

ween molybdoniobic heteropolyacid (MNA) with the basic dyemethylene blue (MB), the optimum conditions of MNA formation, its basicity and composition have been studied.

It has been established, that, depending on solution acidity and MNA formation period, trisubstituted ionic associated of 6th and 8th molybdenum series are formed, and their utilization sharply increases the sensitivity of the photometric determination of  $Nb^V$   $E_{556} = 3,3 \cdot 10^5 l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ;  $C_{lower} = 9.3 \text{ ng/ml}$ ;  $C_{upper} = 6.5 \text{ lg/ml}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бабко А. К., Шкаравский Ю. Ф. — ЖНХ, 1962, т. 7, № 7, с. 1565.
2. Шкаравский Ю. Ф. — ЖАХ, 1963, т. 18, № 2, с. 196.
3. Шкаравский Ю. Ф. — ЖНХ, 1965, т. 10, № 5, с. 1179.
4. Давыдов А. Л., Найдсберг З. М., Бурксер Л. Е. — Зав. лаб., 1947, т. 13, № 9, с. 1038.
5. Norwitz G., Codell M. — Anal. Chem., 1954, vol. 26, № 7, p. 1230.
6. Забоева М. И., Барковский В. Ф. — ЖАХ, 1962, т. 17, № 8, с. 955.
7. Барковский В. Ф., Забоева М. И. — ЖНХ, 1965, т. 10, № 4, с. 900.
8. Забоева М. И., Бондарева Т. Н., Штейгер З. Г., Саврулина В. И. — ЖНХ, 1968, т. 13, № 1, с. 127.
9. Забоева М. И., Саврулина В. И. — Изв. вузов, Химия и химическая технология, 1968, т. 11, № 5, с. 524.
10. Guyon J. C., Wallace G. W., Mellon M. G. — Anal. Chem., 1962, vol. 34, № 5, p. 640.
11. Забоева М. И., Сурин И. Т., Серкова А. В. — ЖАХ, 1973, т. 28, № 9, с. 1736.
12. Назаренко В. А., Ягнятинская Г. Я. — Зав. лаб., 1972, т. 38, № 12, с. 1427.
13. Зайчикова Л. Б. — Зав. лаб., 1949, т. 15, № 9, с. 1025.
14. Авт. свид. 983061 (1981), СССР/Мирзоян Ф. В., Тараян В. М., Карапетян А. А. — Бюлл. изобр. 1982, № 47.
15. Авт. свид. 1081127 (1983), СССР/Мирзоян Ф. В., Тараян В. М., Карапетян А. А. — Бюлл. изобр. 1983, № 11.
16. Ellenburg J. J., Leddicotte G. W., Moor M. L. — Anal. Chem., 1954, vol. 26, № 7, p. 1045.

Армянский химический журнал, т. 40, № 6, стр. 371—386 (1987 г.)

#### ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.956.3

#### ГЕКСАХЛОРБУТАДИЕН

С. Л. ЭНФИАДЖЯН, Л. А. САРКИСЯН, В. А. ДАНИЕЛЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 X 1986

Различные методы синтеза, промышленное производство гексахлорбутадиена, его физические, химические и биологические свойства, а также области применения подробно рассмотрены Коганом в двух обзорах [1, 2]. Со времени последнего обзора прошло уже более двадцати лет, и за это время химия гексахлорбутадиена (ГХБ) получила

свое дальнейшее развитие. Интерес к ГХБ объясняется, с одной стороны, его высокой прочностью, химической и термической стабильностью, с другой, повышенной биологической активностью.

В настоящее время возникла необходимость обобщения и, по возможности, систематизирования того большого и интересного материала, который появился после опубликования указанных обзоров [1, 2] в литературе.

### 1. Методы синтеза

Различные способы получения ГХБ из частично хлорированных линейных углеводородов с конечной чистотой продукта выше 99% описаны и обобщены в японской статье [3]. В патенте [4] разработан метод синтеза ГХБ (выход 90%) из *n*-бутана, *n*-бутилена и бутадиена или их смеси путем смешивания с хлором и пропускания при скорости  $>5$  м/с через реакционную зону, нагретую до 380—600°.

Советскими исследователями [5, 6] показано, что при исчерпывающем хлорировании бутадиена в кипящем слое катализатора (активированный уголь, пемза, перлит, кварцевый песок) при 350—500° и молярном соотношении 5:1 получается ГХБ с выходом 87%. Рассмотрено влияние основных факторов—времени контакта, соотношения компонентов—на процесс исчерпывающего хлорирования *n*-бутана, на состав и качество ГХБ [7].

Интересно, что при пиролизе четыреххлористого углерода в высокочастотной газоразрядной плазме выход образующегося ГХБ, наряду с другими хлоруглеродами, составляет всего 3% [8].

Симонов и сотр. [9, 10] описали опытно-промышленную установку, на которой *n*-бутан, хлор-газ и азот смешивают в струйных смесителях и подают в вертикальный цилиндрический реактор с кипящим слоем катализатора (кварцевый песок) при 360—475°. При объемном расходе реагентов 500—550 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·ч и времени пребывания в реакционной зоне 10—12 с достигнута производительность 95—110 кг/м<sup>3</sup>·ч, при этом неочищенный продукт содержит 82—85% ГХБ. Ими же специально разработан катализатор для процесса получения ГХБ исчерпывающим хлорированием бутана в кипящем слое кварцевого песка и хлористого натрия; содержание целевого продукта в сырце достигает 94% [11, 12]. Теми же авторами [13, 14] предложен также способ получения ГХБ и других хлорированных углеводородов (перхлорциклопентандиен, перхлорэтилен и др.) путем одностадийного газофазного хлорирования соответствующих углеводородов в реакторе в кипящем слое контакта в газовой фазе. При этом проведена технико-экономическая оценка различных методов получения ГХБ [14] с целью определения наиболее эффективного метода его производства. В основу технико-экономического сравнения заложены данные проектных разработок с учетом работы опытно-промышленной установки. Анализ полученных данных показывает, что более эффективен метод одностадийного хлорирования бутан-бутиленовой фракции. Недостатком этого способа является необходимость применения хлора в большом избытке и, следовательно, извлечения его из отходящих газов для возвращения в цикл. В япон-

ском патенте [15] описан синтез ГХБ с высоким выходом (99,8%) из 1,2,3,4-тетрахлорбутана, получаемого хлорированием бутадиена хлором при температуре 400—600° со временем контакта 6 с.

Во французской работе [16] патентуется способ образования и выделения ГХБ и других перхлорпроизводных ( $CCl_4$ ,  $C_2Cl_4$ ,  $C_3Cl_6$ ,  $C_6Cl_6$ ) из промышленных отходов производств хлорвинила, оксида пропилена и неопрена.

В румынском патенте [17] описывается способ извлечения ГХБ с чистотой 99% из отходов производства хлорсодержащих углеводородных растворителей, получаемый, в частности, хлорированием пропилена.

Захаркин и Уфимцев [18] предлагают способ очистки ГХБ от хлоркислородсодержащих соединений и гидролизного хлора путем последовательной обработки технического ГХБ 1% водным раствором персульфата калия. Этими же авторами предложен более усовершенствованный способ [19] очистки технического ГХБ, до 98,5% чистоты.

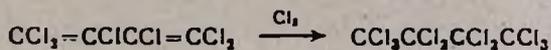
В румынских патентах [20, 21] описываются способы извлечения ГХБ из отходов производства хлорсодержащих углеводородов.

В работе [22] предлагается способ очистки перхлоруглеводородов в том числе и ГХБ от кислых примесей нейтрализацией сухим аммиаком.

## 2. Химические свойства

Ранее считалось, что ГХБ в химическом отношении инертен, обладает «насыщенным» характером [1, 2]. Однако более поздними и новейшими исследованиями внесены уточнения в представления о химических свойствах ГХБ.

Действительно, ГХБ—относительно инертное соединение, устойчивое при обычной температуре к действию минеральных кислот и оснований, однако в особых условиях он проявляет реакционную способность. При хлорировании ГХБ в автоклаве при 550° имеет место фрагментация с образованием гексахлорэтана [23]. В американском патенте [24] показано, что возможно проведение процесса без фрагментации в условиях фотохимического хлорирования (УФ светом) жидким хлором при—10° с образованием декахлорбутана.



Однако отмечается, что проведение той же реакции при более высокой температуре (30—200°) приводит к фрагментации ГХБ с образованием гексахлорэтана, тетрахлорэтилена и др., что наблюдали также японские исследователи [25, 26].

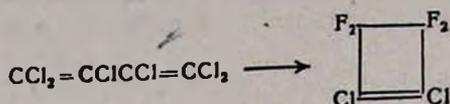
Термическое хлорирование ГХБ при 500—750° приводит к продукту полной фрагментации—четыреххлористому углероду [27].

При хлорировании же ГХБ выше 750° преобладает реакция ароматизации с образованием гексахлорбензола [28].

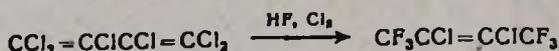
Найдено, что ГХБ под влиянием избытка безводного фтористого водорода в присутствии фторида цинка при 300—500° циклизуется в

полифторированные пергалондциклобутены (обычно содержащие  $\leq 3$  атомов хлора и 3—6 атомов фтора) [29], которые предлагаются в качестве теплоносителей, диэлектрических жидкостей и полупродуктов органического синтеза.

В другом патенте [30] указано, что в результате взаимодействия ГХБ с безводным фтористым водородом при  $400^\circ$  в присутствии хлористого кобальта, осажденного на оксиде алюминия, образуется 1,2-дихлор-3,3,4,4-тетрафторциклобутен.



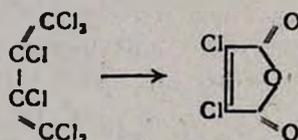
В патенте [31] описан способ получения 2,3-дихлоргексафторбутена-2 при термической ( $50\text{--}150^\circ$ ) обработке ГХБ в смеси с  $\text{SbF}_3$  и  $\text{SbCl}_5$ . Названный продукт с выходом 79% был получен также при пропускании смеси ГХБ, хлора и фтористого водорода при  $320^\circ$  над хромовым катализатором [32].



В патенте [33] описывается способ получения указанного продукта с выходом 86% путем взаимодействия фтористого водорода и хлора с ГХБ при  $300\text{--}500^\circ$ , под давлением в присутствии окиси алюминия.

Показано, что фторирование ГХБ с помощью фторидов щелочных металлов в N-метилпирролидоне или диметилформамиде при  $150\text{--}250^\circ$  протекает стереоспецифично с образованием более 95% *транс*-2,3-дихлоргексафторбутена-2 [34, 35], а не смеси *цис*- и *транс*-изомеров, как было указано ранее в работе [36].

Установлено, что ГХБ не взаимодействует с двуокисью азота даже при  $100^\circ$  [37, 38]. Однако под действием дымящей азотной кислоты при  $130^\circ$  и при дальнейшей обработке конц. серной кислотой при  $170^\circ$  ГХБ образует дихлормаленновый ангидрид (70%) [39].



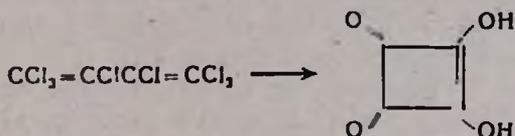
Изучено окисление ГХБ [40, 41] кислородом воздуха в газовой фазе на проточной установке с кипящим слоем катализатора при  $280\text{--}520^\circ$  и предложен способ получения дихлормаленинового ангидрида с выходом 73 мол. % (на прореагировавший ГХБ).

Дихлормаленновый ангидрид получен также окислением ГХБ на ванадий-фосфорном катализаторе при  $400^\circ$  с выходом 51% (селективность—80%) [42].

В серии работ [43—48] описаны кинетические закономерности и механизм окисления ГХБ молекулярным кислородом при  $100\text{--}200^\circ$  и облучении ионизирующими источниками. На основании полученных результатов предложен способ получения хлорангидридов хлорзамещен-

ных алифатических кислот (дихлормалеиновой, тетрахлорантарной и др.).

Поведение ГХБ в условиях сернокислотного гидролиза исследовано различными авторами [49—56]. В работе [49] показано, что перхлоруглероды ряда  $\text{Cl}(\text{CCl}=\text{CCl})_n\text{Cl}$ , в том числе и ГХБ ( $n=2$ ) подобно насыщенным хлоруглеродам (в отличие от неполностью хлорированных углеводородов), не взаимодействуют с серной кислотой. Однако под действием олеума (45%  $\text{SO}_2$ ) при 75—95° после гидролиза промежуточных продуктов ГХБ образует 1,2-диоксициклобутендион-3,4, так называемой квадратной кислоты [50].



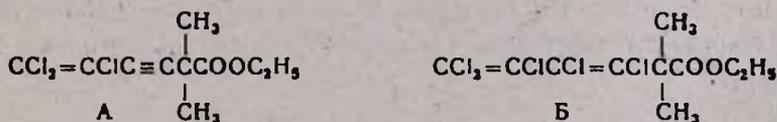
В немецком патенте [51] предложен улучшенный способ получения квадратной кислоты, которую можно использовать как полупродукт для синтеза стабилизаторов, красителей, бактерицидных препаратов и фунгицидов.

Реакцией ГХБ с алкоголями щелочных металлов при pH 8 с выходом до 80% получен 1-алкоксиперхлор-1,3-бутадиен [57].

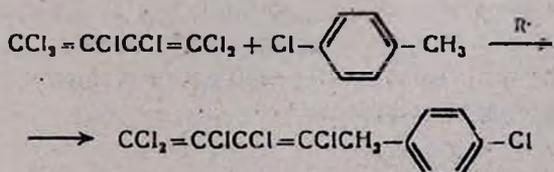


Описан синтез перхлорбутадиенаминов реакцией ГХБ с избытком морфолина, пиперидина или пирролидона [58]. Взаимодействием ГХБ с бутиллитием в атмосфере азота при 0° получены продукт дехлорирования—тетрахлорвинилацетилен (45%) и продукт алкилирования последним бутиллития (29%) (положение бутильной группы не установлено) [59].

Интересно, что конденсацией [60] литийенолята этилового эфира изомаляной кислоты с ГХБ получен продукт с трихлорениновой структурой (А), в то время как натриевый енолят образует продукт с пентахлордиеновой структурой (Б), строение которых подтверждено гидрированием и спектральными методами.

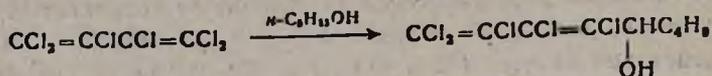


Имеется патентное указание [61] о том, что конденсация ГХБ с *n*-хлортолуолом (в автоклаве при 130—140°) в присутствии свободно-радикальных агентов (дитетрабутилпероксид) протекает по схеме:



полученный продукт можно использовать в качестве нового инсектицида.

В условиях свободно-радикальной реакции в присутствии третбутилпероксида ГХБ реагирует с *n*-амиловым спиртом с образованием диенспирта с выходом 21% [62] по схеме:



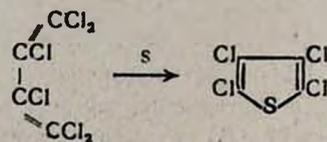
При воздействии  $\gamma$ -радиацией на смесь ГХБ и циклогексана наблюдается выделение хлористого водорода с образованием соединения  $\text{C}_4\text{Cl}_5\text{—C}_6\text{H}_{11}$ , в котором, по-видимому, циклогексильные остатки связаны с первичным углеродным остатком ГХБ [63].

Как известно, ГХБ не вступает в реакцию диенового синтеза, в частности, ни с маленовым ангидридом, ни с хиноном [2], что объясняется делокализацией  $\pi$ -электронного облака трихлорвинильной группы, нарушением  $\pi$ - $\pi$ -сопряжения двойных связей и отсутствием конформационных стереоизомеров диеновой системы.

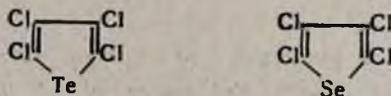
Было показано [64], что ГХБ не взаимодействует и с гексафторбутадиеном.

Сообщение азербайджанских ученых [65] о диеновом синтезе ГХБ с малениновым ангидридом с количественным выходом было опровергнуто рядом авторов [66, 67]. Поставленные нами опыты по воспроизведению этой реакции также не увенчались успехом.

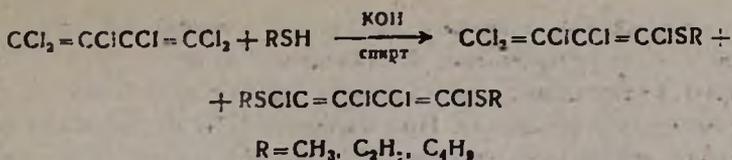
Из синтезов на базе ГХБ особый интерес представляет получение тетрахлортиофена. Известно [68], что при взаимодействии расплава серы с ГХБ в пределах 200° с хорошим выходом образуется тетрахлортиофен. В более позднем патенте выход тетрахлортиофена доведен до 90% [69].



Оказалось, что в аналогичную реакцию гетероциклизации ГХБ вступает и с элементарным теллуром и селеном [70] при 250° с образованием тетрахлортеллурофена (выход 14%) и тетрахлорселенофена (выход 32%).



В американском [71] и немецком [72] патентах описан метод получения 1-алкилмеркаптопентахлорбугадиенов взаимодействием меркаптанов с ГХБ в присутствии спиртовой щелочи при нагревании. При этом с более низкими выходами (~10%) получают и 1,4-бис-алкилмеркаптотетрахлорбугадиены.



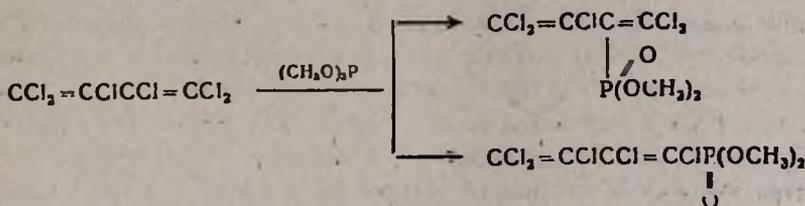
Синтез и некоторые реакции серусодержащих перхлорбутадиенов приведены также в работе [73].

Реакция ГХБ с *трет*-бутилтиолатом натрия в диметилсульфоксиде приводит к продукту дехлорирования и замещения хлора даже при комнатной температуре [74] по схеме:



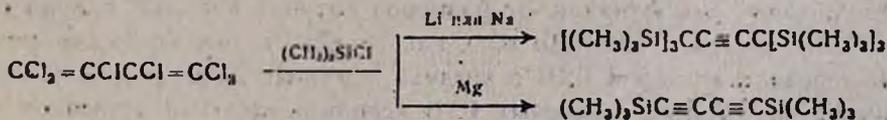
При проведении реакции в этаноле получаются соединения, содержащие менее четырех органосульфогрупп.

Описан способ получения [75, 76] смеси эфиров перхлорбутадиенофосфоновой кислоты путем взаимодействия ГХБ с триметилфосфитом при 150°.



Полученные фосфорорганические соединения пригодны в качестве пластификаторов и добавок, снижающих горючесть полимерных материалов.

Показано, что при взаимодействии смеси ГХБ и триметилхлорсилана с металлическим литием или натрием в растворе ТГФ образуется 1,4-бис(триметилсилил)-2-бутин (выход 40%) с примесью изомера с алленовой структурой (4,8%). Интересно, что триметилсилилирование ГХБ в присутствии металлического магния приводит к кремнийорганическому соединению диацетиленового ряда [77, 78]. Предложен радикальный механизм этой реакции [79].



### 3. Физические свойства

Довольно детально исследованы структура, физические, физико-химические, термодинамические параметры и разработаны аналитические методы определения ГХБ, представляющие интерес при использовании этого вещества в разных областях.

Так, в работе [80] приведены результаты исследования колебательных спектров ГХБ и проведен его конформационный анализ. Рас-

считаны потенциальные кривые внутреннего вращения вокруг одинарной связи С-С и установлено, что введение атомов хлора в молекулу бутаднена-1,3 уменьшает сопряжение и увеличивает барьер внутреннего заторможенного вращения. При изучении ГХБ методом газовой электронографии установлено также [81], что его молекула обладает *гош*-конформацией, промежуточной между *син*- и *анти*- формами. Теплофизические параметры ГХБ изучены разными исследователями. Теплоты образования и сгорания приведены в работах [82—84], причем в последней работе приводится значение энтальпии сгорания  $\Delta H = 5,85 \pm \pm 0,86$  ккал/моль и вычислена теплота образования ГХБ в состоянии идеального газа.

Имеются также данные по свойствам бинарных систем с участием ГХБ. Например, исследована зависимость температур кипения от состава бинарных систем ГХБ-тетрахлорсилан и ГХБ-трихлорсилан, а также рассчитаны коэффициенты активности в этих системах [85]. При изучении равновесия в хлорорганических бинарных смесях установлено [86], что для пары ГХБ—гексахлорэтан имеет место положительное отклонение от идеальности по сравнению с расчетными данными на основании законов Рауля и Дальтона. В связи с применением ГХБ в сельском хозяйстве особый интерес представляют данные по испарению, адсорбции и абсорбции, а также аналитические методы определения содержания ГХБ в газовой и жидких средах. В работе [87] изучено испарение ГХБ при его применении в качестве противofilлоксерного средства и найдено, что использование ГХБ, нанесенного на гранулированный суперфосфат, уменьшает его испарение по сравнению с жидким способом применения.

Абсорбируемость и хемосорбцию ГХБ на платинированной платине при 20° исследовали Симонов и сотр. [88]. Представляет интерес серия работ по исследованию адсорбции и термической десорбции ГХБ на полимерном сорбенте «Тепак GC». С использованием этого сорбента были концентрированы малые количества ГХБ в воде, которые после десорбции количественно определялись методом ГЖХ [89, 90]. Далее, в работе [91] теми же авторами доказано, что в изученной системе пленочная диффузия контролирует задерживание ГХБ из разбавленных водных растворов, и получено уравнение, предсказывающее процент задерживания как функцию от размеров патрона насадки, объема образца и скорости потока. До того, как перейти к аналитическим методам определения паров ГХБ в воздухе и разных жидких средах остановимся на работах, в которых ГХБ использовался как эталонное вещество для элементного анализа на определение содержания хлора, или же содержание ГХБ определялось в реакционных смесях. Так, в работе [92] для разработки метода элементного анализа органических соединений с высоким содержанием хлора (>70%) на примере ГХБ применялся измененный метод Шенигера с добавками горючих веществ, содержащих водород или щелочной металл (для достижения полного сжигания).

Методы определения ГХБ в реакционных смесях или фильтрах при его получении описаны в работах [93—95].

В упомянутых в литературе аналитических методах определения ГХБ в разных средах преобладают хроматографические способы. Так, опубликован метод количественного определения ГХБ в воздухе методом газовой хроматографии, основанный на адсорбции ГХБ на активированном угле с последующим его элюированием сероуглеродом и количественным детектированием газовой хроматографией, с применением пламенно-ионизационного детектора [96]. Другой метод определения ГХБ в воздухе заключается в его сорбции силикагелем, десорбции гексаном и количественным определением методом ГЖХ [97]. Более сложный и автоматизированный метод определения ГХБ в промышленных и многокомпонентных газовых потоках с помощью универсальной газовой хроматографии описан в работе [98], где приведены также калибровочные графики и программы для обработки полученных данных на ЭВМ. В работе [99] описывается инжекторное устройство для предварительного концентрирования ГХБ в газовой фазе и в воде перед его определением газохроматографическим методом. Другим методом определения ГХБ в воздухе, описанным в работе [100], является его улавливание из воздуха поглощением трибутилфосфатом.

Меньше опубликовано работ по определению ГХБ в жидкой среде. Так, в публикациях [101] и [102] описывается полярографический метод определения ГХБ в этанольно-водной среде с применением в качестве электролита—фона, соответственно тетраэтиламмоний йодид и тетраэтиламмонийгидроксида. В работе [103] предлагается быстрый и точный метод определения ГХБ и других хлорорганических соединений в воде при помощи автоматического гомогенизатора. Наконец, газохроматографическому методу определения ГХБ в биоматериалах посвящена работа [104].

#### 4. О возможности синтеза полимерных материалов на основе ГХБ

Особый интерес представляет применение ГХБ в качестве диенового или винилового мономера для создания новых хлорсодержащих полимерных материалов.

Еще в 1941 г. Фрувирт [105] сообщил, что ГХБ не полимеризуется при давлении 100 атм, а при давлении выше 1870 атм он частично превращается в смолистый продукт. Были поставлены опыты по полимеризации ГХБ в стальной ампуле при 350° (по-видимому, при этом давление достигало нескольких сот атмосфер); в продуктах реакции наряду с продуктом деструкции—гексахлорэтаном—обнаружен углистый остаток неизвестного состава [106].

В 1968 г. было сообщено о возможности осуществления фотополимеризации ГХБ на различных металлических поверхностях (Fe, Sn, Pb, Au, Nb и др.) УФ облучением в вакуумной камере, заполненной газообразным мономером. При этом облучаемая поверхность покрывается слоем ~0,1 м полимером [107].

О получении тонких пленок из ГХБ на поверхности различных материалов с применением техники фотополимеризации из парообразного состояния мономера под давлением 0,135 мм при УФ облучении с  $\lambda =$

200—300 *nm* указывается в работах [108—111]. Эти пленки могут применяться для позитивных и негативных фоторезисторов. При фотолизе полигексахлорбутадиеновой пленки, нанесенной на поверхности различных материалов путем облучения УФ светом в присутствии кислорода, имеет место образование воды, углекислого газа и хлористых соединений, которые остаются на поверхности субстрата [110].

Опубликовано сообщение об образовании слоя полимера на твердых поверхностях при облучении УФ светом смеси стирола и ГХБ [112]. Изучена кинетика образования полимерного слоя соединениями, способными и не способными к полимеризации. Установлено, что образованию слоя предшествует адсорбция мономера на поверхности. Рекомбинация радикалов в газовой фазе для стирола отсутствует, а для ГХБ составляет  $< 10\%$ .

ГХБ используется для приготовления неионных полимерных мембран в электродах сравнения, пригодных для измерения рН [113]. Для этого ГХБ или другие хлориды, хлоролефины или комбинации этих мономеров подвергаются фотополимеризации под действием ксеноновой лампы в вакууме с образованием полимерных пленок.

Исследована возможность радиационной полимеризации ГХБ в присутствии парафинов при мощности дозы облучения  $0,5 \text{ Mrad/ч}$  и температуре  $33^\circ\text{C}$ ; сделан вывод о переносе энергии от парафинов на мономер [114].

По данным японского патента [115], 4-винилпиридин в виде комплекса с ГХБ при  $130^\circ$  полимеризуется по механизму переноса заряда с образованием полимера с удельным объемным сопротивлением  $8,5 \cdot 10^9 \text{ Ом. см}$ .

Имеется патентное указание [116] о получении продуктов поликонденсации ГХБ с дипропиленгликолятом натрия (конверсия  $72,3\%$ ). Синтезированные продукты представляют собой хлорсодержащие полиолы в виде красноватой вязкой массы с гидроксильным числом 189, молекулярной массой 455 и содержанием хлора  $27,9\%$ ; полученные полиолы реагируют с диизоцианатами с образованием огнестойких полиуретанов.

Эластомерный сополимер [117] был получен на основе 2-(*N,N*-диэтиламино)этилакрилата, ГХБ и метакрилата цинка при комнатной температуре в присутствии персульфата калия, марганцевых оксалатов или малонатов в качестве катализатора, а также пенообразователя и пламязаградителя; при нагревании до  $200^\circ$  получается волокнистая пена.

Безуспешной оказалась попытка сополимеризации ГХБ со стиролом, предпринятая Алфреем и сотр. [118]; при этом был получен гомополимер полистирола. Этот факт авторы объясняют стерическими препятствиями и высокой химической инертностью молекулы ГХБ. Следует отметить, что эта попытка заранее была обречена на неудачу, поскольку известно, что стирол, будучи активным мономером, образует пассивные радикалы [119—121], почти не вступающие в реакцию с пассивными молекулами ГХБ.

Более успешной оказалась осуществляемая нами сополимеризация ГХБ с винилацетатом (ВА) [122], мономером, генерирующим очень ак-

тивные радикалы. Даже при небольшом содержании звеньев ГХБ (3—5 мол.%) полученный сополимер обладает ценными техническими свойствами—повышенной огнестойкостью, эластичностью, химической стойкостью и адгезионными показателями по сравнению с гомополимерным поливинилацетатом.

Своеобразным оказался и процесс сополимеризации этих двух мономеров. При инициированной перекисью бензоила сополимеризации ГХБ с ВА, симбатно увеличению содержания звеньев ГХБ в продукте молекулярная масса сополимера сильно уменьшается, до образования олигомерных теломеров, одновременно уменьшается скорость сополимеризации [122]. Наблюдаемые факты объяснялись тем, что одновременно с сополимеризацией протекает реакция деградационной передачи цепи на ГХБ, переходящая в теломеризацию. Это обстоятельство привело к неприменимости к сополимеризации ВА ( $M_1$ ) с ГХБ ( $M_2$ ) известной модификации уравнения Майо-Льюиса

$$[m_1]/[m_2] = ([M_1]/[M_2]) r_1 + 1$$

(при  $r_2 = 0$ ) [119, 123, 124]. Поэтому выведена другая зависимость состава сополимера с учетом акта передачи цепи через мономер [125, 126].

$$[m_1]/[m_2] = ([M_1]/[M_2]) \{[(1/r_1) + C_n]^{-1}\} + 1$$

где  $C_n = K_n/K_{11}$  — константа передачи цепи на ГХБ ( $K_n$  — константа скорости передачи цепи от радикала  $M_1^*$  на  $M_2$ ). Указанные закономерности процесса соблюдаются при сополимеризации ГХБ с ВА как в массе, так и в растворе и эмульсионной системе.

## 5. Области применения

Применение ГХБ ранее, как правило, основывалось на его специфических свойствах: в качестве инертного растворителя в химических реакциях, для выделения чистого хлористого водорода из хлорорганических соединений, компонента для смазочной, гидравлической или электроизоляционной жидкости, в качестве среды для хлорирования, изучения кинетики и механизма реакций, в ИК спектроскопии [1—3].

В работе [127] показана возможность улучшения смазочных свойств противокоррозийных масел путем добавления ГХБ в качестве противозносного присадка.

Зпатентовано применение ГХБ для приготовления катализаторов хлорирования, алкилирования и полимеризации некоторых углеводородов [128].

В американском патенте [129] предложен способ ингибирования пенообразования кипящего ГХБ путем добавления инфузорной земли.

Как известно, ГХБ биологически активен по отношению к растениям, насекомым и животным [130, 131]. Наиболее важное применение ГХБ имеет в сельском хозяйстве в качестве универсального ядохимиката. Например, внесение ГХБ в почву виноградников в малых дозах (15—25 г/м<sup>2</sup>) позволяет успешно бороться с наиболее опасным вреди-

телем виноградной лозы—филлоксерой [132—139]. В настоящее время для этих целей в многотоннажных количествах выпускается ГХБ.

В патенте ФРГ [140] описывается применение ГХБ в качестве добавки к силикатонаполненным полиолефинам, в частности, полипропилену для улучшения механических свойств композиции.

ГХБ используется для получения негорючих пеноматериалов [141] на основе полиуретан-изоциануратов.

В работе [142] описывается применение ГХБ для экстракции ионов и свободных кислот из водных растворов растворами комплекс-, хелат и аддуктообразующих соединений, а также жидкими ионообменниками в растворе. В другом патенте [143] предложено применение ГХБ в композициях с минеральными маслами или полиизобутиленом для пропитки подводных кабелей.

При применении ГХБ необходимо соблюдать известные меры предосторожности, как и в случае аналогичных токсичных хлорпроизводных, как например, тетрахлорэтилена, трихлорэтилена и т. д. [3].

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Коган Л. М. — Усп. хим., 1959, т. 28, с. 133.
2. Коган Л. М. — Усп. хим., 1964, т. 33, с. 396.
3. Кисаки Х., Като С. — Секис тосекию кагаку, 1972, т. 16, с. 73; РЖХ, 1972, 14Н435.  
Пат. 8308 (1963), Япония/Танака Р., Тоёсима К., Итики Э. — РЖХ (1965) 15Н101П.
5. Авт. свид. 161713 (1964), СССР/Гусейнов М. М., Мамедалиев Ю. Г., Салахов М. С. — Бюлл. изобр. 1964, № 8.
6. Мамедалиев Ю. Г., Гусейнов М. М., Салахов М. С. — Азерб хим. ж., 1964, т. 51, с. 3.
7. Симонов В. Д., Иванов В. И. — Докл. нефтехим. секции Башкир. респ. прав. ВХО им. Менделеева, 1969, т. 59, с. 5.
8. Sühr H., Rolle G., Schrader B — Naturwiss., 1968, Bd. 55, S. 168.
9. Симонов В. Д., Иванов В. И., Недельченко Б. М., Шатохин И. И. — ЖПХ, 1969, с. 258.
10. Авт. свид. 213824 (1968), СССР/Симонов В. Д., Иванов В. И., Недельченко Б. М., Осадчий М. Т., Попов Б. М., Шатохин И. И., Қозлова Л. А. — Бюлл. изобр. 1968, № 11.
11. Симонов В. Д., Иванов В. И., Миргазянов М. П. — Докл. нефтехим. секции Башкир. респ. прав. ВХО им. Менделеева, 1972, т. 178, с. 8.
12. Авт. свид. 317641 (1971), СССР/Симонов В. Д., Иванов В. И., Недельченко Б. М., Миргазянов М. П. — Бюлл. изобр. 1971, № 31.
13. Симонов В. Д., Иванов В. И., Недельченко Б. М., Лепехин В. В. — Докл. нефтехим. секции Башкир. респ. прав. ВХО им. Менделеева, 1973, т. 193, с. 9.
14. Симонов В. Д., Иванов В. И., Крулак О. М. — Докл. нефтехим. секции Башкир. респ. прав. ВХО им. Менделеева, 1973, т. 13, с. 9.
15. Пат. 47—53009 (1976), Япония/Накамура Я., Касибе М. — РЖХ (1977) 19Н19П.
16. Пат. 742628 (1976), Франция/Guérin J. — РЖХ (1977) 10Н12П.
17. Пат. 79728 (1978), Румыния/Gurcăneanu S., Georgescu E., Georgescu F., Uglea C. — РЖХ (1978) 23Н13П.
18. Авт. свид. 891616 (1981), СССР/Захаркин Б. С., Уфимцев В. П. — Бюлл. изобр. 1981, № 47.
19. Авт. свид. 642283 (1979), СССР/Захаркин Б. С., Уфимцев В. П. — Бюлл. изобр. 1979, № 2.

20. Пат. 78557 (1962), Румыния/*Dumitru P., Udrescu U., Georgescu E., Sabaru C.* — РЖХ (1981) 21Н18П.
21. Пат. 75548 (1960), Румыния/*Surcaneanu S., Georgescu E., Georgescu F., Uglea C. Mihai N., Kalasa E.* — РЖХ (1983) 2Н119П.
22. Авт. свид. 687059 (1979), СССР/*Шаров В. Г., Васильев В. П., Байметов З. М., Исханов А. Н., Максюттов Ш. Г., Лухин В. П., Абдрашитов Я. М., Кульгарин Д. С., Рахимова Р. Г.* — Бюлл. изобр. 1979, № 35.
23. *Синода К., Ватанабэ Х.* — Корё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Soc., 1967, vol. 70, p. 2262.
24. Пат. 3341440 (1967), США/*Gelfand S.* — РЖХ (1968) 20Н31П.
25. Пат. 4321 (1968), Япония/*Окадзаки С., Ватанабэ Т.* — РЖХ (1969) 6Н31П.
26. Пат. 4326 (1968), Япония/*Синода К., Имура Т., Ямаки С.* — РЖХ (1969) 6Н35П.
27. Пат. 19565 (1967), Япония/*Синода К., Тэрада М.* — РЖХ (1968) 13Н22П.
28. *Синода К., Ватанабэ Х.* — Корё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Soc., 1967, vol. 70, p. 2268.
29. Пат. 3728405 (1973), США/*Thououghgood J. A.* — РЖХ (1974) 4Н89П.
30. Пат. 3355507 (1967), США/*Pierce O. R.* — РЖХ (1969) 18Н155П.
31. Пат. 101089 (1961), Чехословакия/*Hudlicky M.* — РЖХ (1963) 2Н22П.
32. Пат. 1278429 (1969), ФРГ/*Scherer O.* — РЖХ (1970) 6Н54П.
33. Пат. 3965201 (1976), США/*Minkler A. O.* — РЖХ (1977) 8Н17П.
34. *Chambers R. D., Palmer A. J.* — Tetrah. Lett., 1968, vol. 23, p. 2799.
35. Пат. 3287425 (1966), США/*Maynard J.* — РЖХ (1975) 14Н16П.
36. *Maynard J.* — J. Org. Chem., 1963, vol. 28, p. 112.
37. *Schrlbner R. M.* — J. Org. Chem., 1965, vol. 30, p. 3637.
38. *Ольдекоп Ю. А., Кабердин Р. В., Петкин В. И.* — ЖОрХ, 1978, т. 14, с. 2230.
39. *Försch M., Roedig A.* — Chem. Ber., 1973, Bd. 106, S. 1363.
40. *Эфендиев А. Д., Алиева С. А., Ибрагимов Л. С., Шахтактинский Т. Н.* — ДАН Уз. ССР, 1977, т. 33, с. 34.
41. Авт. свид. 588224 (1978), СССР/*Шахтактинский Т. Н., Алиева С. А., Эфендиев А. Д.* — Бюлл. изобр. 1978, № 2.
42. *Эфендиев А. Д., Шахтактинский Т. Н., Сидыкова Х. И., Алиева С. А., Ага-Заде А. Г.* — Нефтехимия, 1981, т. 21, с. 435.
43. Авт. свид. 196790 (1967), СССР/*Полуэктов В. А., Агеев Н. Г.* — Бюлл. изобр. 1967, № 12.
44. *Агеев Н. Г., Полуэктов В. А.* — ДАН СССР, 1967, т. 177, с. 333.
45. *Агеев Н. Г., Полуэктов В. А.* — ДАН СССР, 1968, т. 181, с. 1403.
46. *Полуэктов В. А., Агеев Н. Г.* — Химия высоких энергий, М., Изд. АН СССР, 1970, с. 11.
47. *Полуэктов В. А., Агеев Н. Г.* — Кин. и кат., 1970, т. 11, с. 588.
48. *Агеев Н. Г., Полуэктов В. А.* — ЖПХ, 1971, т. 44, с. 2696.
49. *Симонов В. Д., Иванов А. В.* — Докл. нефтехим. секции Башкирск. респ. правл. ВХО им. Менделеева, 1971, т. 6, с. 301.
50. Пат. 2824558 (1979), ФРГ/*Maahs G., Rombusch K.* — С. А., 1980, P180719x.
51. Пат. 2623836 (1977), ФРГ/*Schröder M., Schäfer W.* — РЖХ (1978) 18Н110П.
52. Пат. 2921220 (1980), ФРГ/*Maahs G., Rombusch K.* — С. А., 1981, P83622h.
53. *Maahs G., Rombusch K.* — Chem. Werke Hüls AG. Chem. Ztg., 1978, S. 102 (12) and 453.
54. *Vehara A., Tsuchiya R.* — Sci. Rep. Kanazawa Univ., 1980, vol. 25, p. 83; С. А., 1981, 168593f.
55. Пат. 2618557 (1977), ФРГ/*Müller W.* — РЖХ (1978) 16Н74П.
56. Пат. 2810398 (1979), ФРГ/*Maahs G., Rombusch K.* — РЖХ (1980) 18Н92П.
57. Пат. 2919732 (1980), ФРГ/*Maahs G., Rombusch K.* — С. А., 1981, P174327i.
58. *Hegenberg P., Maahs G.* — Angew. Chem., 1966, Bd. 78, S. 939.
59. *Jenkins D. K.* — Chem. and Ind., 1971, vol. 9, p. 254.
60. *Kende A. S., Fludzinski P., Hill J. H.* — J. Am. Chem. Soc., 1981, vol. 103, p. 2904.
61. Пат. 3121753 (1964), США/*Luvtst J., Schmerling L.* — РЖХ (1966) 13Н491П.

62. Дюсенов М. И., Никитич Б. И., Джетписов Б. Т., Кожайбеков Ж. Е., Тургарина Р., Жашиш М. Н., Леонов И. Д., Сарбаев Т. Г. — Докл. 3-й респ. научн. техн. конф. по нефтехимии АН Каз. ССР, Гурьев, 1974, т. 1, с. 308.
63. Drawe H., Gräbel K. — Z. Naturforsch., 1969, Bd. 24b, S. 1404.
64. Banks R. E., Harrison A. C., Haszeldine R. H., Orrell K. G. — J. Chem. Soc., 1967, p. 1608.
65. Мамедалиев Ю. Г., Гусейнов М. М., Грейвус Э. М. — ДАН СССР, 1960, т. 134, с. 1153.
66. Brun C., Jenner G., Deluzarche A. — Bull. Soc. Chim. France, 1972, p. 2332.
67. Ordelt Z. — Coll. Czech. Chem. Comm., 1970, vol. 38, p. 1930.
68. Geertig E. J. — J. Am. Chem. Soc., 1959, vol. 24, p. 1129.
69. Пат. 3354179 (1967). США: Osgood E. R., Impel L., Annis R. L., Turner N. J. — РЖХ (1969) 13Н17:9П.
70. Mack W. — Angew. Chem., 1965, Bd. 77, S. 260.
71. Пат. 3214454 (1965) США/Howard E. G. — РЖХ (1956) 23Н145П.
72. Пат. 12/9474 (1967), ФРГ/Maahs G., Hegenberg P., Matwald H. — РЖХ (1968) 11Н640П.
73. Maahs G., Hegenberg P. — Angew. Chem., 1936, Bd. 78, S. 939.
74. Roedig A., Ibls C., Zaby G. — Chem. Ber. (FRG), 1981, Bd. 114, S. 684.
75. Gorzny K. — Z. Naturforsch., 1971, Bd. 26b, S. 1193.
76. Пат. 1937577 (1974), ФРГ/Drawe H., Gorzny K. — РЖХ (1975) 17Н127П.
77. Ballard D., Gilman H. — J. Organometal. Chem., 1968, vol. 15, p. 321.
78. Ballard D., Brennan T., Fearon F. W., Shāna K., Hauduc J., Gilman H. — Pure Appl. Chem., 1969, vol. 19, p. 449.
79. Dinogues J., Jusseume E., Calas R. — I. Organometal. Chem., 1974, vol. 71, p. 377.
80. Panchenko Yu. N., Grtkina O. E., Mochalov V. J., Pentlin Yu. A., Stepanov N. F., Aroca R., Mink I., Akopjan A. N., Rodin A. V., Matveev V. K. — J. Mol. Struct., 1978, vol. 49, p. 17.
81. Gundersen G. — J. Am. Chem. Soc., 1975, vol. 97, p. 6342.
82. Любарский М. В., Роговцева Т. А., Эпштейн Т. З., Симонов В. Д. — Нефтепереработка и нефтехимия, научн.-техн. сб., 1975, т. 52, № 2.
83. Andreescu D., Constantini F., Andreescu G. — Rev. chim. (RSR), 1973, vol. 24, p. 101.
84. Любарский М. В., Роговцева Т. А., Смолянец Р. И., Симонов В. Д. — II Всесоюзн. конф. по термодинамике орг. соед., Горький, 1976, Тез. докл., с. 7.
85. Петрова И. Ю., Кожемякин В. А., Титов А. А. — ЖПХ, 1981, т. 54, с. 2459.
86. Колочкина Г. Я., Тычинин В. Н., Серафимов Л. А., Тенин Л. С. — ЖПХ, 1970, т. 43, с. 1167.
87. Литвинов П. И., Горенштейн Р. С. — Защита растений, 1982, т. 8, с. 33.
88. Погуляй В. Е., Симонов В. Д., Стенин В. Ф., Шайдулина Г. Ф., Чудинова Л. Ч. — Ред. ж. «Электрохимия» АН СССР, М., 1982. Рукопись деп. в ВИНТИ 12 марта 1982 г., 1055—82 Деп; РЖХ (1982) 14Б1413 деп.
89. Rankow J. F., Isabelle L. M. — J. Chromatogr., 1982, vol. 237, p. 25.
90. Rankow J. F., Isabelle L. M., Kristensen T. J. — Anal. Chem., 1982, vol. 54, p. 1815.
91. Rankow J. F., Isabelle L. M., Kristensen T. J. — J. Chromatogr., 1982, vol. 245, p. 31.
92. Лебедев Д. Д., Коробкина Т. В., Верещинский Н. В. — Зав. лаб., 1966, т. 32, с. 530.
93. Ллякин Ю. Н., Попова Л. Н., Вороненко Б. И., Симонов В. Д. — Докл. нефтехим. секции Башкир. респ. правл. ВХО им. Менделеева, 1976, с. 121.
94. Симонов В. Д., Герасимова А. И., Череповская В. И. — Докл. нефтехим. секции Башкир. респ. правл. ВХО им. Менделеева, 1976, с. 155.
95. Шарифзянова Л. Н., Прудникова Н. Н., Тобина А. Л. — Хим. пром. Серия мат. знал. контр. кач. прод. хим. пром., 1979, с. 3.
96. Novotka J. — Chem. prum., 1977, vol. 27, p. 631.
97. Горенштейн Р. С. — Хим. в сель. хоз., 1978, т. 16, с. 38.

98. *Gryberg R. I., Walls G. E., Bramstedt W. R.* — Amer. Lab., 1983, vol. 15, p. 26, 28, 30, 36, 38, 40; РЖХ (1983) з3Г73.
99. *Melcher R. G., Caldecourt V. J.* — Anal. Chem., 1980, vol. 52, p. 875.
100. Авт. свид. 857851 (1981), СССР/Семова Р. В., Ксеновецова Л. А., Чумакова М. И. — Бюлл. изобр. 1981, № 31.
101. *Ляшков Ю. С., Солонар А. С.* — ЖАХ, 1965, т. 20, с. 1228.
102. *Кутанин Л. К., Березина К. Г., Гудзенко Ж. Д.* — Зав. лаб., 1966, т. 32, с. 282.
103. *Burgasser A. J., Colaruotollo J. F.* — Anal. Chem., 1979, vol. 51, p. 1588.
104. *Хилтунин Г. В., Андрушкева Н. И.* — Гиг. и санит., 1982, № 10, с. 61.
105. *Fruhirth O.* — Ber., 1941, Bd. 74, S. 1700.
106. *Жулин В. М., Гоникберг М. Г.* — VIII Межд. съезд по общ. и прикл. химии. Реф. докл. и сообщ. № 2. Секция орг. химии технол. М., Изд. АН СССР, 1960, с. 165.
107. Photodeposition of polymers—Chem. Process (Engl.), 1968, vol. 14, p. 18.
108. *Kunz C. O., Long P. C., Wright A. N.* — Polym. Eng. and Sci., 1972, vol. 12, p. 209.
109. *Bolon D. A., Kunz C. O.* — Polym. Eng. and Sci., 1972, vol. 12, p. 109.
110. *Kunz C. O., Wright A. N.* — J. Chem. Soc. Ser. A and Trans. Faraday Soc., 1972, vol. 68, p. 140.
111. *Wright A. N.* — Nature (Eng.), 1967, vol. 215, p. 953.
112. *Tiller H.-J., Wagner U., Flink P., Meyer K.* — Plast. and Kautsch., 1977, Bd. 24, S. 619.
113. Пат. 8012—480 (1980), Япония/*Yano M., Shimada K., Shibatani K., Makimoto T.* — С. А., 1980, P18585z.
114. *Thomas A. C., Plessis T. A.* — J. Appl. Polym. Sci., 1973, vol. 17, p. 2519.
115. Пат. 10150 (1970), Япония/*Ямамото К., Симидзу Х., Морига Х.* — РЖХ (1971) 6С314П.
116. Пат. 3449320 (1969), США/*Knopf R.* — РЖХ (1970) 14С381П.
117. Пат. 4122046 (1978), США/*Waldmann J. J.* — С. А., 1979, P88577b.
118. *Alfrey T., Bohrer J., Haas H., Lewis C.* — J. Polymer Sci., 1950, vol. 5, p. 719.
119. *Хем Д.* — Сополлимеризация, М., «Химия», 1971.
120. *Хем Д.* — Полимеризация виниловых мономеров, М., «Химия», 1973.
121. *Бадасарян Х. С.* — Теория радикальной полимеризации, М., «Наука», 1966.
122. *Энфиаджян С. Л., Саркисян Л. А., Даниелян В. А., Саакян А. А., Мацюян С. Г.* — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, с. 525.
123. *Алфрей Т., Борер Дж., Марк Г.* — Сополлимеризация, М., Издательский центр, 1953.
124. *Цуруга Т.* — Реакция получения синтетических полимеров, М., Госхимиздат, 1963.
125. *Мацюян С. Г., Энфиаджян С. Л., Даниелян В. А., Саркисян Л. А.* — ДАН Арм. ССР, 1978, т. 67, с. 162.
126. *Энфиаджян С. Л., Даниелян В. А., Саркисян Л. А., Мацюян С. Г.* — Тез. XIV. Респ. научн. техн. конф. асп. аспирантуры РСНТО Арм. ССР, Ереван, 1977, с. 84.
127. *Rüglsperger L.* — Seifen—Ölefehl—Wachse, 1971, Bd. 97, S. 377.
128. Пат. 3607959 (1971), США/*Estes J., Suggl R. M., Kravitz S.* — РЖХ (1972) 14П130П.
129. Пат. 3355366 (1967), США/*Beard W. Q.* — РЖХ (1969) 7P483П.
130. *Гар К. А., Козан Л. М.* — Хим. средства защиты растений, вып. 1, М., ВНИИХСЭР, 1970.
131. *Мельников Н. Н.* — Химия и технология пестицидов, М., «Химия», 1974.
132. *Принц Я. И., Козлов В. М., Слоновский И. Ф.* — В сб. «Филлоксеры и меры борьбы с ней», вып. 2, Кишинев, 1966.
133. *Красновская Н. Н., Листенгурт М. А.* — Хим. в сельск. хоз., 1964, № 11, с. 22.
134. *Павловичина Н. П.*, В сб. «Филлоксеры и меры борьбы с ней» вып. 2, Кишинев, 1966.
135. *Гулько А. Г., Драновская Л. М.* — В сб. «Влияние ядохимикатов на внешнюю среду», Кишинев, 1972.
136. *Асриев Э. А.* — В сб. «Вопросы биохимии винограда и вина» М., 1975.

137. Мухашева Г. М. — В сб. «Зернопереработка и пищевая промышленность», вып. 6. Кишинев, 1976.
138. Хмелевская М. А. — Уст. вред. хим. средствам защиты растений. М., «Колос» 1979, с. 51.
139. Глушкова С. А. — Уст. вред. хим. средствам защиты растений, М., «Колос» 1979, с. 54.
140. Пат. 2814029 (1978), ФРГ/Meyer F. J., Newman S. — С. А., 1979, P7137s.
141. Skowronski M. J., De Leon A. — Proc. SPI Urethane Div. Tech. Conf., 1978, 24-th., p. 70, С. А., 1980, 133193g.
142. Европат. EP45735 (1982) Samhaber F. — С. А., 1982, 25735].
143. Пат. 1039941 (1978), Канада/Pastni F. — С. А., 1979, P1317551.

Армянский химический журнал, т. 40, № 6, стр. 386—390 (1987 г.)

УДК 541.64 : 542

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ МАРКА—КУНА—ХАУВИНКА ХЛОРИРОВАННОГО ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

Л. Х. СИМОНЯН, Г. Р. МАРТИРОСЯН, Л. А. КОЛОТЯН и А. А. МАТНИШЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван  
Ереванский государственный университет

Поступило 11 III 1986

Определены вискозиметрические константы  $K_{\eta}$  и  $a$  в различных растворителях (бензол, дихлорэтан, тетрагидрофуран) для хлорированного полиацетилена (ХПА), полученного на каталитической системе  $\text{Co}(\text{NO}_2)_2/\text{NaBH}_4$ . Разработана методика низкотемпературного хлорирования полиацетилена. Методом светорассеяния определены молекулярные массы фракционированных образцов ХПА. Отклонение кривой  $\lg [\eta] - \lg \bar{M}_w$  от прямолинейности выше  $10^5$  мол. масс свидетельствует в пользу разветвленности макромолекул ХПА.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 6.

В связи с развитием синтеза органических металлов и полупроводниковых материалов особое значение приобретают методы, позволяющие характеризовать полученные продукты.

Наиболее существенными макромолекулярными характеристиками полимерных материалов являются молекулярная масса (ММ), молекулярно-массовое распределение (ММР) и степень разветвленности цепей. Полиацетилен (ПА) регулярной структуры, синтезируемый в присутствии металлокомплексных катализаторов [1] в силу особенностей строения, нерастворим. Поэтому для определения его ММ используют методы получения его растворимых производных, гидрированных или хлорированных [2, 3]. Для продуктов, полученных в присутствии катализаторов Цигглера—Натта, возможно также применение изотопного метода [4] по концентрации концевых групп, лишенного указанных недостатков, связанных с возможностью обрыва полимерной цепи.

С целью получения растворимых производных в данной работе мы также применили метод хлорирования ПО преимущественно *цис*-структуры (90—95%) в суспензии органических растворителей, исходя из предположений, что обрыв цепей при хлорировании в мягких условиях