,7 ккал/моль. Определение энергии активации проводилось в интер- вале до 40°, т. к. при более высоких температурах происходит также интенсивное окисление полихлоропрена, что может привести к ложным значениям эффективной энергии активации полимеризации. В работе [7] утверждается, что при полимеризации окисленного хлоропрена в системе имеет место наличие двух типов перекисных инициаторов, рас- пад которых соответствует параметрам уравнения Аррениуса $E_1 = 18,5 \pm 0,1$ и $E_2 = 16 \pm 3$ ккал/моль, с сильно отличающимися значениями предэкспонентов. В нашем случае анализ кривых полимеризации окис- ленного хлоропрена приводит к одному значению энергии активации (17,7 ккал/моль), причем никаких отклонений не замечается, что гово- рит о наличии в системе одного типа инициатора.

Յույց է տրված, որ ցածր շերմաստիճանների և ճնշման տակ քառակի թորված քլորոպրենը չի ենթարկվում ինքնաբերաբար պոլիմերման: Օքսիդացման քննադրում քլորոպրենը պոլիմերվում է իր մեջ առաջացած պերօքսիդային միացությունների քայքայման հետևանքով: Պոլիմերացման արագության կախումը պերօքսիդային միացությունների կոնցենտրացիայից ենթարկվում է հարուցված ռադիկալային պոլիմերացման օրինաչափություններին:

THE POLYMERIZATION KINETICS OF OXIDIZED CHLOROPRENE

K. A. NERSESSIAN, R. H. CHALTIKIAN and N. M. BEYLERIAN

It has been demonstrated that chloroprene purified by four subsequent low-temperature vacuum distillations undergoes no spontaneous polymerization. In the oxidation process chloroprene polymerizes due to the decomposition of peroxide compounds formed in it. The dependence of polymerization rate upon the concentration of peroxide compounds is submitted to radical polymerization law regularities.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Williams J., Walker H. — Ind. Eng. Chem., 1933, vol. 25, p. 199.
2. Kern W., Stelman J. — Makromol. Chem., 1951, vol. 1, № 2, p. 199.
3. Клебанский А. Л., Сорокина Р. М. — ЖПХ, 1962, т. 35, с. 2735.
4. Амбарцумян А. Х., Хайкина Х. С., Атоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1968, т. 21, № 4, с. 290.
5. Kern W., Jockosoh H., Wolfram A. — Makromol. Chem., 1950, vol. 43, p. 213.
6. Антоновский В. Л., Бузланова М. М. — Анал. хим. пероксидных соед., М., Химия, 1978, с. 23.
7. Ebdon J. R., Lehrle R. S., Robb J. C. — Kinetics and Mech. Polyreachs., препринт, Будапешт, 1969, т. 3, с. 11.

Армянский химический журнал, т. 40, № 2, стр. 95—99 (1987 г.)

УДК 547.292.39 : 542.921.2.541.127

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ НАДМУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

П. С. АТАЯН, Л. А. НЕРСЕСЯН, А. М. ТЕР-СТЕПАНИАН, Н. П. ЛОБАНОВА,
В. Г. ХАРЧУК, Л. А. ПЕТРОВ и И. П. КОЛЕНКО

Ереванское производственное объединение «Ереванвитамины»
Институт химии УНЦ АН СССР, Свердловск

Поступило 26 VI 1985

Изучено жидкофазное каталитическое разложение надмуравьиной кислоты в среде муравьиной кислоты в присутствии H_2SO_4 и сульфокатионитов. Показано, что реакция подвержена кислотному катализу, причем эффективность сульфокатионитов в данной реакции выше, чем серной кислоты.

Рис. 2, библиограф. ссылки 11.