

ISOCHROMAN DERIVATIVES

IX. SOME SYNTHESIS ON THE BASIS OF 1-BROMOISOCHROMAN

A. G. SAMODUROVA and E. A. MARKARIAN

The reaction of bromination of isochroman under the action of ultra-sound, as well as the transformations of 1-bromoisochroman into the corresponding 1-cyanoisochroman, 1-aminomethylisochroman and isochroman-1-acetic acid have been investigated.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 3438995 (1969), США/Faust J. A., Sahyun M. — С. А., 1969, 71, p. 13126m.
2. Самодурова А. Г., Цатинян А. С., Герасимян Д. А., Апоян Н. А., Подольская Л. П., Маркарян Э. А. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 6, с. 391.
3. Rieche A., Schmitz E. — Chem. Ber., 1956, Bd. 89, S. 1254
4. Поконова Ю. В. — Галондэфиры. Л., Химия, 1966, с. 340.
5. Sintenis F. — Lieb. Ann., 1872, Bd. 161, S. 330.
6. Schmitz E. — Chem. Ber., 1958, Bd. 91, S. 1133.
7. Маркарян Э. А., Айрапетян Г. К., Маркарян Р. Э. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 12, с. 761.
8. Маргулис М. А. — ЖФХ, 1969, 43, № 8, с. 1935.
9. Bohme H., Priesner R., Unterhalt B. — Arch. Pharm., 1966, Bd. 299, № 11, S. 931.
10. Мнджоян А. Л., Бадалян В. Е., Садатиеров А. Н., Самодурова А. Г. — Арм. хим. ж., 1973, т. 26, № 6, с. 486.

Армянский химический журнал, т. 43, № 5, стр. 336—341 (1990 г.)

УДК 678.02:66.095.24+541.64

ЭМУЛЬСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МОНОМЕРОВ ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИМЕНЕНИИ ВОДО- И МАСЛОРАСТВОРИМЫХ ИНИЦИАТОРОВ

Дж. Д. ГРИГОРЯН, Р. С. АРУТЮНЯН, **С. М. АИРЯН**, Э. Ж. ЭМЯН,
И. С. БОШНЯКОВ и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет
Научно-производственное объединение «Наприт», Ереван

Поступило 20 I 1988

Изучена эмульсионная полимеризация стирола и хлоропрена с использованием в качестве инициаторов персульфата калия и динитрила азоизомасляной кислоты. Установлено, что при совместном применении этих инициаторов процесс полимеризации протекает быстрее, чем когда каждый из них берется в отдельности. При этом можно регулировать среднюю молекулярную массу полимера и улучшить его физико-механические свойства.

Рис. 2, табл. 3, библиограф. ссылки 3.

При эмульсионной полимеризации (ЭП) мономеров в качестве инициаторов часто применяются водорастворимый персульфат калия (ПК) или маслорастворимый динитрил азоизомасляной кислоты

(ДАК), причем первый разлагается и инициирует процесс, в основном, в водной фазе, а ДАК—в мономерной. В литературе подробно изучены закономерности ЭП мономеров с применением в качестве инициаторов ПК или ДАК в отдельности [1], однако отсутствуют данные относительно их совместного применения.

Цель данной работы—изучение ЭП стирола и хлоропрена при совместном применении смеси инициаторов ПК и ДАК. Эмульгатор—алкилсульфонат натрия среднего состава $C_{15}H_{31}SO_3Na$ (Е-30). Скорость ЭП стирола определялась dilatометрически. Полихлоропрен выделялся из латекса, предварительно стабилизированного ИГ-2246. Соотношение фаз вода:стирол = 2:1, а вода:хлоропрен = 3:2. ЭП стирола проводилась при $40 \pm 0,1^\circ$, хлоропрена—при $30 \pm 1^\circ$. Средняя молекулярная масса ($\bar{M}$) полимеров определялась вискозиметрически [2], физико-механические показатели—стандартными методами [3].

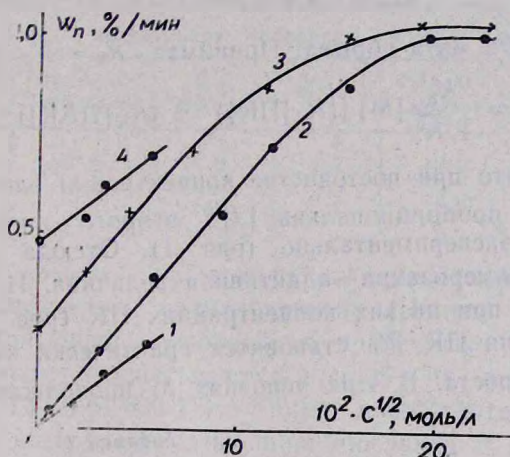
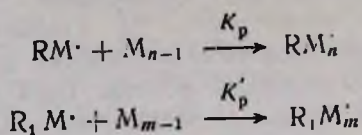


Рис. 1. Зависимость скорости ЭП стирола от концентрации инициаторов: 1 — ДАК; 2 — ПК; 3 — ПК + ДАК ($2,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л); 4 — ДАК + ПК ($6 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

На рис. 1 приведены результаты относительного влияния концентрации одного из инициаторов при постоянстве концентрации второго. Из рисунка следует, что присутствие второго инициатора существенно влияет на кинетику ЭП. Это влияние больше выражено при сравнительно низких концентрациях инициаторов. При совместном применении ПК и ДАК полимеризация одновременно инициируется в водной и мономерной фазах. Это способствует быстрому формированию полимерно-мономерных частиц (ПМЧ), росту их чисел (при (ПК) = $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л средний диаметр ПМЧ (d) ≈ 1200 А, при (ДАК) = $2,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л $d \approx 1800$ А, а при совместном применении ПК + ДАК ($d \approx 1000$ А) и, следовательно, увеличению скорости ЭП. Из данных рис. 1 следует также, что как при отдельном, так и при совместном применении ПК и ДАК закон зависимости скорости ЭП от концентрации инициаторов один и тот же. При одних и тех же условиях ПК разлагается с большей скоростью, чем ДАК ($K_{\text{и}}^{\text{ПК}}$ примерно в 5 раз больше $K_{\text{и}}^{\text{ДАК}}$). Естественно, что в акте роста цепи в основном

будут участвовать частицы $RM^\cdot$ (их концентрация больше), однако параллельно цепь будет расти и через $R_1M^\cdot$, где R и R_1 — радикалы, образующиеся при разложении ПК и ДАК, соответственно. В обоих случаях рост цепи протекает в ПМЧ.



При аддитивности общая скорость процесса равна

$$W_n = W_p + W_p' = K_p [RM^\cdot] [M] + K_p' [R_1M^\cdot] [M].$$

В условиях стационарности

$$[R_{\text{стационар}}] = I' K_0 / K_0 [J]^{1/2},$$

где K_0 — константа акта обрыва. Принимая $K_p \approx K_p'$, получим:

$$W_n = \frac{K_p}{\sqrt{K_0}} [M] [(K_0 [ПК])^{1/2} + (K_0' [ДАК])^{1/2}],$$

откуда следует, что при постоянстве концентрации одного из инициаторов W_n прямо пропорциональна $[J]^{1/2}$ второго инициатора, что и подтверждается экспериментально (рис. 1). Отсюда следует также, что скорость полимеризации — аддитивная величина. И действительно, это наблюдается при низких концентрациях ПК (рис. 1). С увеличением концентрации ПК W_n становится практически не зависящей от её дальнейшего роста. В этих условиях $\bar{M}$ продолжает уменьшаться

Таблица 1
Влияние концентрации инициаторов
на $\bar{M}$ полистирола.
Конверсия — 90%, $t = 40^\circ$

ПК · 10 ³ , моль/л	ДАК · 10 ³ , моль/л	$\bar{M} \cdot 10^6$
0	2.6	4.2
3	2.6	3.1
6	2.6	2.2
12	2.6	2.0
25	2.6	1.8
51	2.6	1.5
59	0	3.3
6	0	4.8
6	0.65	3.2
6	1.3	3.0

(табл. 1). Хотя концентрация инициатора увеличивается, количество радикалов, участвующих в акте роста цепи, по-видимому, не изменяется, что может быть связано с одновременной рекомбинацией первичных радикалов ПК. Аналогичная закономерность наблюдается,

когда применяется весьма эффективная иницирующая система ПК—амин (табл. 2). При этом $\bar{M}$ уменьшается в присутствии ДАК. При высоких концентрациях ПК, когда скорость ЭП становится практически не зависящей от его концентрации, число растущих макрорадикалов в ПМЧ остается практически постоянным. ДАК разлагается на два радикала, которые, находясь в ПМЧ, могут участвовать как в акте роста цепи, так и в акте её обрыва. Однако маловероятно, что оба радикала одновременно вступят в реакцию обрыва. Если один радикал обрывает цепь, то второй продолжает её. Вследствие этого число макрорадикалов в ПМЧ практически не изменяется, следовательно, не изменяется и скорость ЭП. Однако очевидно, что при этом $\bar{M}$ должна уменьшаться.

Таблица 2

Влияние триэтанол-(ТЭол.) и триэтиламинов (ТЭА) на скорость ЭП стирола и на $\bar{M}$ полистирола. Конверсия — 9,0%, $t = 40^\circ$

ПК · 10 ³ , моль/л	ДАК · 10 ³ , моль/л	ТЭол. · 10 ³ , моль/л	W_p , %, мин	$\bar{M} \cdot 10^{-6}$	ТЭА · 10 ³ , моль/л	W_p , %, мин	$\bar{M} \cdot 10^{-6}$
6,0	0	12,5	2,2	1,2	12,0	1,2	5,1
6,0	2,6	12,5	2,2	0,5	12,0	1,3	2,3

Выявленная закономерность имеет и практическое значение. Известен способ получения полихлоропрена (Наирит П) водно-эмульсионной полимеризацией хлоропрена в присутствии ДАК в качестве инициатора. Процесс осуществляется при 35—40°, продолжительность его—24—32 ч (ТУ 6-01-556-77). Такая продолжительность процесса обусловлена низкой скоростью иницирования и наличием индукционного периода продолжительностью 3—6 ч. Этот недостаток устраняется при проведении ЭП хлоропрена в присутствии ПК при массовом соотношении ДАК и ПК 0,2—0,3: 0,05—0,1, соответственно. Процесс полимеризации осуществляется при 30° на воздухе по рецепту (в масс. ч.): хлоропрен—100; канифоль—4; третичный додецилмеркаптан—0,85; ДАК—0,2—0,3; триэтаноламин—0,01; вода—150; едкий натр (25% водный раствор)—2; Е—30—2; ПК—0,05—0,10. Конверсия мономера в полимер ~ 99,7—99,9%. Существенно сокращается продолжительность процесса (~ в 3—4 раза). В табл. 3 приведены некоторые физико-механические характеристики полученных образцов каучуков. Из этих данных видно, что по физико-механическим показателям полихлоропрен, полученный в присутствии смеси ДАК и ПК, превосходит полихлоропрен Наирит П. По-видимому, это обусловлено тем, что проведение процесса ЭП хлоропрена при сравнительно низкой температуре в присутствии комбинированного инициатора приводит к образованию полимера с линейной структурой. Кроме того, синтезированный полимер имеет более узкое молекулярно-массовое распределение (рис. 2). Надо отметить, что синтезированный нами полихлоропрен, обладая хорошими адгезионными и физико-механическими свойствами, может заменить Наирит П в соответствующих областях применения.

Физико-механические показатели Наирита П (7) и предлагаемого нами полимера (1-6)

Пример	Количество ДАК, масс. ч.	Количество ПК, масс. ч.	Растворим. в бензоле, исходная, %	Вязкость по Муни	Сопротивление на разрыв, кг-с/см ²	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %	$M \cdot 10^{-5}$	Время полимеризации, %
1	0,2	0,05	98,0	75	267	820	20	7,7	8
2	0,2	0,07	98,2	74	260	830	20	6,5	7
3	0,2	0,10	99,4	74	265	850	19	6,0	7
4	0,3	0,05	99,2	75	270	880	20	5,8	8
5	0,3	0,07	99,4	74	270	880	18	5,5	7
6	0,3	0,10	98,5	73	272	886	16	4,5	7
7	0,35	—	95	65 ± 10	170	800	20	3,5	28
8	—	0,1	90	85	200	800	12	9,0	10

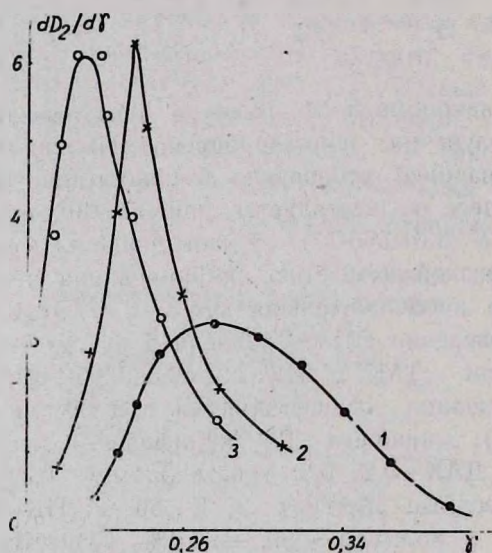


Рис. 2. Дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения полихлоропрена Наирита П (1), нашего образца (2) и полихлоропрена, синтезированного с использованием только ПК (3).

ՄՈՆԻՏԵՐԻՆԵՐԻ ԷՄՈՒՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ ԶԲԱՆԻՔԻ ՅՈՒՂԱԼՈՒՄ
ՀԱՐՈՒՑԻՉՆԵՐԻ ՀԱՄԱՏԵՂ ԿԻՐԱՌՄԱՄԲ

Ջ. Դ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ռ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, **Ս. Մ. ՀԱՅՐՏՅԱՆ**, Է. Ժ. ԷՄՅԱՆ,
Ի. Ս. ԲՈՇՆՅԱԿՈՎ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ստիրոլի և քլորոպրենի էմուլսիոն պոլիմերացումը որպես հարուցիչներ օգտագործելով կալիումի պերսուլֆատը և ազոբիզոկա-

բազաթթվի դիմադրող, Հաստատված է, որ այդ հարուցիչների համատեղ կիրառմամբ պոլիմերացման պրոցեսը ընթանում է ավելի արագ, քան երբ վերցվում են առանձին: Ստացվում է համեմատաբար փոքր մոլեկուլային զանգվածով և բարելավված ֆիզիկա-մեխանիկական հատկություններով պոլիմեր:

EMULSION POLYMERIZATION OF MONOMERS AT JOINT INTRODUCTION OF WATER AND OIL SOLUBLE INITIATORS

J. D. GRIGORIAN, R. S. HAROUTYUNIAN, **S. M. HAYRIAN**,
E. Zh. EMIAN, I. S. BOSHNYAKOV and N. M. BEYLERIAN

The emulsion polymerization of styrene and chloroprene initiated by joint use of potassium persulfate (PP) and azobisisobutyronitrile (AIBN) has been studied. It has been shown that under those conditions the rate of the polymerization is higher than in the case of separate use of the initiators. It has been also shown the possibility of regulation of the mean molecular weights of the polymers, as well as the possibility of enhancing of physical and mechanical properties of the polymers.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Елисеева В. И. — Полимерные дисперсии. М., Химия, 1980.
2. Липатова Ю. С., Нестеров А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. — Справочник по химии полимеров. Киев, Наукова думка, 1971, с. 370.
3. Резниковский М. М., Лукомская А. Н. — Механические испытания каучуков и резин. М.—Л., Химия, 1964.

Армянский химический журнал, т. 43, № 5, стр. 341—345 (1990 г.)

УДК 541.64:542.952

АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПИПЕРИДИНОКСИЛЬНЫХ СТАБИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ И СТЕРИЧЕСКИ ЗАТРУДНЕННЫХ АМИНОВ

Л. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЯН, Р. С. АРУТЮНЯН, К. А. НЕРСЕСЯН,
Л. О. РОСТОМЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН
Ереванский государственный университет

Поступило 24 II 1989

Методами ИК спектроскопии и дифференциально-термического анализа изучено термоокисление полихлоропрена в присутствии пиперидинокислых стабильных радикалов и пространственно-затрудненных аминов. Показано, что антиокислительная эффективность стабильных радикалов значительно выше, чем соответствующих стерически затрудненных аминов.

Рис. 1, табл. 1, библи. ссылки 9.

Известно, что стабильные иминокислые радикалы ингибируют термоокислительную деструкцию полиформальдегида, полипропилена, полиамида и каучука [1—5]. С целью поиска новых эффективных антиоксидантов полихлоропреновых каучуков в данной работе изучали ингибирующую активность приведенных ниже пиперидинокислых стабильных радикалов и стерически затрудненных аминов.