

2. Согомонян Б. М., Симонян Г. С. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 1, с. 3.
3. Бейлерян Н. М., Согомонян Б. М., Симонян Г. С. — Материалы респ. конф., «Научные достижения химиков-народному хозяйству», Вильнюс, 1984, с. 259.
4. Симонян Г. С., Согомонян Б. М., Бейлерян Н. М. — Кин. и кат., 1987, т. 28, вып. 1, с. 198.
5. Бейлерян Н. М., Чалтыкян О. А., Авакян А. К. — Уч. зап. ЕГУ, 1970, № 3, с. 72.
6. Согомонян Б. М. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 4, с. 216.
7. Bamford C. H., Jenkins A. D., Johnson R. — Trans. Farad Soc., 1959, v. 55, № 7, p. 1451.
8. Meltzer Th., Tobolsky A. — J. Am. Chem. Soc., 1954, v. 76, № 20, p. 5178.
9. Peebles L. H. — J. Polymer Sci., 1965, A 1, v. 3, № 2, p. 353.
10. Гладышев Г. П. — Полимеризация виниловых мономеров, Алма-Ата, Наука, 1964, с. 173.
11. Олуоп Р. F. — J. Polymer Sci., 1956, v. 22, № 100, p. 13.
12. Олуоп Р. F. — J. Polymer Sci., 1956, v. 22, № 100, p. 19.
13. Миловская Е. Б., Журавлева Ж. Г. — ВМС, 1967, А т. 9, № 5, с. 1128.
14. Sugiyama Kazuo, Nakaya Tadao Imoto Minoru — Makromol. Chem., 1972, B 161, p. 219.
15. Sugiyama Kazuo, Nakaya Tadao, Imoto Minoru — Kobunkí ronbunshu, 1974, v. 32, № 2, p. 258.
16. Григорян Дж. Д., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 10, с. 842.
17. Акопян Р. М., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 5, с. 343.
18. Мхитарян С. Л., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 6, с. 388.
19. Багдасарьян Х. С. — Теория радикальной полимеризации. М., Наука, 1966, с. 125.
20. Ревзин А. Ф., Багдасарьян Х. С. — ЖФХ, 1964, т. 37, № 4, с. 1020.
21. Dainton F., Eanton R. — J. Polymer Sci., 1959, v. 39, № 139, p. 313.
22. Бейлерян Н. М. — Системы амин-перекись как источник свободных радикалов и своеобраз. инициат. радикал. полимеризации. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. доктора хим. наук. Ереван, 1974.
23. Справочник химика. Госхимиздат, 1963, т. 1, с. 329.
24. Осипов О. А., Минкин В. М., Горновский А. Д. — Справочник по дипольным моментам. М., Высшая школа, 1971.

Армянский химический журнал, т. 41, № 10, стр. 645—649 (1988 г.)

УДК 541.64 : 547.322

РЕГУЛИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИХЛОРОПРЕНА

А. ДЖ. БАРСЕГЯН, Р. В. БАГДАСАРЯН, Г. Т. МАРТИРОСЯН,
С. О. ЗАХАРЯН и Н. М. ДАВТЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 26 XI 1986

Установлено, что при эмульсионной полимеризации хлоропрена в качестве регуляторов молекулярной массы (ММ) и молекулярно-массового распределения (ММР) с успехом можно применять моноизотиурониевые и бисизотиурониевые соли в качестве структурирующих агентов.

Табл. 1, библи. ссылок 5.

Как было установлено нами ранее [1], при эмульсионной полимеризации хлоропрена в качестве регулятора ММ и ММР с успехом можно применять бензилтиуронийхлорид, который в условиях полимера-

зации в водно-щелочной среде легко превращается в бензилмеркаптан.

В продолжение этих исследований нами изучена эмульсионная полимеризация хлоропрена с применением в качестве регуляторов других доступных изотиуруриновых солей, а именно, моноизотиуруриновых солей—аллилизотиуруринийбромида, 3-хлоркротилизотиуруринийхлорида; диизотиуруриновых солей—1,4-бисизотиуруриний-2-бутендибромида и 1,4-бисизотиуруриний-2-бутендихлорида.

Следует отметить, что если в случае аллилизотиуруринийбромида и 3-хлоркротилизотиуруринийхлорида можно было ожидать аналогию с бензилизотиуруринийхлоридом, то в случаях 1,4-бисизотиуруриновых солей следовало ожидать образования полимера, содержащего частично гель, т. к. в этих случаях образуются 1,4-бисмеркаптаны. Применение бисизотиуруриновых солей могло представить как теоретический, так и практический интерес, т. к., с одной стороны, до нашего исследования в литературе полностью отсутствовали данные по регулированию молекулярной массы бисмеркаптаном, с другой, в последнее время гелеобразующие полимеры находят все более широкое применение.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Эмульсионная полимеризация хлоропрена проводилась при 40° в атмосфере воздуха. В качестве инициатора применен персульфат калия, в качестве регулятора—аллилизотиуруринийбромид, 3-хлоркротилизотиуруринийхлорид, 1,4-бисизотиуруриний-2-бутендиброид и 1,4-бисизотиуруриний-2-бутендихлорид.

Регулятор вносился в систему в начале процесса полимеризации (в водную фазу в сухом виде). Эмульгатором служил алкилсульфонат натрия (Е-30 среднего состава $C_{15}H_{31}SO_3Na$) в комбинации с канифольным мылом.

Количество непрореагировавшего регулятора определялось методом амперометрического титрования [2].

Пробы, взятые при разных глубинах полимеризации, стабилизировались антиоксидантом НГ 2246 и выделялись этиловым спиртом. Полимеры высушивались при 50° при остаточном давлении 100 мм рт. ст. Среднемассовую ММ (M_w) определяли на круговой нефелометрической установке [3], среднечисловую ММ (M_n)—расчетным путем [4] и средневязкозиметрическую ММ (M_v)—вязкозиметром типа Уббелодэ. Молекулярная масса проб рассчитывалась по формуле [5] для бензольных растворов полихлоропрена.

$$[\eta] = 1,6 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,70}$$

Результаты измерений приведены в таблице.

Показано, что аллилизотиуруринийбромид и 3-хлоркротилизотиуруринийхлорид соответственно регулируют молекулярную массу полихлоропрена по аналогии с бензилизотиуруринийхлоридом, а 1,4-бисизотиуруриновые соли приводят к частичному образованию гельсодержащего полимера, т. к. в этих случаях образуются 1,4-бисмеркаптаны.

Данные таблицы показывают, что после 60% конверсии растворимость полихлоропрена резко падает, происходит сшивание макромоле-

Зависимость ММ полихлоропрена от степени конверсии и концентрации вводимых в водную фазу изотиуруриновых солей (C — начальная концентрация изотиуруриновых солей в г на 1000 г хлоропрена, $N_{и.с.}$ — число молей израсходованных изотиуруриновых солей, $N_{п.}$ — среднестатистическое число молей полученного полимера, инициатор ДАК)

C	Конверсия, %	Растворимость в бензоле, %	Расход изотиуруриновых солей, г	Средний ММ · 10 ⁻³			Отношение $N_{и.с.}/N_{п.}$	Отношение $\overline{M}_w/\overline{M}_n$
				\overline{M}_n	\overline{M}_v	\overline{M}_w		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Аллилизоиурурионийбромид								
4	23	100	0,12	188	295	375	0,50	2,00
	45	100	0,26	226	380	470	0,66	2,08
	67	100	0,42	308	532	658	0,98	2,21
	80	82	—	—	—	—	—	—
	92	54	—	—	—	—	—	—
6	20	100	0,16	149	238	295	0,59	1,98
	42	100	0,36	165	275	338	0,72	2,05
	65	100	0,63	200	342	436	0,98	2,18
	80	100	0,78	240	410	545	1,19	2,27
	92	100	0,91	272	480	652	1,37	2,40
8	22	100	0,23	124	178	230	0,67	1,85
	40	100	0,50	131	200	246	0,83	1,88
	65	100	0,84	157	230	298	1,03	1,90
	76	100	1,02	183	295	365	1,24	1,99
	91	100	1,20	209	330	420	1,40	2,10
10	20	100	0,26	84	121	152	0,55	1,80
	45	100	0,65	108	143	198	0,79	1,83
	75	100	1,20	147	220	280	1,19	1,90
	92	100	1,52	178	253	358	1,49	2,01
	12	28	100	0,61	65	92	118	0,72
56		100	1,19	71	106	131	0,76	1,85
75		100	1,67	78	117	144	0,88	1,85
93		199	2,14	86	132	170	0,98	1,98
3-Хлоркродилизоиурурионийхлорид								
4	20	100	0,25	132	230	268	0,82	1,95
	40	100	0,42	158	265	325	0,82	2,05
	65	100	0,71	199	371	434	1,08	2,18
	80	75	—	—	—	—	—	—
	95	55	—	—	—	—	—	—
6	18	100	0,35	92	138	175	0,88	1,90
	35	100	0,55	101	152	196	0,89	1,95
	60	100	1,00	122	185	252	1,02	2,06
	80	100	1,30	160	256	345	1,37	2,15
	95	100	1,62	202	350	478	1,68	2,35
7	20	100	0,43	73	118	136	0,78	1,86
	33	100	0,61	78	120	150	0,72	1,91
	53	100	1,00	81	122	157	0,76	1,95
	78	100	1,51	108	175	225	1,04	2,08
	95	100	1,89	170	290	370	1,38	2,10
8	20	100	0,50	66	98	122	0,81	1,85
	47	100	1,03	70	100	130	0,76	1,85
	80	100	1,85	97	150	185	1,11	1,90
	94	100	2,14	113	180	222	1,23	1,97

1	2	3	4	5	6	7	8	9
1,4-Бисизотиуроний-2-бутендибромид								
4	20	100	0,80	184	307	395	1,96	2,15
	43	100	1,36	325	618	768	2,79	2,36
	64	85	—	868	1980	2562	—	2,95
	79	22	—	—	—	—	—	—
	90	14	—	—	—	—	—	—
6	20	100	1,20	106	188	227	1,69	2,15
	37	100	1,92	178	312	400	2,52	2,30
	50	100	2,22	238	481	575	2,89	2,42
	67	100	2,52	531	1117	1444	5,46	2,72
	80	26	—	—	—	—	—	—
90	11	—	—	—	—	—	—	
8	23	100	1,76	128	176	258	2,66	2,02
	45	100	2,88	197	335	430	3,45	2,18
	64	100	3,36	459	811	1056	6,60	2,30
	80	37	—	—	—	—	—	—
	90	19	—	—	—	—	—	—
99	15	—	—	—	—	—	—	
10	20	100	2,00	103	150	205	2,81	2,00
	30	100	2,81	120	186	240	3,06	2,00
	44	100	3,50	149	265	320	3,24	2,15
	60	100	4,12	317	518	713	5,92	2,25
	78	15	—	—	—	—	—	—
95	9	—	—	—	—	—	—	

1,4-Бисизотиуроний-2-бутендихлорид + K₂S₂O₈

2	10	100	0,24	292	535	637	2,48	2,26
	22	100	0,44	385	770	905	2,79	2,35
	34	100	0,60	592	1217	1576	3,80	2,66
	70	23	—	—	—	—	—	—
	80	12	—	—	—	—	—	—
90	8	—	—	—	—	—	—	
3	10	100	0,3	207	368	455	2,25	2,20
	20	100	0,6	292	487	675	3,19	2,31
	35	100	0,93	405	760	1006	3,89	2,50
	67	33	—	—	—	—	—	—
	79	19	—	—	—	—	—	—
87	14	—	—	—	—	—	—	
6	18	100	1,14	123	210	262	2,87	2,08
	43	100	2,10	231	428	510	4,05	2,21
	68	100	2,52	587	1170	1455	7,83	2,48
	88	44	—	—	—	—	—	—
	97	12	—	—	—	—	—	—
8	17	100	1,28	110	177	225	3,00	2,03
	41	100	2,64	172	295	370	4,00	2,15
	50	100	2,96	252	440	368	5,39	2,25

кул, а до 60% конверсии ММ резко увеличивается (примерно в 4—5 раз); показано также, что при применении моноизотиурониевых солей на одну молекулу полимера расходуется в среднем одна молекула, а при применении бисизотиурониевых солей—2—3.

Из вышесказанного видно, что моноизотиурониевые соли можно применять как регуляторы ММ полихлоропрена, а бисизотиурониевые соли—как структурирующие агенты.

ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱԶԱՆԳՎԱԾԱՅԻՆ
ԲԱՇԽՄԱՆ ԿԱՐԳԱՎՈՐՈՒՄԸ

Ա. Զ. ԲԱՐՍԵԳՅԱՆ, Ռ. Վ. ԲԱԴԴԱՍՅԱՐՅԱՆ, Գ. Ք. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ,
Ս. Հ. ԶԱԽԱՐՅԱՆ և Ն. Մ. ԴԱՎԹՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ քլորոպրենի էմուլսիոն պոլիմերացման պրոցեսում որպես մոլեկուլային զանգվածի և մոլեկուլազանգվածային բաշխման կարգավորիչ հաշոգոթյամբ կարելի է կիրառել մոնոիզոթիուրոնիումի աղեր, իսկ որպես ստրուկտուրացնող ազենտ՝ բիս-իզոթիուրոնիումային աղեր:

REGULATION OF POLYCHLOROPRENE MOLECULAR-WEIGHT
DISTRIBUTION

A. J. BARSEGHIAN, R. V. BAGHDASSARIAN, G. T. MARTIROSIAN,
S. O. ZAKHARIAN and N. M. DAVTIAN

It has been established that in emulsion polymerization of chloroprene as a regulator of molecular weight and molecular-weight distribution monoisothiouonium salts can be used, as to bisisothiouonium salts, the latter can be used as structure-forming reagents.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Барсегян А. Дж., Багдасарян Р. В., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 9, с. 581.
2. Мелконян Л. Г., Багдасарян Р. В., Бунатянц Ж. В. — Арм. хим. ж., 1966, т. 19, № 6, с. 402.
3. Цветков В. Н., Сказка В. С. — Оптика и спектроскопия, 1959, т. 7, № 6, с. 808.
4. Шатенштейн А. И., Вырский Ю. П., Правикова Н. А., Алиханов П. П., Жданов К. Н., Изюмников А. Л. — Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров. М., Химия, 1964, с. 188.
5. Геворкян А. В., Багдасарян Р. В., Мелконян Л. Г. — Арм. хим. ж., 1966, т. 19, № 4, с. 245.

Армянский химический журнал, т. 41, № 10, стр. 649—654 (1988 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 549.674 : 542.65

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
КЛИНОПТИЛОЛИТА В ПРОЦЕССЕ
ЩЕЛОЧНОЙ ОБРАБОТКИ

М. Н. КОСТАНДЯН, С. Г. БАБАЯН и М. А. БАЛАЯН

Армянский филиал ВНИИ ИРЕА «Рвахром», Ереван

Поступило 1 X 1986

Известно, что при щелочной обработке природных алюмосиликатов могут происходить полиморфные превращения минералов, сущность ко-