

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿՆԵ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒՆԳԻԱ

Վ. Գ. Ազատյան (*Խմբագրի տեղակալ*), Ա. Ա. Ալշուշյան, Հ. Գ. Բա-
բայան, Գ. Տ. Քաղևոսյան (*պատ. Խմբագիր*), Վ. Մ. Քառայան,
Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Հ. Զալթիկյան,
Ս. Հ. Վարդանյան, Տ. Վ. Գրմոյան

Խմբագրության վարիչ՝ Ա. Ա. Դավթյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

*В. Д. Азатян (зам. редактора), А. Н. Акопян, А. А. Алчуджан,
А. А. Ароян, Г. Г. Бабалян, С. А. Вартамян, Т. В. Крмоян,
М. Г. Манвелян, В. М. Тараян, Г. Т. Татевосян (ответ. ре-
дактор), О. А. Чалтыкян*

Зав. редакцией: А. А. Давтян

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան, Բարեկամության, 24

Адрес редакции: Ереван, Барекамутян, 24

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 532.5+535.36+541.64+678.763.2

Светорассеяние и гидродинамическое поведение
 макромолекул полихлоропреновых каучуков в растворах

II. Светорассеяние и вязкость макромолекул наирита П в растворе

А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян и Л. Г. Мелкоян

Исследованы рассеяние света и вязкость растворов фракций полихлоропренового каучука (наирита П) в бензоле при 20°, в интервале молекулярных весов $2.14 \cdot 10^4 \div 1.6 \cdot 10^5$. Получены зависимости характеристической вязкости $[\eta]$ и размеров макромолекул $(\bar{h}^2)^{1/2}$ для фракций наирита П от молекулярного веса:

$$[\eta] = 1.60 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0.70}; \quad (\bar{h}^2)^{1/2} = 0.42 \cdot \bar{M}^{0.57} \text{ \AA}.$$

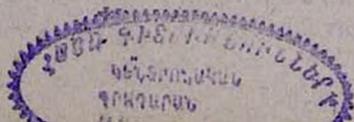
Установлено, что наирит П с высоким содержанием звеньев 1,4-транс-конфигурации (~90%) обладает большой термодинамической гибкостью: $(\bar{h}^2)_\theta^{1/2} / (\bar{h}^2)_{\text{св. врщ.}}^{1/2} = 1.50 (\pm 0.02)$, что, по-видимому, связано с большой свободой вращения молекулярной цепочки вокруг связей С—С, соседних с двойными.

Можно полагать, что силы электростатического характера, обусловленные наличием хлора в диеновой цепи, практически не сказываются на внутреннем вращении молекулярных цепей из-за большого расстояния между полярными группами С—С1 вдоль цепи.

В предыдущей работе [1] нами было показано, что макромолекула полихлоропренового каучука — наирита КР — обладает большой термодинамической гибкостью, характерной для диеновой цепи [2], несмотря на наличие полярной группы С—С1 в цепи, которая могла бы придавать ей некоторую жесткость.

Учитывая, что более точные значения „равновесной“ гибкости макромолекул можно получить только прямым или косвенным определением (желательно светорассеянием) „невозмущенных размеров“ молекулярных клубков, исключая тем самым влияния „объемных эффектов“, нами была предпринята работа по изучению макромолекул полихлоропренового каучука в растворе, с использованием, при определении $(\bar{h}^2)_\theta^{1/2}$, метода экстраполяции, предложенного Криг-баумом [3]. В работе [1] при оценке гибкости молекулярной цепочки наирита КР (из-за отсутствия асимметрии светорассеяния) использовались значения $(\bar{h}^2)^{1/2}$, вычисленные по формуле Флори—Фокса

$$[\eta] = \Phi \frac{(\bar{h}^2)^{1/2}}{M} \quad (1)$$



по измеренным значениям $[\eta]$ в хорошем растворителе, что до некоторой степени неточно ввиду теоретически и экспериментально установленного факта зависимости коэффициента Ф от качества растворителя [4], а также зависимости вращательного трения клубков $[\eta]$ от градиента скорости потока [5].

Результаты и их обсуждение

Исследуемый полимер — полихлоропреновый каучук (наирит П) — получен методом эмульсионной полимеризации при 40° , с применением третичного додецилмеркаптана в качестве регулятора. Инициатором служил персульфат калия. Фракционирование образца проводилось методом дробного осаждения из бензольного раствора метанолом. Перед измерением растворы всех десяти фракций (первая фракция из-за содержания геля не исследовалась) очищались центрифугированием в поле ускорения $20000 g$ в течение 45 минут. Критерием чистоты растворителя служило отсутствие асимметрии светорассеяния. Измерение светорассеяния в растворах фракций исследованного образца полимера проводилось на визуальной круговой нефелометрической установке [6], позволяющей изучить угловое распределение светорассеяния в интервале углов 30° — 150° . Для исследования использовался неполяризованный монохроматический пучок света с $\lambda = 5460 \text{ \AA}$. Средневесовые молекулярные веса фракций рассчитывались по известному соотношению Дебая

$$\frac{K_C}{R_{90}^*} = \frac{1}{MP(90^\circ; \bar{h}^2 z / \lambda_1^2)} + 2A_2 \cdot C. \quad (2)$$

Интенсивность рассеяния эталона определялась сравнением с интенсивностью рассеяния тщательно перегнанного криоскопически чистого бензола, для которого было принято значение $R_{90}^* = 16,3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ [7]. Вязкости растворов определялись вискозиметром Оствальда со средним градиентом скорости \bar{q} для бензола, равным 1220 сек^{-1} .

Снимались кривые зависимости приведенной вязкости растворов $\eta_{уд}/C$ от концентрации C и были определены характеристические вязкости фракций наирита П в бензоле при 20° (рис. 1). Как видно из рисунка, точки хорошо укладываются на прямую, описываемую уравнением Хаггинса [8]

$$\frac{\eta_{уд}}{C} = [\eta] + k' [\eta]^2 \cdot C + \dots, \quad (3)$$

со средним значением константы $k' = 0,60$ (k' — характеризует гидродинамическое взаимодействие между клубками в растворе). На наш взгляд, несколько большее значение k' можно объяснить ухудшением эффективности растворителя для наиболее высокомолекулярных фрак-

ций или незначительным содержанием сшитых и разветвленных макромолекул в образце. Который из этих факторов является преобладающим — остается спорным, поскольку физическое значение этой константы еще не вполне точно выяснено [9].

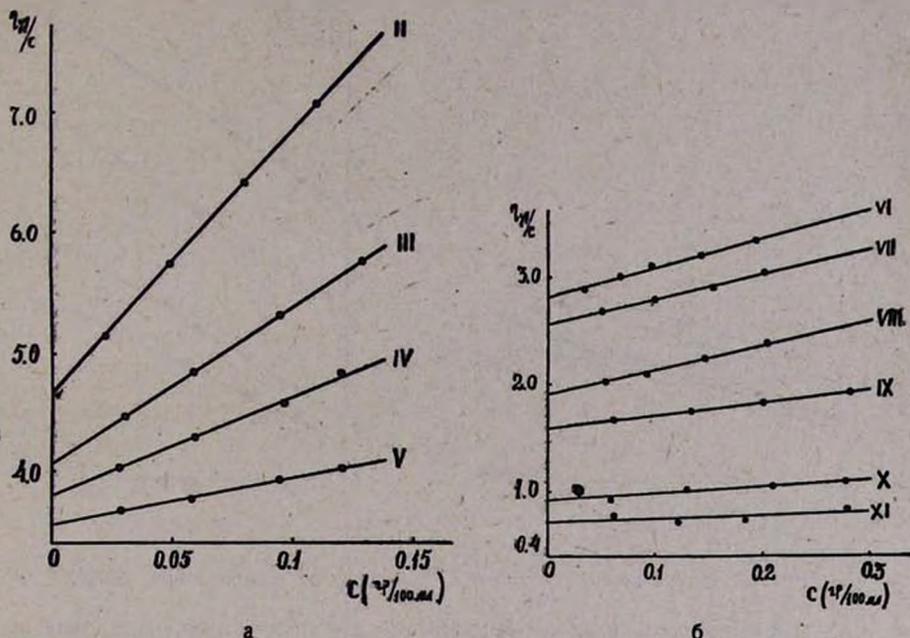


Рис. 1. Зависимость $\eta_{уд}/C$ от C фракций наирита П в бензоле: а — для высокомолекулярных фракций, б — для низкомолекулярных фракций.

Для определения молекулярных весов фракций (\bar{M}) были сняты кривые зависимости $\frac{K_C}{R_{90}^2}$ от концентрации C раствора в бензоле (рис. 2). При этом значения функции асимметрии светорассеяния $P\left(90^\circ; \frac{\bar{h}_z^2}{\lambda^2}\right)$ рассчитывались по полученным значениям $[z]$ соответствующих фракций. Вторые вириальные коэффициенты, вычисленные по наклону кривых $\frac{K_C}{R_{90}^2}$ от C , согласно (1), приведены в таблице 1.

Характеристическое значение асимметрии избыточного рассеяния $[z] = \left(\frac{R_{45}}{R_{135}}\right)_{C=0}$ определялось экстраполяцией зависимости $\frac{1}{z' - 1} = \frac{1}{[z] - 1} + kC$ от C к нулевой концентрации (рис. 3); k — величина, не зависящая от концентрации. Среднеквадратичное расстояние между концами макромолекулы $(\bar{h}^2)^{1/2}$ с достаточной точностью было вычислено по формуле [10]:

$$[z] = 1 + 6,565 \frac{\bar{h}^2}{\lambda^2}, \quad (4)$$

справедливой при $1 \leq [z] \leq 2$ (здесь λ_1 — длина волны света в среде). Размеры макромолекул первых двух фракций, а также фактор $P^{-1}(90^\circ)$ определяли, пользуясь соответствующим графиком, построенным на основании табличных данных [11].

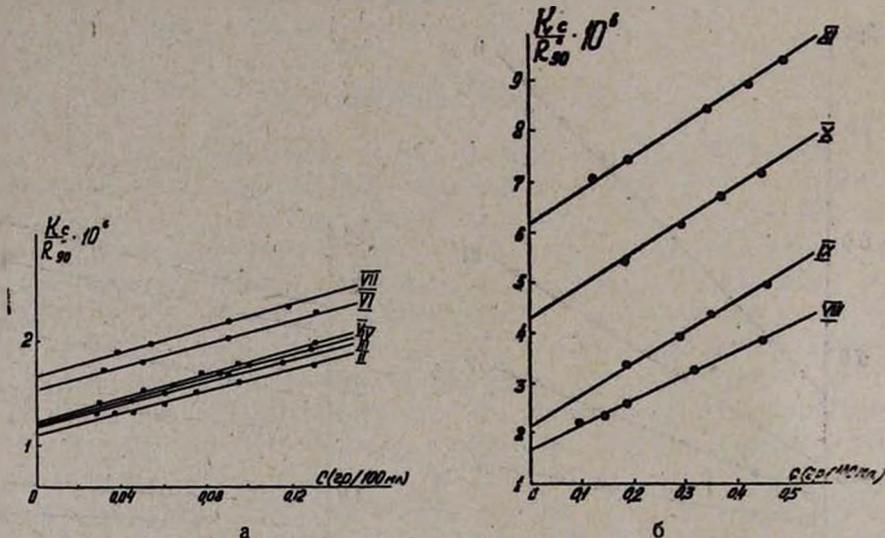


Рис. 2. Зависимость $\frac{K_C}{R_{90}}$ от C для фракций наирита П в бензоле:

а — для высокомолекулярных фракций, б — для низкомолекулярных фракций.

Следует указать, что расчет размеров молекулярных клубков по асимметрии светорассеяния с использованием уравнения Дебая, строго говоря, справедлив только для линейных цепей. Разветвленность молекулярных цепей (в данном случае незначительная) искажает индикатрису светорассеяния [12], однако, ошибка, возникающая при использовании уравнения (4), небольшая (при данных значениях \bar{M}_w и $(\bar{h}^2)^{1/2}$) и лежит в пределах погрешности эксперимента (порядка $\pm 5\%$).

По формуле (1) была рассчитана универсальная константа Φ для шести фракций (начиная от второй), среднее значение которой, равное $1,9 (\pm 0,15) \cdot 10^{21}$, хорошо согласуется с теоретическим [4, 13]. Начиная с восьмой фракции ($\bar{M}_w = 590000$), асимметрия светорассеяния стала незначительной, по сравнению с погрешностью ее определения, и поэтому при оценке размеров клубков $(\bar{h}^2)^{1/2}$ для последних четырех фракций воспользовались формулой Флори—Фокса. При этом, учитывая заметную зависимость Φ от качества растворителя, значение его принималось равным $1,9 \cdot 10^{21}$; что, несомненно, точнее характеризует зависимость гидродинамических свойств клубков данного полимера в растворе от „объемных эффектов“, чем общепринятое значение этой константы для хороших растворителей, равное $2,1 \cdot 10^{21}$ [13]. Результаты вычислений приведены в табл. 11с

Таблица 1

Результаты измерений молекулярных характеристик фракций наирита II в бензоле (при 20°C)

$\frac{\partial \lambda}{\partial p}$ [η]	[α]	$P^{-1} \left(90^\circ; \frac{\bar{M}_w}{\lambda^2} \right)$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-6}$	$A_p \cdot 10^4$	$(\bar{M}^2)_0^A$	$(\bar{M}^2)_{св.}^{1/2} A$	$(\bar{M}^2)_{св.}^{1/2} (\bar{M}^2)_{св.}^{1/2}$	α	$(\bar{M}^2)_0^A$	$\frac{(\bar{M}^2)_0^A}{(\bar{M}^2)_{св.}^{1/2}}$
4,64	2,55	2,32	2,14	2,6	1840	865	2,1	1,30	1420	1,64
4,05	2,11	1,90	1,60	2,6	1520	750	2,1	1,30	1160	1,55
3,80	1,95	1,75	1,45	2,7	1400	710	1,97	1,33	1050	1,48
3,47	1,88	1,64	1,36	2,5	1340	690	1,94	1,30	1030	1,50
2,81	1,60	1,45	0,95	2,7	1100	580	1,90	1,28	860	1,46
2,55	1,54	1,41	0,84	2,8	1050	540	1,95	1,26	835	1,54
1,91	—	—	0,58	2,9	830	453	1,83	1,22	680	1,50
1,57	—	—	0,46	3,1	730	410	1,82	1,26	580	1,45
0,92	—	—	0,23	3,2	481	290	1,66	1,22	395	1,36
0,70	—	—	0,16	3,2	390	236	1,65	1,22	320	1,35

Зависимости характеристической вязкости фракций [η] и размеров макромолекул $(\bar{M}^2)^{1/2}$ в бензоле от молекулярного веса (в двойном

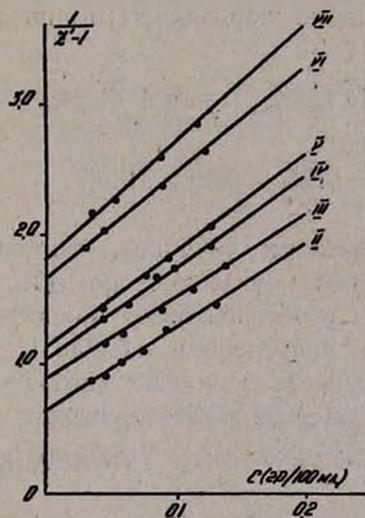


Рис. 3. Зависимость $\frac{1}{z'-1}$ от C для растворов фракций наирита II в бензоле.

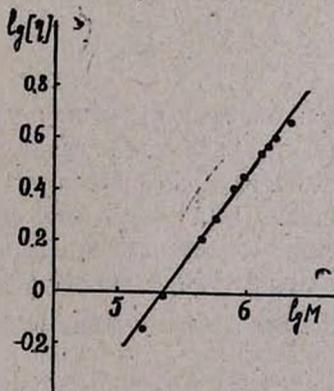


Рис. 4. Зависимость $\lg[\eta]$ от $\lg \bar{M}_w$ для растворов фракций наирита II в бензоле.

логарифмическом масштабе) приведены на рисунках 4 и 5. Для фракций наирита II в бензоле при 20°, в интервале молекулярных весов $1,6 \cdot 10^5 \div 2,14 \cdot 10^6$ можно написать следующие соотношения:

$$[\eta] = 1,60 \cdot 10^{-4} \overline{M}_w^{0,70}; \quad (\overline{h^2})^{1/2} = 0,42 \overline{M}_w^{0,57} \text{ \AA}, \quad (5)$$

где показатели степеней удовлетворяют условиям

$$[\eta] \sim M^a; \quad (\overline{h^2})^{1/2} \sim M^{\frac{1+a}{3}}. \quad (6)$$

Здесь $a = \frac{1+3\varepsilon}{2}$; отсюда значение ε , обусловленное взаимодействием дальнего порядка („объемные эффекты“), равно 0,14. Укажем, что теоретическое значение ε лежит в пределах $0 \leq \varepsilon \leq 0,2$ [13, 14].

Известно, что гибкость полимерной молекулы (при условиях, когда $A_2 = 0$ и $\alpha = 1$) определяется исключительно взаимодействием ближнего порядка и характеризуется величиной $(\overline{h^2})_0^{1/2} / (\overline{h^2})_{\text{св. врщ.}}^{1/2}$, где $(\overline{h^2})_0^{1/2}$ — размер макромолекулы в идеальном растворителе („невозмущенный размер“), $(\overline{h^2})_{\text{св. врщ.}}^{1/2}$ — то же в предположении свободного вращения вокруг единичных связей.

Для фракций наирита П теоретические значения $(\overline{h^2})_{\text{св. врщ.}}^{1/2}$ рассчитывались, согласно Марковичу [15], по формуле:

$$(\overline{h^2})_{\text{св. врщ.}}^{1/2} = 5,57 \sqrt{P} \text{ \AA}$$

или

$$(\overline{h^2})^{1/2} = 0,59 \sqrt{M} \text{ \AA}, \quad (7)$$

полученной нами [1] для полихлоропреновых каучуков, синтезированных эмульсионной (радикальной) полимеризацией при 40°. При этом температурный фактор в основном и обуславливает микроструктуру цепи [16]. Результаты вычислений приведены в таблице 1.

При сопоставлении размеров клубков, как уже упоминалось выше, существенно исключить взаимодействие с растворителем, т. е. определить „невозмущенные размеры“ клубка $(\overline{h^2})_0^{1/2}$ согласно уравнению

$$(\overline{h^2})^{1/2} = \alpha (\overline{h^2})_0^{1/2}, \quad (8)$$

где α — степень растяжения молекулярного клубка.

Современная термодинамическая теория линейных молекулярных клубков приводит к следующей функциональной зависимости A_2 от M , $(\overline{h^2})^{1/2}$ и α [17]:

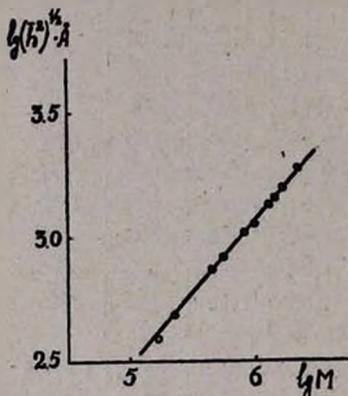


Рис. 5. Зависимость $\lg (\overline{h^2})^{1/2}$ от $\lg \overline{M}_w$ для растворов фракций наирита П в бензоле (О — точки, рассчитанные по уравнению (1)).

$$A_2 = \frac{16\pi}{18^{3/2}} N_A \frac{(\bar{h}^2)^{3/2}}{M^3} \ln \left[1 + \frac{\sqrt{\pi}}{2} (\alpha^2 - 1) \right]. \quad (9)$$

Найденные по уравнениям (8) и (9) значения α и $(\bar{h}^2)^{3/2}$ приведены в таблице 1. В последнем столбце дано отношение $\frac{(\bar{h}^2)^{3/2}_{\text{св. врщ.}}}{(\bar{h}^2)^{3/2}_{\text{св. врщ.}}}$, среднее значение которого равно $1,50 (\pm 0,02)$.

Большая термодинамическая гибкость макромолекул полихлоропренового каучука (наирита П), по-видимому, связана с большой свободой вращения молекулярной цепочки вокруг связей С—С, соседних с двойными. Можно полагать, что силы электростатического характера, обусловленные наличием хлора в диеновой цепи (дипольный момент связи С—Сl ~ 2,0 Д), должны привести к некоторому торможению внутреннего вращения молекулярных цепей, однако, из-за большого расстояния между полярными группами С—Сl вдоль цепи они практически мало влияют на гибкость макромолекул. Естественно полагать, что на гибкость макромолекулы полихлоропрена не влияет также наличие в ней малой доли *цис*-конфигурации присоединения 1,4 (см. табл. 2).

Таблица 2

Относительные „невозмущенные“ размеры $(\bar{h}^2)^{3/2}_{\text{св. врщ.}} / (\bar{h}^2)^{3/2}_{\text{св. врщ.}}$ клубков некоторых полидиенов в растворе

Полимер	Метод	Ссылка
Натуральный каучук (полиизопрен- <i>цис</i>)	1,7	вискозиметр. [2]
Гуттаперча (полиизопрен <i>транс</i> -)	1,45	„ [2]
Полихлоропрен (в основном <i>транс</i> -)	1,50	светорасс. настоящая работа
Полибутадиен (<i>цис</i> -98%)	1,76	вискозиметр. [3]

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов (ВНИИПОЛИМЕР)

Поступило 3 XI 1964

ՊՈԼԻՔԼՈՐԱՊՐԵՆԱՅԻՆ ԿԱՌԻՉՈՒԿՆԵՐԻ ՄԱԿՐՈՄՈԼԵԿՈՒԼՆԵՐԻ ԼՈՒՍԱՑՐՈՒՄԸ ԵՎ ՇԻՐՐՈՂԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ՎԱՐՔԸ ԼՈՒԾՈՒՅՔՆԵՐՈՒՄ

Ո. Նաիրիտ Ս-ի մակրոմոլեկուլների լուսացրումը և մածուցիկաբյուրը լուծույթում

Ս. Վ. Գևորգյան, Ռ. Վ. Բաղդասարյան և Լ. Գ. Մելիքոնյան

Ս. մ. փ. ո. փ. ո. լ. մ.

Աշխատանքում ի մի են բերված պոլիքլորապրենային կառուցովի (նաիրիտ Ս-ի) ֆրակցիաների լուսացրման և բնութագրիչ մածուցիկութայն

ուսումնասիրության արդյունքները բնագրային լուծույթում, 20° -ում, մոլեկուլային կշիռների համեմատաբար մեծ ինտերվալում՝ $2,24 \cdot 10^5 \div 1,6 \cdot 10^6$: Հետազոտված է նաև մակրոմոլեկուլների ծայրակետերի միջև եղած միջին քառակուսային հեռավորության կախումը մոլեկուլային կշիռից: Փորձնական տվյալների հիման վրա արտածված են հետևյալ առնչությունները՝

$$[\eta] = 1,6 \cdot 10^{-4} \overline{M}_w^{0,70}, \quad (\overline{h^2})^{1/2} = 0,42 \overline{M}_w^{0,57} \text{ \AA},$$

որտեղ աստիճանացուցիչները բավարարում են հետևյալ պայմանին՝

$$[\eta] \sim M^a, \quad (\overline{h^2})^{1/2} \sim M^{\frac{1+a}{3}}:$$

Հիմնվելով գծային մակրոմոլեկուլների կծիկների ժամանակակից թերմոդինամիկական տեսության վրա, հաշվված են կծիկների չափերը իդեալական լուծիչում՝ $(\overline{h^2})^{1/2}$, որի հարաբերությունը մակրոմոլեկուլի ծայրակետերի միջև եղած միջին քառակուսային հեռավորության նկատմամբ՝ հաշվված տեսականորեն, վալենտական կապի շուրջը ազատ պտույտի ենթադրությամբ, իրենից ներկայացնում է մակրոմոլեկուլի կծկման չափը և բնորոշում է շղթայի թերմոդինամիկական ճկունությունը: Մեր հետազոտած պոլիմերի համար (հիմնականում 1,4 տրանս-կոնֆիգուրացիայի նաիրիտ Ս), այն հավասար է $1,50 (\pm 0,02)$, որը վկայում է նրա մեծ թերմոդինամիկական ճկունության մասին: Այն, ըստ երևույթի, պայմանավորված է մոլեկուլային շղթաների կրկնակի կապին հարևան C—C կապի շուրջը պտտման բավականին մեծ ազատությամբ: Կարելի է ենթադրել, որ ջրորի առկայությամբ պայմանավորված դիենային շղթայում (C—C կապի դիպոլ մոմենտը $\sim 2,0 D$ է) շղթայի երկայնքով C—C խմբերի մեծ հեռավորության պատճառով էլեկտրաստատիկ բնույթի ուժերը գործնականորեն չեն բերում մոլեկուլային շղթաների ներքին պտտման շոշափելի արգելակմանը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, А. В. Геворкян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 483 (1964).
2. H. Wagner, P. Flory, J. Am. Chem. Soc., 74, 195 (1952).
3. W. K. Krigbaum, J. Pol. Sci., 28, 218 (1958).
4. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, ЖГФ, 29, 1117 (1959).
5. В. И. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах. Изд-во «Наука», М.—Л., 1964.
6. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Оптика и спектроскопия, 7, 808 (1959).
7. D. K. Carpenter, W. K. Krigbaum, J. Chem. Phys., 24, 1041 (1956).
8. M. Z. Huggins, J. Am. Chem. Soc., 64, 2716 (1942).
9. Z. H. Cragg, R. H. Sones, J. Pol. Sci., 9, 585 (1952).
10. A. M. Veuche, J. Am. Chem. Soc., 72, 1452 (1949).
11. P. Doty, R. Steiner, J. Chem. Phys., 18, 1211 (1950).
12. H. Benoit, J. Pol. Sci., 11, 507 (1953).
13. О. Б. Птицын, Успехи физ. наук, 69, 371 (1959).
14. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей. АН СССР, М.—Л., 1959.
15. H. Markovitz, J. Chem. Phys., 20, 868 (1952).
16. I. Maunard, W. Mochel, J. Pol. Sci., 13, 251 (1954).
17. F. Orofino, P. Flory, J. Chem. Phys., 26, 1067 (1957),

Кинетика расхода меркаптанов при эмульсионной полимеризации хлоропрена, инициируемой персульфатом калия

Л. Г. Мелконян и Р. В. Багдасарян

Изучена кинетика суммарного расхода нормальных меркаптанов C_3-C_9 и C_{12} и третичных C_9 , C_{12} при эмульсионной полимеризации хлоропрена. Установлено, что при синтезе полихлоропренового каучука — наирита П¹ — нормальные меркаптаны с числом углеродных атомов в молекуле до 9 в основном расходуются в первых двух этапах эмульсионной полимеризации, т. е. до исчезновения капель мономера в системе, а меркаптаны с числом углеродных атомов в молекуле больше 10 в основном расходуются в третьем этапе полимеризации, т. е. после исчезновения капель мономера. Меркаптаны с C_9-C_7 в значительных пределах их начальной концентрации полностью расходуются до 60—70% конверсии; поэтому ими невозможно регулировать длину молекулярных цепей в глубоких стадиях процесса полимеризации.

С увеличением рН среды (от 9,5 до 12), а также с понижением температуры полимеризации (от 40° до 20°) увеличивается скорость расхода меркаптана во всех этапах полимеризации. Четырехкратное изменение концентрации персульфата калия в полимеризационной шихте мало влияет на кинетику расхода меркаптанов.

Установлено, что для обеспечения необходимого среднего молекулярного веса наирита при глубоких конверсиях молекула применяемого в качестве регулятора *n*-меркаптана должна содержать не менее 9, а молекула третичного меркаптана — не менее 7 углеродных атомов. Кривые расхода смесей меркаптанов имеют аддитивный характер; следовательно, соответствующим подбором пары меркаптанов и их концентраций можно обеспечить постоянство среднего молекулярного веса полимера до конца реакции полимеризации (до 98% конверсии).

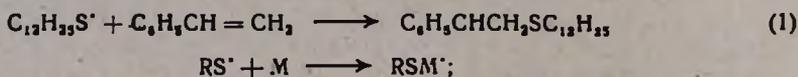
Меркаптаны используются в полимеризационной шихте для регулирования молекулярного веса, в пределах необходимой пластичности и обрабатываемости полимера, механизмом передачи цепи. Однако, при рассмотрении процесса регулирования молекулярных цепей полимеров необходимо учесть многокомпонентность и микрогетерогенность эмульсионной системы, а также то, что меркаптаны выполняют много функций.

Предполагается, что в эмульсионной системе полимеризация начинается в мицеллах мыла; при 13%-ной конверсии все мицеллы мыла исчезают [1, 2]. По ходу полимеризации капли мономера уменьшаются в объеме и исчезают при 50—60% конверсии. Следовательно, при изучении кинетики расхода меркаптанов и их регулирующей способности должны быть учтены основные этапы процесса эмульсионной полимеризации. Установление закономерностей регулирования молекулярных цепей по ходу полимеризации позволит нам подобрать

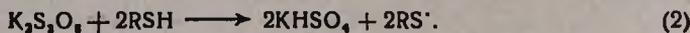
соответствующую рецептуру для проведения процесса полимеризации до 100% конверсии, сохраняя необходимую пластичность полимера, что весьма важно для многотоннажного производства.

Установлено [1, 3—8], что при эмульсионной полимеризации и сополимеризации по мере расходования регулятора до момента исчезновения капель мономера (до 60% конверсии) молекулярный вес полимера растет несравненно медленнее, чем после исчезновения капель мономера. Выше 70% конверсии наблюдается резкое увеличение молекулярного веса, образование геля и ухудшение обрабатываемости полимера [1, 5]. При этом кинетика расхода меркаптанов не согласуется с кинетикой роста молекулярного веса полимера. Это, видимо, объясняется тем, что определяемый опытом расход меркаптана в зависимости от степени конверсии есть результат суммарный (расход меркаптана на регулирование и на всевозможные побочные реакции).

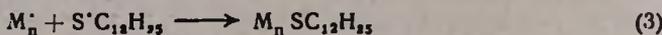
Предполагается [1, 9], что первой стадией образования молекулы полимера является реакция между свободным радикалом меркаптана RS^{\cdot} и мономером M :



при этом радикал RS^{\cdot} образуется при окислительно-восстановительном процессе

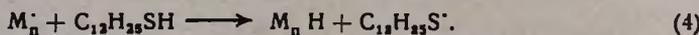


Однако, при более высокой концентрации инициатора происходит снижение скорости полимеризации, что может быть обусловлено реакцией [10]:



(M_n^{\cdot} — растущая цепь полимера).

Процесс переноса цепи при этом описывается уравнением:



Меркаптаны окисляются персульфатом, образуя алкилдисульфиды $RS-SR$ [11]. Они реагируют также по месту двойных связей полимеров [9, 12]. На этом основано получение новых эластомеров [12]. Меркаптаны в разбавленных водных растворах щелочей легко образуют щелочные соли [13]. Меркаптаны и дисульфиды играют также роль химических пластификаторов при регенерации резин [см. 1, стр. 580—589]. Они вызывают заметную пластификацию натурального каучука и бутадиен-стирольного каучука GR-S.

Нормальные меркаптаны ниже C_7 , хотя и проявляют модифицирующую способность, но являются сильными ингибиторами.

Из вышеизложенного видно, что при эмульсионной полимеризации заданный в шихту меркаптан расходует не только как регулятор молекулярных цепей по реакциям (1) и (3), но и как агент,

вступающий в реакцию с радикалами инициатора, двойными и одинарными связями полимера, образуя с щелочами меркаптиды, а с перекисями — дисульфиды.

Таким образом можно заключить, что попытки установить однозначную функциональную зависимость между расходом мономера, суммарным расходом меркаптана и его регулирующей способностью будут лишены основного смысла без учета протекающих на каждом этапе эмульсионной полимеризации реакций, в которых расход меркаптана не связан с процессом регулирования.

Анализ литературного материала показывает, что попытки [1, 14] объяснить поведение меркаптанов на основании их растворимости и скорости диффузии носят формальный характер и не всегда согласуются с опытом. Из данных [5] известно, что при эмульсионной полимеризации хлоропрена (в инертной атмосфере) меркаптаны от C_5 до C_{12} расходуются с одной и той же константой скорости, что и хлоропрен, и что расход этих меркаптанов не контролируется их растворимостью или скоростью диффузии.

Нельзя считать случайностью, что при получении GR—S и многих других каучуков реакция полимеризации обрывается в пределах 75% конверсии несмотря на то, что это связано с применением сложного оборудования для возврата мономера [1]. Это объясняется тем, что на глубоких стадиях полимеризации вторичные реакции в полимерно-мономерных частицах протекают со значительной вероятностью и существенно влияют на свойства продукта полимеризации.

Исходя из вышесказанного и учитывая нужды производства наиритов, мы нашли необходимым изучить кинетику расхода меркаптанов при эмульсионной полимеризации хлоропрена с целью установления рода и дозировки меркаптанов, обеспечивающих получение полимера с необходимым молекулярным весом, с определенной пластичностью, при доведении процесса полимеризации до 98—100% конверсии.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Эмульсионная полимеризация хлоропрена проводилась при температуре $40^\circ\text{C} \pm 1$ в трехлитровой колбе, в атмосфере воздуха. Стеклянная мешалка вращалась со скоростью 200 об/мин. В качестве инициатора был применен персульфат калия, в качестве регуляторов — первичные меркаптаны C_5 — C_9 , C_{12} , третичные C_9 , C_{12} и смеси первичных меркаптанов.

Концентрация непрореагировавшего меркаптана, в отличие от существующего метода [15], нами определялась следующим образом: начиная от 0 до 98% конверсии периодически из полимеризационной шихты бралось примерно 150 мл латекса, из средней части этого же латекса микропипеткой отбирался 1 мл и по каплям вводился в 140 мл растворителя (смесь ацетона и толуола, объемным соотношением

4:3, в которой растворяются все компоненты латекса). Система интенсивно перемешивалась магнитной мешалкой до получения прозрачного раствора. Затем в полученный раствор вводился 1 мл водного раствора, содержащего 16 г NH_4NO_3 в 100 мл 24% NH_4OH . Полученный таким образом раствор титровался 0,005 н. спиртовым раствором азотнокислого серебра амперометрическим методом. Для устранения побочных реакций в титруемых растворах, приводящих к искажению кривых титрования, в растворитель заранее вводился *n*-изобутилпирокатехин, в количестве 4 г на литр растворителя.

Меркаптаны вносились в шихту в начале процесса в эквимолекулярных количествах (0,02 г-экв. на 1000 г хлоропрена). Все опыты проводились при одинаковых условиях. Результаты измерений по кинетике расхода нормальных меркаптанов приведены на рисунке 1.

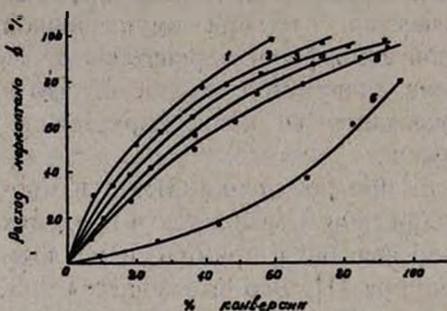


Рис. 1. Влияние числа атомов углерода нормальных меркаптанов на их кривые расхода: 1 — изоамил, 2 — гексил, 3 — гептил, 4 — октил, 5 — нонил, 6 — додецил.

почти полностью расходуются до 60% конверсии. Меркаптаны, молекулы которых содержат больше 10 углеродных атомов, в основном расходуются после исчезновения капель мономера в эмульсионной системе. До 100% конверсии додецилмеркаптан расходует примерно на 80%. Остальные 20% додецилмеркаптана расходуются через 2 суток, при стоянии латекса. По всей вероятности, более низкомолекулярные меркаптаны (от C_2 до C_4) расходовались бы на первом этапе реакции (т. е. до момента исчезновения мицелл мыла) и, независимо от их начальной концентрации, ингибировали бы процесс полимеризации.

Из сказанного следует, что нормальные меркаптаны с числом углеродных атомов в молекуле до 9 в основном расходуются на первых двух этапах эмульсионной полимеризации, а нормальные меркаптаны, молекулы которых содержат больше 10 атомов углерода, в основном расходуются на третьем этапе полимеризации, когда реакция протекает в полимерно-мономерных частицах, как бы изолировано от водной фазы. Меркаптаны ниже C_9 полностью расходуются до 60—70% конверсии; поэтому на глубоких стадиях регулировать ими процесс полимеризации невозможно. Действительно, полимеры, полу-

ценные с применением $C_5H_{11}SH$ и $C_6H_{13}SH$, высокомолекулярны, с большим содержанием геля. В случае применения октил- и нонилмеркаптанов (кривые 4, 5 рис. 1) основная их масса (больше 90%) расходуется до 80% конверсии (средний вискозиметрический молекулярный вес полимера при этом не превышает 250 тысяч). Оставшаяся непрореагировавшая часть меркаптана (менее 10% от заданного), видимо, недостаточна для регулирования процесса после 80% конверсии и предотвращения реакции рекомбинации растущих полимерных цепей. И действительно, при применении октил- и нонилмеркаптанов после 80% конверсии молекулярный вес полимера от 250 тысяч резко растет до 350 тысяч. В случае же применения *n*-додецилмеркаптана (кривая 6, рис. 1) до конверсии 80%, расходуется всего 55% заданного в шихту количества. Видимо, наличие достаточного количества этого меркаптана в шихте обеспечивает регулирование молекулярных цепей также при глубоких конверсиях до 98%, и поэтому в конечных стадиях полимеризации резкого увеличения молекулярного веса полимера не наблюдается. По всей вероятности, додецилмеркаптан, проявляя значительное сродство к набухшему мономером полимеру, накапливается в полимерно-мономерных частицах и предотвращает процесс рекомбинации растущих радикалов. Следовательно, для обеспечения постоянства среднего молекулярного веса (пластичности) наирита П до 98% конверсии хлоропрена молекула применяемого в качестве регулятора меркаптана должна содержать не менее 9 углеродных атомов. В случае применения третичных меркаптанов число атомов углерода в молекуле, видимо, должно быть не ниже 7.

Учитывая [1, 17], что при получении бутадиен-стирольного каучука GR-S смеси меркаптанов проявляли себя более эффективными модификаторами, чем индивидуальные меркаптаны, нам хотелось установить поведение смесей меркаптанов при получении наирита П. Исследовались смеси *n*-меркаптанов C_6-C_9 со средним молекулярным весом 130 и C_7-C_{11} со средним молекулярным весом 170.

Из кривых расхода указанных смесей (рис. 2) видно, что по всему ходу процесса полимеризации хлоропрена, расход смеси меркаптанов практически имеет аддитивный характер, а это значит, что при подходящем подборе паров меркаптанов и их концентрации можно получить линейную кривую расхода, как это видно у смеси C_7-C_{11} со средним молекулярным весом 170. До 95% конверсии эта смесь расходует равномерно и при определенной концентрации она может обеспечить регулирование молекулярных цепей на всех этапах полимеризации. И действительно, в пределах от 20 до 95% конверсии молекулярные веса проб этого наирита П оставались в пределах 180—200 тысяч (при начальной концентрации смеси меркаптанов 0,023 г-экв. на килограмм хлоропрена). При меньшей концентрации меркаптана после 80% конверсии молекулярный вес полимера резко увеличивается.

Регулируя количественный состав смеси меркаптанов и ее начальную концентрацию в шихте, видимо, можно получить полимер в

определенном интервале молекулярных весов с низкой полидисперсностью.

На рисунке 3 приведены кинетические кривые расхода как нормальных, так и третичных нонил- и додецилмеркаптанов. Сравнение кривых расходов показывает, что при одинаковых условиях полимеризации до 60% конверсии хлоропрена третичные меркаптаны расходуются очень мало — примерно в 5 раз меньше, чем соответствующие нормальные меркаптаны. Основной расход первичного меркаптана C_9

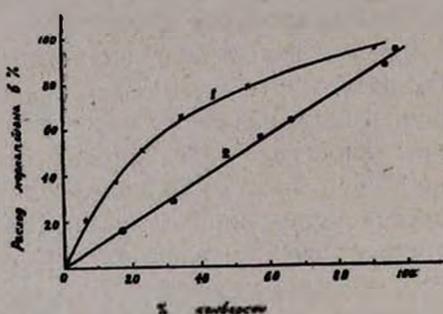


Рис. 2. Кинетические кривые расхода для смесей меркаптанов: 1 — C_9 — C_{12} ; 2 — C_7 — C_{12} .

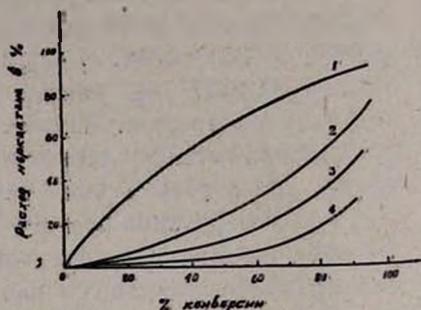


Рис. 3. Кривые расхода нормальных и третичных (нонил- и додецил-) меркаптанов: 1 — *n*-нонил, 2 — *n*-додецил, 3 — трет. нонил, 4 — трет. додецил.

происходит на первых двух этапах эмульсионной полимеризации, а третичных C_9 , C_{12} и первичного C_{12} — на третьем этапе. При составлении смесей меркаптанов для регулирования молекулярного веса полимера лучшее сочетание, очевидно, можно получить при применении третичных и нормальных меркаптанов, с учетом их молекулярных весов, количественного состава и начальной концентрации смеси в шихте.

Для выяснения зависимости хода кинетических кривых расхода нормальных и третичных меркаптанов от их начальных концентраций в шихте был проведен ряд опытов с применением нонил- и додецилмеркаптанов. Результаты приведены на рисунках 4 и 5. Из кривых видно, что в интервалах 0,15—0,63% и 0,20—0,9% меркаптана по весу хлоропрена % израсходованного меркаптана не зависит от его начальной концентрации. Указанные данные согласуются с результатами, полученными для бутадиев-стирольного каучука [1, 17].

При малых концентрациях меркаптана (меньше 0,20%) получается жесткий, с большим содержанием геля полимер, при средних концентрациях — мягкий, растворимый, а при больших концентрациях меркаптана — клейкий и жидкий полимер.

Из рисунков 3—6 ясно видно, что третичные меркаптаны C_9 и C_{12} расходуются значительно медленнее, чем соответствующие первичные меркаптаны. При 100% конверсии они расходуются примерно на 50% от заданного в шихту количества. Такие же результаты для

третичного додецилмеркаптана были получены другими авторами [1, 18]. Примерно 80—95% израсходованного количества третичных C_9 и C_{12} потребляется после 60% конверсии, т. е. после исчезновения капель мономера, когда почти вся масса меркаптана сконцентрирована в полимерно-мономерных частицах и диффузия или растворимость существенной роли не могут играть (см. также рис. 5). Несмотря на такой большой относительный расход третичных меркаптанов C_9 и C_{12} , на этом этапе полимеризации наблюдается резкое увеличение:

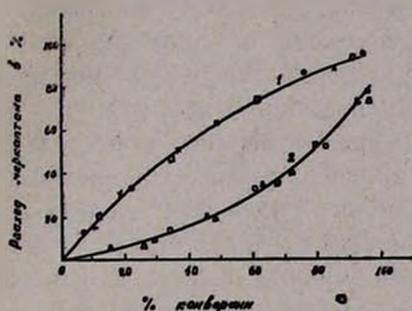


Рис. 4. Кривая расхода нормальных меркаптанов в зависимости от их начальной концентрации:

- 1 — нонилмеркаптан при
 ● — 0,15% по весу хлоропрена
 □ — 0,41% " " "
 × — 0,63% " " "
 2 — додецилмеркаптан при
 △ — 0,20% по весу хлоропрена
 ■ — 0,41% " " "
 ○ — 0,80% " " "
 ▲ — 0,90% " " "

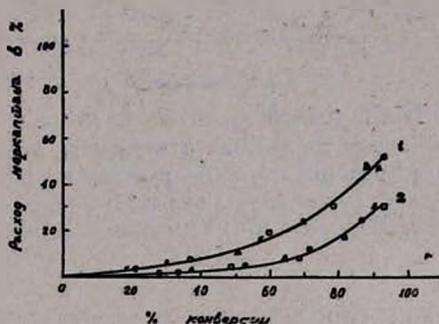


Рис. 5. Кривые расхода третичных меркаптанов в зависимости от начальной концентрации:

- 1 — нонилмеркаптан при
 ○ — 0,15% по весу хлоропрена
 △ — 0,41% " " "
 × — 0,63% " " "
 2 — додецилмеркаптан при
 □ — 0,20% по весу хлоропрена
 △ — 0,41% " " "
 ● — 0,9% " " "

молекулярного веса полимера, образование геля и ухудшение обрабатываемости продукта. По всей вероятности, в этой зоне реакции меркаптаны, их радикалы RS^{\cdot} и другие производные RS^{\cdot} в основном выполняют не функцию передачи или обрыва цепей, а функцию раскрытия двойных связей и разрыва цепей полимера. Значительный интерес представляет поведение третичного додецилмеркаптана (ТДМ). До 60% конверсии (до исчезновения капель) он почти не расходуется (рис. 5) и, несмотря на это, происходит регулирование молекулярных цепей. Молекулярный вес полимера (до 60% конверсии) остается почти постоянным, а пластичность его примерно в 10 раз превышает пластичность полимера, полученного при тех же условиях без применения ТДМ. Можно предположить, что регулирование молекулярных цепей на этом этапе процесса полимеризации преимущественно осуществляется реакцией (4).

Образовавшиеся радикалы RS^{\cdot} , видимо, будут ориентироваться у поверхности раздела фаз активной серой к воде и преимущественно

могут мигрировать в полимерно-мономерную частицу при соударении последней с каплями мономера, минуя водную фазу. С увеличением

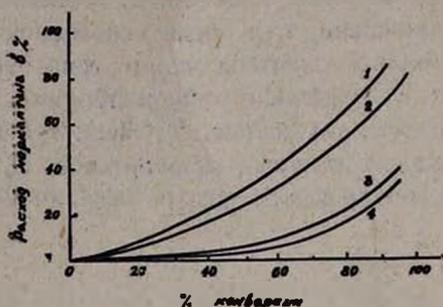


Рис. 6. Влияние температуры на кривую расхода нормальных и третичных додецилмеркаптанов. 1 — н-додецил при 20°C; 2 — н-додецил при 40°C; 3 — трет. додецил при 20°C; 4 — трет. додецил при 40°C.

молекулярного веса и с уменьшением полярности меркаптана скорость такой миграции, по всей вероятности, должна увеличиваться.

В эмульсионных системах скорость расхода меркаптана, на наш взгляд, определяется не скоростью диффузии и растворимостью, а скоростью миграции меркаптана в полимерно-мономерную фазу (через поверхность раздела фаз, минуя водную) соотношением величин суммарных поверхностей полимерно-мономерных частиц и мономерных капель и реакцион-

ной способностью меркаптана в полимерно-мономерной фазе. Измерения показали, что четырехкратное изменение концентрации персульфата калия в шихте мало влияет на кинетическую кривую расхода меркаптанов. При понижении температуры (от 40 до 20°C) и повышении pH среды (от 9,5 до 12,0) увеличивается скорость расхода меркаптана (рис. 6).

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов
(ВНИИПОЛИМЕР)

Поступило 3 XI 1964

ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ՔԼՈՐԱՊՐԵՆԻ ԷՍՈՒԼՍՈՒՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ ՍԵՐԿԱՊՏԱՆՆԵՐԻ ԾԱԽՍՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Լ. Գ. Մելիքոնյան և Ռ. Վ. Բաղդասարյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հետազոտված է առաջնային և երրորդային մերկապտանների՝ պոլիմերների մոլեկուլային կշռային կարգավորիչների ծախսի կինետիկան քլորապրենի էմուլսիոն պոլիմերացման ժամանակ:

Պարզված է, որ առաջնային ալին մերկապտանները, որոնց մոլեկուլները պարունակում են Ց-ից պակաս ածխածնային ատոմ, հիմնականում ծախսվում են էմուլսիոն պոլիմերացման առաջին երկու փուլերում, երբ առկայիան ընթանում է միցել-չրային ֆազ և ապա՝ պոլիմերային մասնիկ-չրային ֆազ միջավայրերում: Այդպիսի մերկապտանները չեն կարող կարգավորել պոլիմերի մոլեկուլային կշիռը պոլիմերացման վերջին փուլում: 10-ից ավելի

ածխածնալին ստոմ պարունակող առաջնալին, ինչպես նաև երրորդալին նո-
նիլ- և դոզեցիլ մերկապտանները, հիմնականում ծախսվում են քլորապրենի
60% կոնվերսիայից հետո և մինչև պոլիմերացման վերջը կարգավորում են
պոլիմերի միջին մոլեկուլային կշիռը:

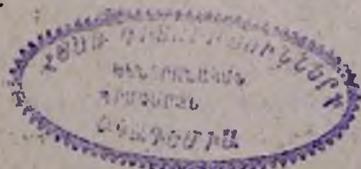
Միջավայրի рН-ի բարձրանալու և շերմաստիճանի իջնելու հետ բոլոր
մերկապտանների ծախսը մեծանում է:

Առաջնալին մերկապտանների (C_8-C_9 և $C_{11}-C_{11}$) խառնուրդների ծախսի
կինետիկական կորերն ադիտիվ բնույթ ունեն:

Փորձերի տվյալներից ելնելով, կարելի է գալ հետևյալ եզրակացություն.
քլորապրենի էմուլսիոն պոլիմերացման ողջ պրոցեսում (Ս և КР նախիրտ-
ների ստացում) պոլիմերի անհրաժեշտ մոլեկուլային կշռային կազմն ապա-
հովելու համար օգտագործվող առաջնալին մերկապտանի մոլեկուլը պետք
է պարունակի 9-ից ոչ պակաս, իսկ երրորդալին մոլեկուլը՝ 7-ից ոչ պակաս
ածխածնալին ստոմ: Մերկապտանների խառնուրդի որակական և քանակական
կազմը կարգավորելով, կարելի է որոշ տիրույթում կարգավորել ստացվող
պոլիմերի միջին մոլեկուլային կշիռը և պոլիդիսպերսությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Уитби, „Синтетический каучук“, Госхимиздат, Ленинград, 1957 г., стр. 213—241;
2. N. D. Harkins, J. Chem. Phys., 13, 381 (1945); 14, 47 (1946); 15, 209 (1947); 15, 763 (1947); 16, 156 (1948); J. Am. Chem. Soc., 68, 221 (1946); 69, 1428 (1947); J. Pol. Sci., 5, 217 (1950); The Physical Chemistry of Surface Films New York, 1952, 293—354.
3. W. A. Schultze, W. W. Crouch, Ind. Eng. Chem., 40, 151 (1948).
4. W. E. Harris, J. M. Kolthoff, J. Pol. Sci., 2, 82 (1947).
5. J. W. Mc Farland, R. Pariser, J. appl. Pol. Sci., 7, 675 (1963).
6. R. F. Dunbrook, India Rubber World, 117, 203 (1947).
7. H. R. Snyder, I. M. Stewapf, R. E. Allen, R. I. Dearborn, J. Am. Chem. Soc., 68, 1422 (1946).
8. F. T. Wall, F. W. Banes, G. D. Sands, J. Am. Chem. Soc., 68, 1429 (1946).
9. W. E. Mochel, J. H. Peterson, J. Am. Chem. Soc., 71, 1426 (1949).
10. J. M. Kolthoff, E. J. Dale, J. Am. Chem. Soc., 67, 1672 (1945); 69, 441 (1947), W. J. Dale, I. K. Miller, J. Pol. Sci., 5, 669 (1950).
11. J. M. Kolthoff, I. K. Miller, J. Am. Chem. Soc., 73, 5118 (1951); 74, 4419 (1952).
12. G. E. Meyer, W. E. Gibbs, F. J. Waples, R. M. Peterson, W. M. Saltman, R. W. Schrack, Z. B. Tewksbury, G. S. Trick, Rubber World, 136, № 4, 529—536; № 5, 695—701 (1957), см. также „Химия и технология полимеров“, сборник № 3, 1958, стр. 47.
3. П. Карпер, Курс органической химии, Госхимиздат, М., 1962, стр. 154.
4. R. Z. Frank, R. V. Smith, F. E. Woodward, W. B. Reynolds, R. Z. Conterino, J. Pol. Sci., 3, 39 (1948).
5. J. M. Kolthoff, W. E. Harris, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 18, 161, (1946).
6. J. M. Kolthoff, W. E. Harris, J. Pol. Sci., 2, 49 (1947).
7. J. M. Kolthoff, W. E. Harris, J. Pol. Sci., 2, 41 (1947).
8. M. Morton, J. Polym. J. Pol. Sci., 19, 563 (1956).



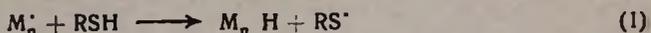
Кинетика расхода меркаптанов при эмульсионной полимеризации хлоропрена, инициируемой динитрилом азоизомасляной кислоты

Л. Г. Мелкоян, Р. В. Багдасарян и Р. А. Карапетян

Установлено, что при эмульсионной полимеризации хлоропрена, инициируемой динитрилом азоизомасляной кислоты и $K_2S_2O_8$, скорость расхода первичных меркаптанов C_6-C_8 , C_{12} и их смесей, а также молекулярно-весовые составы и технологические свойства полимеров, полученных при одинаковых условиях, одинаковы.

В случае применения динитрила азоизомасляной кислоты на всех этапах полимеризации расход третичных меркаптанов C_6 и C_{12} примерно на 15% больше (по сравнению с $K_2S_2O_8$). В этом случае соответственно уменьшаются средние молекулярные веса полимеров, частично увеличивается пластичность и сопротивление к старению конечных продуктов.

При эмульсионном способе синтеза каучуков меркаптаны, применяемые в качестве регуляторов молекулярных цепей, выполняют и другие функции [1—4]. Кроме основной реакции регулирования, через передачу цепи



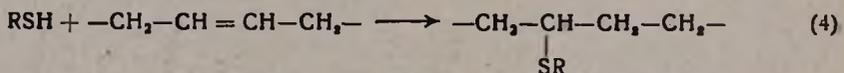
меркаптаны являются активаторами [1, 2]:



Они могут обрывать цепь [2]



могут окисляться персульфатом (инициатором), образуя алкилдисульфиды $RS-SR$ [3], реагировать с полимерными молекулами по месту двойных связей, изменяя их пластичность [4]:



(здесь M_n^{\cdot} — растущая цепь полимера, M — мономер, RS^{\cdot} — радикал меркаптана). Меркаптаны ниже C_7 являются также ингибиторами [1] и, видимо, вступают в реакцию с радикалами инициатора (Ru^{\cdot}):



Все приведенные как основные (1) и (2), так и вторичные (3), (4) и (5) реакции приводят к потреблению меркаптана. При глубоких стадиях эмульсионной полимеризации вторичные реакции протекают со

значительной вероятностью и накладывают существенный отпечаток на продукт полимеризации [5]. Во избежание влияния вторичных реакций на свойства полимеров при многотоннажном синтезе каучуков реакция полимеризации обрывается в пределах 70—75% конверсии [1]. При синтезе некоторых марок полихлоропренов (наиритов) реакция полимеризации обрывается при более глубоких стадиях процесса (до 98% конверсии), однако, при этом не всегда удается обеспечить стандартность полученного продукта.

Наши исследования показали, что значительное влияние на стандартность продукта оказывают строение и относительная скорость расхода применяемого в качестве регулятора меркаптана. Установление основных закономерностей влияния структуры меркаптана на кинетику его расхода поможет при глубоких конверсиях регулировать не только молекулярно-весовой состав полимера, но и физико-технические свойства его.

Нами было показано [6], что при эмульсионной полимеризации хлоропрена в атмосфере воздуха при 40°, инициируемой персульфатом калия (водорастворимый инициатор перекисного типа), молекулярно-весовой состав полимера можно регулировать почти до 100% конверсии, если молекула применяемого нормального меркаптана содержит не менее 9 атомов углерода, а третичного — не менее 7. Однако, не всегда удавалось обеспечить необходимые технологические качества продукта, выделенного при глубоких стадиях. С целью выяснения влияния строения инициатора на кинетику расхода меркаптана и, соответственно, на свойства полимера, представлялось интересным изучить кинетику расхода меркаптанов с использованием маслорастворимого инициатора неперекисного типа динитрила азоизомаляной кислоты.

Экспериментальная часть

Эмульсионная полимеризация хлоропрена проводилась при температуре $40^\circ \pm 1$ в трехлитровой колбе, в атмосфере воздуха. Процесс инициировался динитрилом азоизомаляной кислоты. Концентрация непрореагировавшего меркаптана по ходу полимеризации определялась методом амперометрического титрования [7.] Меркаптаны вносились в шихту в начале процесса в эквимолекулярных количествах (0,02 г-экв. RSH на 1000 г хлоропрена). Результаты измерений по кинетике расхода первичных меркаптанов приведены на рисунке 1.

Рассмотрение кривых рисунка 1 показывает, что при эмульсионной полимеризации хлоропрена, инициируемой динитрилом азоизомаляной кислоты, как и в случае применения персульфата калия, первичные меркаптаны с числом углеродных атомов в молекуле до 9 в основном расходуются в первых двух этапах полимеризации (т. е. до исчезновения капель мономера), а меркаптаны, молекулы которых содержат больше 10 атомов углерода — после исчезновения капель

мономера. Меркаптаны ниже C_7 почти полностью расходуются до 60–70% конверсии и не могут регулировать молекулярно-весовой состав полимера при глубоких стадиях (до 98–100% конверсии). Следовательно, для обеспечения необходимого среднего молекулярного веса до 95–98% конверсии молекула применяемого первичного меркаптана должна содержать не меньше 9, а третичного — не меньше 7 углеродных атомов. Результаты, приведенные на рисунке 2, показывают, что смесь первичных меркаптанов C_7 – C_{11} со средним молекулярным весом 170 до 95% конверсии расходуются равномерно.

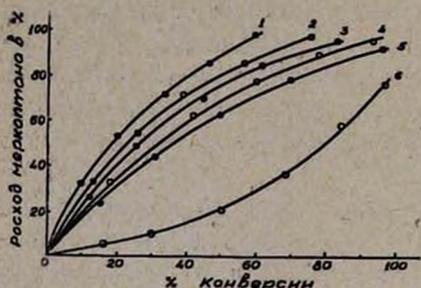


Рис. 1. Расход первичных меркаптанов при полимеризации хлоропрена в атмосфере воздуха, инициируемой динитрилом азонизомасляной кислоты, при $40^\circ\text{C} \pm 1$: 1 — изоамил-, 2 — гексил-, 3 — гептил-, 4 — октил-, 5 — нонил-, 6 — додецилмеркаптан.

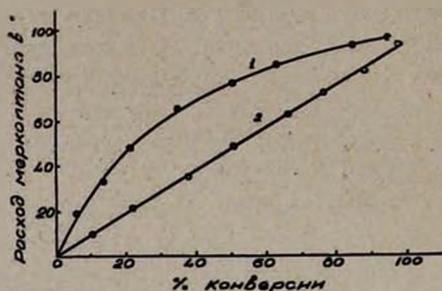


Рис. 2. Расход смесей меркаптанов при полимеризации хлоропрена при тех же условиях: 1 — C_6 – C_8 (со средним молекулярным весом 130), 2 — C_7 – C_{11} (со средним молекулярным весом 170).

При некоторой оптимальной концентрации смеси меркаптанов можно обеспечить постоянство молекулярного веса полимера до 98% конверсии.

При регулировании процесса полимеризации первичными меркаптанами и их смесями молекулярно-весовые составы и основные технологические свойства полимеров, полученных при одинаковых условиях с применением как динитрила азонизомасляной кислоты, так и $K_2S_2O_8$, оказались идентичными.

Из рисунка 3 видно, что в случае применения динитрила азонизомасляной кислоты на всех этапах полимеризации расход третичных меркаптанов C_9 и C_{12} примерно на 15% больше, чем в случае применения персульфата калия. При этом соответственно уменьшаются средние молекулярные веса полимеров и частично улучшаются технологические свойства продуктов, выделенных при конверсиях от 90 до 96%. При одинаковых условиях полимеризации третичные меркаптаны (C_9 и C_{12}) расходуются значительно медленнее, чем первичные. К концу полимеризации первичные меркаптаны расходуются почти полностью, а третичные — примерно на 55–60%. При применении динитрила азонизомасляной кислоты, как и в случае применения $K_2S_2O_8$, в интервалах концентрации меркаптанов в шихте 0,15–0,63% (для C_9)

и 0,20—0,90% (для C_{13}) относительный расход меркаптанов не зависит от их начальной концентрации (рис. 4).

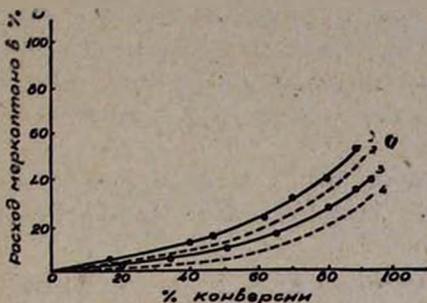


Рис. 3. Расход третичных нонил- и додецилмеркаптанов при полимеризации хлоропрена в атмосфере воздуха при $40^\circ \pm 1$: 1—нонил- и 3-додецил- (инициатор динитрил), 2—нонил- и 4-додецил- (инициатор $K_2S_2O_8$).

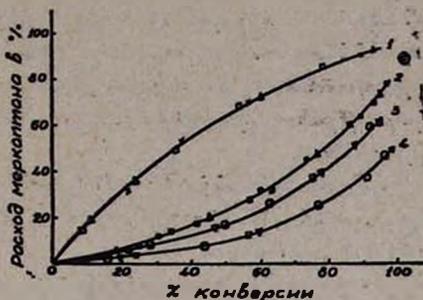


Рис. 4. Кривые расхода первичных и третичных меркаптанов при различных начальных концентрациях в полимеризационной шихте: 1—первичный нонил \blacktriangle —0,15%; \square —0,40%; \times —0,65% по хлоропрену. 2—первичный додецил \bullet —0,2%; \triangle —0,40%; \square —0,5%; \blacksquare —0,80% по хлоропрену. 3—третичный нонил ∇ —0,15%; \diamond —0,40%; \odot —0,65% по хлоропрену. 4—третичный додецил \circ —0,20%; \square —0,50%; \blacktriangledown —0,90% по хлоропрену.

Опыты показали, что при понижении температуры (от 50 до 20°) и повышении рН среды (от 9,5 до 12,0) расход всех исследованных меркаптанов увеличивается.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов (ВНИИПОЛИМЕР)

Поступило 9 XI 1964

ԱՋՈՒՋՈՎԱՐԱԳԱԹՅՎԻ ԴԻՆԻՏՐԻԼՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ՔԼՈՐԱՊՐԵՆԻ ԷՍՈՒԼՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ ՄԵՐԿԱՊՏԱՆՆԵՐԻ ԾԱԽՄՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Լ. Գ. Մելիքոնյան, Ռ. Վ. Բաղդասարյան և Ռ. Ս. Կարապետյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է C_9 — C_{13} առաջնային, ինչպես և C_9 , C_{13} երրորդային մերկապտանների ծախսի կինետիկան քլորապրենի էմուլսիոն պոլիմերման պրոցեսում, որը կատարվել է օդի միջավայրում 40°C տակ՝ ազդիզոկարգաթթվի գինիտրիլը որպես ինիցիատոր օգտագործելու դեպքում: Պարզված է, որ պոլիքլորապրենի (նաիրիտ Ս) ստացման ժամանակ մերկապտանի մոլեկուլային կշռի մեծացմանը զուգընթաց փոքրանում է նրա

ծախսի արագութիւնը: Մինչև 9 ածխածնի ատոմ պարունակող առաջնային մերկապտանները հիմնականում ծախսվում են էմուլսիոն պոլիմերացման առաջին երկու էտապներում, իսկ 10-ից ավելի ածխածին պարունակողները՝ հիմնականում երրորդ էտապում: Հինգից յոթ ածխածին պարունակող մերկապտանները ամբողջութամբ ծախսվում են մինչև 60—70% կոնվերսիան և այդ պատճառով էլ չեն կարող կարգավորել պոլիմերի մոլեկուլային շղթայի երկարութիւնը պոլիմերացման համեմատաբար ավելի բարձր կոնվերսիաների տակ:

Ջերմաստիճանի իջեցման (50-ից մինչև 20°C) և միջավայրի pH-ի բարձրացման (9,5-ից մինչև 12,0) դեպքում մերկապտանների ծախսի արագութիւնը մեծանում է:

Գարզված է, որ պոլիմերման ամբողջ տիրույթում հաստատուն միջին մոլեկուլային կշիռով նախիրտ ստանալու համար որպես կարգավորիչ անհրաժեշտ է օգտագործել 10-ից ոչ պակաս ածխածնի ատոմ պարունակող առաջնային և 7-ից ոչ պակաս՝ երրորդային մերկապտաններ:

Անկախ օգտագործվող ինիցիատորի բնույթից (կալիումի պերսուլֆատ կամ ազոիզոկարագաթթվի դինիտրիլ), մերկապտանների խառնուրդի ծախսի կինետիկան կրում է աղիտիվ բնույթ՝ խառնուրդը կազմող մերկապտանների ծախսի կինետիկայի նկատմամբ:

Ըստ երևույթին, կարգավորելով մերկապտանների խառնուրդի բաղադրութիւնը և պոլիմերիզացիոն սիստեմ տրվող սկզբնական կոնցենտրացիան, կարելի է զգալի ինտերվալում կարգավորել ստացված պոլիմերի մոլեկուլ-կշռային կազմը:

Ցույց է տրված, որ երրորդային նոնիլ- և դոդեցիլ- մերկապտանները ծախսվում են ոչ լրիվ և զգալիորեն դանդաղ, քան համապատասխան առաջնային մերկապտանները: Ազոիզոկարագաթթվի դինիտրիլի կիրառման դեպքում երրորդային C₉ և C₁₁ մերկապտանների ծախսը ավելանում է K₂S₂O₈ նկատմամբ 150%-ով, որպիսի երևույթ չի նկատվում առաջնային մերկապտանների դեպքում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Уитби, Синтетический каучук, Госхимиздат, Москва, 1957, стр. 223—241.
2. J. M. Kolthoff, W. J. Dale, J. Am. Chem. Soc., 67, 1672 (1945); 69, 441 (1947); W. J. Dale, J. K. Miller, J. Pol. Sci., 5, 669 (1950).
3. J. M. Kolthoff, J. K. Miller, J. Am. Chem. Soc., 73, 5118 (1951), 74, 4419 (1952).
4. G. E. Mayer, W. E. Gibbs, F. J. Naples, R. M. Pierson, W. M. Soltman, R. W. Schrack, J. B. Tewksbury, G. S. Trick, Rubber World, 136, № 4, 529—536, № 5, 695—701 (1957); см. также „Химия и технология полимеров“, сборник пер. № 3, 1958 г., стр. 47.
5. Л. М. Пырков, О. Я. Френкель, Усп. хим., 32, 305 (1963).
6. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Арм. хим. ж., 19, 253 (1966).
7. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Ж. В. Бунятыян, Арм. хим. ж., (в печати).

и (ДВА) и хлорпроизводное продукта присоединения инициатора к основному объекту хлорирования. В настоящем сообщении кроме основного продукта хлорирования выделялись только продукты хлорирования инициаторов: фенилацетилен — тетрахлорэтилбензол (ТХЭБ) и моновинилацетилен — гексахлорбутан (ГХБ).

Ниже приводятся результаты иницированного фенилацетиленом хлорирования трихлорэтилена в пентахлорэтан, тетрахлорэтилена в гексахлорэтан, 1,1,2,3-тетрахлорбутадиена в 1,1,1,2,3,4-гексахлорбутен-2, бензола в гексахлораны, хлорбензола в гептахлорциклогексаны и α,β,β -трихлорстирола в пентахлорэтилбензол.

Экспериментальная часть

Для получения сравнимых результатов при хлорировании всех объектов соблюдались следующие стандартные условия. В четырехгордой колбе емкостью 500 мл, снабженной механической мешалкой, термометром, капельной воронкой, приводящей и отводящей газ труб-

Таблица

№ пп	Объект хлорирования	Инициатор хлорирования	Колич. невошедшего в реакцию продукта в молях	Продукт хлорирования	Выход в %	Продукт хлорирования инициатора в г
1	$\text{CCl}_2=\text{CHCl}$	ФА	—	$\text{CCl}_3-\text{CHCl}_2$	90	4,9 ТХЭ
2	.	МВА	—	.	90	5,6 ГХБ
3	$\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$	ФА	—	$\text{CCl}_3-\text{CCl}_3$	89	2,8 ТХЭБ
4	.	МВА	—	.	100	4,4 ГХБ
5	$\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CCl}=\text{CCl}_2$	ФА	0,12	$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CCl}=\text{CCl}-\text{CCl}_3$	77,7	3,1 ТХЭБ
6	.	МВА	0,15	.	68,4	2,0 ГХБ
7	C_6H_6	ФА	0,33	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_6$	30	4,0 ТХЭБ
8	.	МВА	0,33	.	31	4,1 ГХБ
9	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CCl}=\text{CCl}_2$	ФА	—	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CCl}_2-\text{CCl}_3$	100	
10	.	МВА	—	.	96	
11	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	ФА	0,41	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_7$	4,4	
12	.	МВА	0,33	.	14,5	

ками, помещают раствор 0,5 моля хлорируемого объекта в 100 г четыреххлористого углерода. При охлаждении колбы ледяной водой и одновременном пропускании газообразного хлора из капельной воронки в продолжение 1,5 часов по каплям прибавляют раствор 0,03 моля инициатора (3,1 г фенилацетилена или 1,6 г моновинилацетилена) в 50 г четыреххлористого углерода. Путем регулирования притока хлора, подачи раствора инициатора и скорости перемешивания температуру реакционной смеси поддерживают в пределах 15—20°. По окончании прибавления всего количества раствора инициатора для удаления раство-

ренного хлора реакционную смесь подогревают до 40—50°. Затем в вакууме водоструйного насоса (300 мл) отгоняют растворитель, после чего остаток подвергают фракционной перегонке в вакууме. При этом отделяется основной продукт хлорирования от продукта хлорирования инициатора.

Результаты проведенных опытов обобщены в таблице.

Как видно из данных таблицы, из взятых объектов хлорирования в присутствии 0,03 моля фенилацетилена или моновинилацетилена наиболее полно хлорируются в темноте три- и тетрахлорэтилены и α, β, β -трихлорстирол; остальные объекты по эффективности хлорирования располагаются в следующий ряд: 1,1,2,3-тетрахлорбутадиен > бензол > хлорбензол.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 16 II 1965

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԼՈՐՄԱՆ ԵՎ ՔԼՈՐԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՓՈՒԱՐԿՈՒՄՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

IV. Յոռոքլորացող օրգանական միացությունների քլորումը մրնում ֆենիլացետիլենով ճարուցմամբ

Ս. Մ. Հակոբյան, Ս. Մ. Սահակյան և Վ. Ս. Պետրոսյան

Ա մ փ ո փ ու մ

Նախորդ հաղորդումներում շարադրված էր հանրահայտ ֆոտոքլորացող միացութուններից տրի- և տետրաքլորէթիլենների ու բենզոլի [1], ինչպես նաև պոլիքլորբուտադիենների, քլորբենզոլի և α, β, β -տրիքլորստիրոլի [2] մթնում ինիցված քլորման եղանակը, գործածելով որպես քլորման ինիցիատոր փոքր քանակներով (2—3%) մոնո- կամ դիվինիլացետիլեն:

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ նույն միացութունների քլորումը մթնում ոչ պակաս էֆեկտով կարելի է իրականացնել, գործածելով որպես ինիցիատոր ֆենիլացետիլենը:

Ստացված արդյունքները ցույց են տալիս, որ վերոհիշյալ միացութունները, ինիցված քլորման ենթարկելիս տրի- և տետրաքլորէթիլենները և α, β, β -տրիքլորստիրոլը, ամբողջապես քլորացվելով, վեր են ածվում համապատասխանաբար պենտա- և հեքսաքլորէթանի ու պենտաքլորէթիլբենզոլի: Մնացած միացութունները քլորացման նվազող էֆեկտով դասավորվում են հետևյալ շարքում՝ 1,1,2,3-տետրաքլորբուտադիեն > բենզոլ > քլորբենզոլ, վերածվելով, համապատասխանաբար, 1,1,1,2,3,4-հեքսաքլորբուտան-2-ի, հեքսաքլորանի և հեպտաքլորցիկլոհեքսանի:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Н. Акопян, А. М. Саакян, А. А. Сафарян, ЖОХ, 32, 1098 (1962).
2. А. Н. Акопян, А. М. Саакян, Э. А. Джавадян, ЖОХ, 35, 51 (1965).

Исследования в области хлорирования органических соединений и превращений хлоропроизводных

V. О реакции и продуктах инициированного хлорирования толуола и его хлоропроизводных

А. Н. Акопян и А. М. Саакян

Исследованы продукты инициированного дивинил- и фенил-ацетиленами хлорирования толуола и его хлоропроизводных.

Показано, что эти инициаторы значительно повышают скорость как аддитивного хлорирования ядра толуола, так и реакции замещения атомов водорода в метильной группе. Инициированное хлорирование при повышенной (60—70°) температуре ведет в основном к реакции замещения водородов в боковой цепи, а при умеренной (15—20°) температуре преобладает реакция аддитивного хлорирования ядра. По мере накопления хлорных атомов в метильной группе толуола инициирование аддитивного хлорирования ядра затрудняется; с другой стороны, при насыщении ядра хлором реакция замещения водородов в боковой метильной группе заметно подавляется.

За небольшими исключениями, дивинил- и фенилацетилены оказывают одинаковый инициирующий эффект. Моновинилацетилен, подобно дивинил- и фенилацетиленам, инициирует аддитивное хлорирование толуола.

Ранее был описан способ инициированного винилацетиленовыми углеводородами аддитивного хлорирования в темноте три- и тетра-хлорэтиленов, бензола, хлорбензола, α, β, β -трихлорстирола, полихлорбутадиенов и других соединений [1, 2]. Представляло интерес распространение этого способа на гомологи бензола способные к аддитивному хлорированию, но более склонные к замещению хлором атомов водорода в боковой цепи.

В качестве объекта хлорирования был избран толуол. Хлорирование толуола в боковой цепи при температуре его кипения общеизвестно. Известно также, что эта реакция сильно ускоряется освещением реакционной смеси. Аддитивное хлорирование толуола осуществляется при низких (—20 —0°) температурах, протекает очень медленно и ускоряется как освещением, так и активаторами, в частности, перекисью бензоила [3]. При этом, кроме основного продукта аддитивного хлорирования — метилгексахлорциклогексана, образуется также хлористый бензил и продукт аддитивного хлорирования последнего хлорметилгексахлорциклогексан.

В настоящей работе в качестве инициатора в процессе хлорирования толуола и его хлоропроизводных применялся раствор дивинил- или фенилацетилена в четыреххлористом углероде. Эти легко хлорируемые углеводороды становятся источником атомарного хлора и активных радикалов, обеспечивая цепную реакцию хлорирования толуола и его производных.

Результаты проведенных опытов показали значительный эффект взятых инициаторов как в реакции аддитивного хлорирования толуола при умеренных температурах (15—20°) с образованием изомеров метилгексахлорциклогексана, так и в реакции образования бензил- и бензальхлоридов при повышенной (60—70°) температуре.

Взятые инициаторы эффективны в реакциях хлорирования хлористого бензила в бензальхлорид и последнего в бензотрихлорид, но в реакциях аддитивного хлорирования бензил- и бензальхлоридов их иницирующее действие проявляется слабо.

Продукты хлорирования отделялись фракционной перегонкой в вакууме. Метил- и хлорметилгексахлорциклогексаны идентифицировались их дегидрохлорированием в соответствующие метил- и хлорметилтрихлорбензолы и окислением последних в соответствующие трихлорбензойные кислоты.

Экспериментальная часть

В опытах хлорирования соблюдались следующие стандартные условия. В четырехгорлой полулитровой колбе, снабженной механической мешалкой, термометром, капельной воронкой, приводящей и отводящей (холодильник) газ трубками, через 150 г хлорируемого вещества в продолжение 3 часов пропускают хлор со скоростью 25—30 л/час при аддитивном хлорировании и 10—15 л/час при замещении водорода в боковой цепи. Одновременно, из капельной воронки добавляют раствор 3 г фенил- или дивинилацетиленов в 100 г четыреххлористого углерода. В заключение перегонкой в вакууме водоструйного насоса удаляют четыреххлористый углерод. Остаток подвергают фракционной перегонке в вакууме. Результаты опытов приведены в таблице.

Данные таблицы показывают, что:

1. Применение дивинил- и фенилацетиленов в качестве инициаторов при хлорировании в темноте толуола значительно повышает скорость как аддитивного хлорирования ядра, так и замещения атомов водорода в боковой метильной группе. Иницированное хлорирование при повышенной температуре (60—70°) приводит к продуктам замещения в боковой цепи, а при умеренной температуре (15—20°) преобладает реакция аддитивного хлорирования ядра.

2. За редкими исключениями дивинил- и фенилацетилены оказывают одинаковый иницирующий эффект.

3. По мере накопления атомов хлора в метильной группе аддитивное хлорирование ядра затрудняется. С другой стороны, при насыщении ядра хлором реакция замещения атомов водорода в метильной группе заметно подавляется.

Таблица

№ п/п	Объект хлорирования	Инициатор	Температура реакции в °С	Выход хлорпроизводных в г					
				$\text{CH}_2\text{ClC}_6\text{H}_5$	$\text{CHCl}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CCl}_3\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	$\text{CH}_2\text{ClC}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$	$\text{CHCl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$
1	Толуол	—	15—20	20	—	—	39	—	—
2	"	—	70—80	56	—	—	—	—	—
3	"	ДВА*	15—20	60	28	—	185	18	—
4	"	МВА**	15—20	50	28	—	150	—	—
5	"	ФА***	15—20	40	8	—	130	27	—
6	"	ДВА	60—70	128	92	—	8	—	—
7	"	ФА	60—70	141	10	—	7,6	—	—
8	Бензил, хлористый	ДВА	15	—	35	—	—	62	—
9	"	ФА	15	—	6,5	—	—	18	—
10	"	ДВА	60—70	—	154	—	—	22	—
11	"	ФА	60—70	—	173	—	—	15	—
12	Бензальхлорид	ДВА	12—15	—	—	7,6	—	—	25,4
13	"	ФА	12—15	—	—	9,8	—	—	7,2
14	"	ДВА	60—70	—	—	144,5	—	—	—
15	"	ФА	60—70	—	—	56	—	—	—
16	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	ДВА	60—70	—	—	—	—	30	—
17	$\text{CCl}_2\text{C}_6\text{H}_5$	ДВА	15—20	—	—	—	—	—	—

* Дивинилацетилен, ** Моновинилацетилен, *** Фенилацетилен.

4. Моновинилацетилен (оп. № 4), подобно дивинил- и фенилацетиленам, инициирует аддитивное хлорирование ядра толуола.

При выделении из охлоренных жидкостей смеси изомеров метилгексахлорциклогексана собирают фракцию, кипящую при 127—137°/1 мм. Найдено %: С 28,3; Н 2,06; Cl 69,55. $\text{C}_7\text{H}_8\text{Cl}_6$. Вычислено %: С 27,5; Н 2,60; Cl 69,80.

Смесь изомеров хлорметилгексахлорциклогексана собирается в фракции, кипящей при 150—160°/1 мм. Найдено %: С 24,81; Н 1,85; Cl 73,45. $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}_7$. Вычислено %: С 24,60; Н 2,06; Cl 73,18.

Смесь изомеров дихлорметилгексахлорциклогексана кипит при 160—170°/1 мм. Очень вязкая жидкость, при разбавлении которой петролевым эфиром выпадают кристаллы с т. пл. 144—147° (из перхлорэтилена). Найдено %: С 22,72; Н 1,15; Cl 76,63. $\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}_8$. Вычислено %: С 22,60; Н 0,98; Cl 76,50.

Дегидрохлорирование метилгексахлорциклогексана. К смеси 30 г продукта и 56 г 76%-ного водного метанола, охлаждаемой ледяной водой, в продолжение 20 минут по порциям добавляют 13 г размельченной гидроокиси натрия, после чего смесь при непрерывном

перемешивании нагревают при 40—45° еще 3 часа. В заключение добавляют воду, отделяют органический слой (20 г), промывают водой, сушат хлористым кальцием. Перегонкой в вакууме (65—95°/2 мм) получают 19 г кристаллов, пропитанных жидкостью. После сублимации кристаллы плавятся при 79° (температура плавления 2,4,5-трихлортолуола [4]). Найдено %: С 42,38; Н 2,34; Cl 55,05. $C_7H_5Cl_3$. Вычислено %: С 42,90; Н 2,70; Cl 54,40.

Окисление 2,4,5-трихлортолуола. Смесь 0,3 г трихлортолуола и 6 г 20%-ной азотной кислоты в закрытой ампуле нагревают в автоклаве при 230° в течение 2 часов. Выпавшие кристаллы (0,32 г) фильтруют и промывают холодной водой. После сублимации получают игольчатые кристаллы с т. пл. 162—163°. По литературным данным [5], кристаллы 2,4,5-трихлорбензойной кислоты возгоняются и плавятся при 162—165°. Найдено %: С 37,43; Н 1,14; Cl 46,56; экв. 217. $C_7H_3Cl_3O_2$. Вычислено %: С 37,20; Н 1,30; Cl 47,20; экв. 225.

Дегидрохлорирование хлорметил-1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексана. В условиях дегидрохлорирования хлорметилгексахлорциклогексана и 28 г гидроокиси натрия получают 31 г продукта, кипящего при 91—95°/2—3 мм с n_D^{20} 1,5821, который по элементарному составу соответствует ожидаемому хлорметилтрихлорбензолу. Найдено %: С 36,93; Н 1,91; Cl 60,60. $C_7H_4Cl_4$. Вычислено %: С 36,50; Н 1,75; Cl 60,75.

Окисление хлорметилтрихлорбензола. 4 г смеси изомеров из предыдущего опыта в растворе гидроокиси калия ($d = 1,24$) в течение 3 часов обесцвечивали 3,6 г перманганата калия. После обычной обработки получают 2,7 г кристаллов, плавящихся в интервале 133—135° и, как по кислотному эквиваленту, так и по элементарному составу соответствующих трихлорбензойной кислоте. Найдено %: С 37,00; Н 1,21; Cl 46,82; экв. 236. $C_7H_3Cl_3O_2$. Вычислено %: С 37,20; Н 1,31; Cl 47,19; экв. 225.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 18 II 1965

ՀԵՏԱԶՆՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԼՈՐՄԱՆ ԵՎ ՔԼՈՐԱՄՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՓՈՒԱՐԿՈՒՄՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

V. Տալուրի և նրա ընդամենը լաբորանտների հարուցված ընդամեն ռեակցիայի
ու պրոդուկտների մասին

Ս. Մ. Հակոբյան և Ս. Մ. Ստեփանյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Որպես վիճակագրական ածխաջրածիներին միջոցով օրգանական միացությունների ինդիվատ ընդամեն աշխատանքների շարունակություն, ներկա հաղորդման մեջ շարադրված են տոլուոլի և նրա ընդամենը լաբորանտների

քլորացման ռեակցիայի արդյունքները, որպես օրինակ ալնպիսի միացությունների, որոնք ոչ միայն հակված են կողքի շղթայի մեթիլ խմբի ջրածինները քլորով փոխարինելու, այլև կարող են հանդես գալ արոմատիկ կորիզի ադիտիվ ռեակցիայի հնարավորութամբ:

Ցույց է տրված, որ փոքր քանակներով որպես քլորման ինիցիատոր վերցրած ֆենիլ- և դիվինիլացետիլենները զգալի նպաստում են ինչպես տոլուոլի կորիզի ադիտիվ քլորման, այնպես էլ կողքի մեթիլ խմբի ջրածինները քլորով փոխարինելուն, ընդ որում չափավոր բարձր ջերմաստիճանում ($65-70^\circ$) հիմնականում փոխարինվում են կողքի մեթիլ խմբի ջրածինները, իսկ մեղմ ջերմային պայմաններում ($15-20^\circ$) գերակշռում է կորիզի ադիտիվ քլորման ռեակցիան:

Փորձերի հետևանքները միաժամանակ ցույց են տվել, որ կողքի մեթիլ խմբում քլորի ատոմների կուտակման հետ զուգընթաց նվազում է կորիզի ադիտիվ քլորման ինտենսիվությունը: Մյուս կողմից կորիզը քլորով հագեցնելու դեպքում ճնշվում է կողքի մեթիլ խմբի ջրածինների մետալիպսիան:

Փորձերի տվյալներից հետևում է նաև, որ որպես քլորման ինիցիատոր վերցրած ֆենիլ- և դիվինիլացետիլեններն իրենց էֆեկտիվությամբ, քիչ բացառությամբ, գրեթե չեն տարբերվում միմյանցից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Н. Акопян, А. С. Саакян, А. А. Сафарян, ЖОХ, 32, 1098 (1962).
2. А. Н. Акопян, А. М. Саакян, Э. А. Джавадян, ЖОХ, 35, 51 (1965).
3. *Väihö Veljola*, Soamen Kemistilehti, 27B, № 11, 79—84 (1954).
4. J. B. Cohen, H. D. Dakin, J. Chem. Soc., 81, 1332 (1902).
5. H. Huntress, Organic Chlorine Compounds, N. Y., 1948, 415.

Синтез глицидиловых эфиров ацетиленовых спиртов

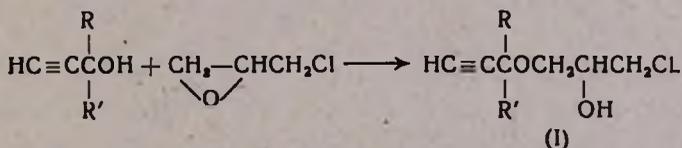
С. Г. Мацюян и Л. А. Акопян.

Конденсацией диметил-, метилэтил-, пентаметиленэтинилкарбинолов и диметилвинилэтинилкарбинола с эпихлоргидрином получены хлоргидрины (I), (II) и (III), последующим дегидрохлорированием которых синтезированы соответствующие глицидиловые эфиры (IV), (V) и (VI).

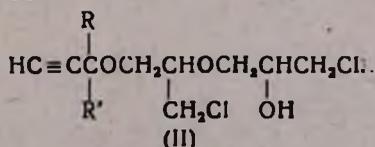
Целью проводимого исследования был синтез глицидиловых эфиров ацетиленовых спиртов, являющихся возможными исходными продуктами для получения новых эпоксидных полимеров.

Ранее [1] нами было показано, что при действии эпихлоргидрина на винилацетиленовые спирты в присутствии порошкообразного едкого кали гладко образуются глицидиловые эфиры этих спиртов. Однако оказалось, что ацетиленовые спирты в аналогичных условиях не способны образовывать соответствующие глицидиловые эфиры. Поэтому синтез глицидиловых эфиров ацетиленовых карбинолов осуществляли в две стадии: присоединением карбинолов к эпихлоргидрину с последующим дегидрохлорированием соответствующих хлоргидринов—2-окси-3-хлорпропиловых эфиров ацетиленовых карбинолов.

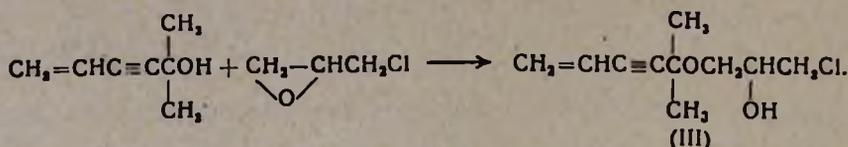
Получение хлоргидринов (I) проводили взаимодействием ацетиленовых карбинолов—диметил-, метилэтил- и пентаметиленэтинилкарбинолов с эпихлоргидрином в присутствии каталитического количества эфирата трехфтористого бора:



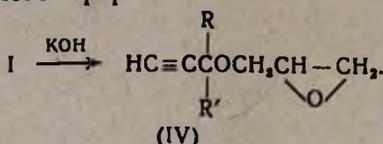
В условиях избытка ацетиленового карбинола (5 молей карбинола на моль эпихлоргидрина) выход хлоргидринов (I) достигает 80—85%. При эквимолекулярном соотношении карбинола и эпихлоргидрина наряду с хлоргидрином (I) образуется также значительное количество (30—35%) продукта дальнейшей конденсации хлоргидрина (I) с эпихлоргидрином, строение (II) которого было подтверждено встречным синтезом:



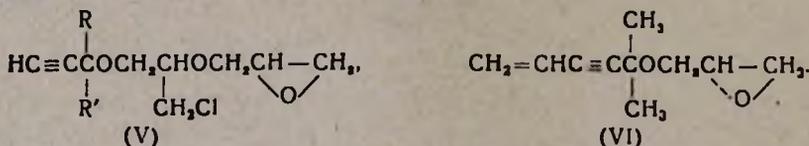
Конденсация диметилвинилэтинилкарбинола с эпихлоргидрином в присутствии эфирата трехфтористого бора также протекает легко, с образованием хлоргидрина (III) с выходом 80%.



Вторую стадию синтеза — отщепление хлористого водорода — проводили взаимодействием полученных хлоргидринов с порошкообразным едким кали в растворе сухого эфира:



Аналогичным образом, из хлоргидринов (II) и (III) были получены соответствующие глицидиловые эфиры (V) и (VI) с высокими выходами:



Экспериментальная часть

Исходные ацетиленовые спирты синтезировали по известным прописям [2].

Конденсация диметилэтинилкарбинола с эпихлоргидрином.
А. К 42,1 г (0,5 моля) диметилэтинилкарбинола, содержащего 0,25 мл эфирата BF_3 при охлаждении (0—5°) прибавили 9,2 г (0,1 моля) эпихлоргидрина. На следующий день добавили 0,5 мл триэтиламина для нейтрализации катализатора, и реакционную смесь разогнали в вакууме. Получено 14,6 г (82,7%) 1-диметилэтинилметокси-3-хлорпропанола-2 (I, $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$) с т. кип. 60—61° при 1,5 мм; n_D^{20} 1,4580; d_4^{20} 1,0799. M_{rD} найдено 44,63; вычислено 45,18. Найдено %: Cl 20,00. $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Cl}$. Вычислено %: Cl 20,07.

Кроме того, получено 1,8 г (13,4%) β -(диметилэтинилметокси)- α,β' -ди(хлорметил)- β' -окси-диэтилового эфира (II, $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$) с т. кип. 112—113° при 1,5 мм; n_D^{20} 1,4735; d_4^{20} 1,1698. M_{rD} найдено 64,61; вычислено 65,54. Найдено %: Cl 26,25; $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{Cl}_2$. Вычислено %: Cl 26,35.

Б. К смеси 8,4 г (0,1 моля) диметилэтинилкарбинола и 9,2 г (0,1 моля) эпихлоргидрина добавили раствор 0,1 мл эфирата BF_3 в 10 мл сухого эфира. Получено 6,9 г (39,6%) хлоргидрина (I, $\text{R}=\text{R}'=$

$\equiv\text{CH}_2$) с т. кип. $60-61^\circ$ при 1,5 мм, n_D^{20} 1,4580, и 4,3 г (31,9%) диэфира (II, $R=R'=\text{CH}_3$) с т. кип. $112-113^\circ$ при 1,5 мм; n_D^{20} 1,4735.

Диэфир был получен также конденсацией хлоргидрина (I, $R=R'=\text{CH}_3$) с эпихлоргидрином. Из 27,2 г (0,154 моля) хлоргидрина (I, $R=R'=\text{CH}_3$) и 2,8 г (0,03 моля) эпихлоргидрина в присутствии 0,08 мл эфирата BF_3 получено 5,5 г (71,7%) диэфира (II, $R=R'=\text{CH}_3$) с т. кип. $112-113^\circ$ при 1,5 мм, n_D^{20} 1,4730.

Конденсация метилэтилэтинилкарбинола с эпихлоргидрином.

А. Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 49,1 г (0,5 моля) метилэтилэтинилкарбинола и 9,2 г (0,1 моля) эпихлоргидрина в присутствии 0,25 мл эфирата BF_3 получено 15,1 г (79,2%) 1-метилэтилэтинилметокси-3-хлорпропанола-2 (I, $R=\text{CH}_3$, $R'=\text{C}_2\text{H}_5$) с т. кип. $74-75^\circ$ при 1,5 мм; n_D^{20} 1,4620, d_4^{20} 1,0627. M_{RD} найдено 49,33; вычислено 49,80. Найдено %: Cl 18,85; $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Cl}$. Вычислено %: Cl 18,60.

Кроме того, получено 2,0 г (14,1%) β -(метилэтилэтинилметокси)- α,β' -ди(хлорметил)- β' -окси-диэтилового эфира (II, $R=\text{CH}_3$, $R'=\text{C}_2\text{H}_5$) с т. кип. $122-123^\circ$ при 1,5 мм; n_D^{20} 1,4725; d_4^{20} 1,1488. M_{RD} найдено 69,10; вычислено 70,16. Найдено %: Cl 25,14; $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Cl}_2$. Вычислено %: Cl 25,04.

Б. Из 19,6 г (0,2 моля) метилэтилэтинилкарбинола и 18,5 г (0,2 моля) эпихлоргидрина в присутствии 0,5 моля эфирата BF_3 получено 13,6 г (46,2%) хлоргидрина (I, $R=\text{CH}_3$, $R'=\text{C}_2\text{H}_5$) с т. кип. $74-75^\circ$ при 1,5 мм, n_D^{20} 1,4620 и 10,4 г (36,7%) диэфира (II, $R=\text{CH}_3$, $R'=\text{C}_2\text{H}_5$) с т. кип. $122-123^\circ$ при 1,5 мм, n_D^{20} 1,4725.

Конденсация 1-этинилциклогексанола с эпихлоргидрином. Из 62 г (0,5 моля) 1-этинилциклогексанола, 9,2 г (0,1 моля) эпихлоргидрина и 0,25 мл эфирата BF_3 в растворе 30 мл сухого эфира получено 18,6 г (85,8%) 1-пентаметилэтинилметокси-3-хлорпропанола-2 (I, $R,R'=(\text{CH}_3)_2$) с т. кип. $101-102^\circ$ при 1,5 мм, n_D^{20} 1,4905; d_4^{20} 1,1103. M_{RD} найдено 56,48; вычислено 56,83. Найдено %: Cl 16,16; $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Cl}$. Вычислено %: Cl 16,36.

Конденсация диметилвинилэтинилкарбинола с эпихлоргидрином. Из 55 г (0,5 моля) диметилвинилэтинилкарбинола, 9,2 г (0,1 моля) эпихлоргидрина и 0,25 мл эфирата BF_3 в растворе 30 мл сухого эфира получено 16,3 г (80,4%) 1-диметилвинилэтинилметокси-3-хлорпропанола-2 (III) с т. кип. $80-81^\circ$ при 1,5 мм; n_D^{20} 1,4840; d_4^{20} 1,1090. M_{RD} найдено 52,34; вычислено 53,95. Найдено %: Cl 17,71; $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Cl}$. Вычислено %: Cl 17,49.

Глицидиловый эфир диметилэтинилкарбинола. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, поместили 14,2 г (0,253 моля) порошкообразного едкого кали и 20 мл сухого эфира. При интенсивном перемешивании по каплям добавили раствор 18 г (0,102 моля) хлоргидрина (I, $R=R'=\text{CH}_3$) в 10 мл сухого эфира. Перемешивание продолжали

4 часа при комнатной температуре и 1 час при 40°, после чего реакционную смесь обработали водой, отделили эфирный слой, а водный слой экстрагировали эфиром. Экстракты высушили серноокислым магнием, и после отгонки эфира остаток перегнали в вакууме. Получено 11,6 г (81,2%) глицидилового эфира диметилэтинилкарбинола (IV, $R=R'=\text{CH}_3$) с т. кип. 72–73° при 16 мм; n_D^{20} 1,4383; d_4^{20} 0,9619. M_{RD} найдено 38,24; вычислено 38,23. Найдено %: С 68,41; Н 8,70; $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$. Вычислено %: С 68,54; Н 8,63.

Глицидиловый эфир метилэтилэтинилкарбинола. Аналогичным образом из 13,6 г (0,071 моля) хлоргидрина (I, $R=\text{CH}_3$, $R'=\text{C}_2\text{H}_5$) и 10 г (0,178 моля) едкого кали в 30 мл сухого эфира получено 8,3 г (77,3%) глицидилового эфира метилэтилэтинилкарбинола (IV, $R=\text{CH}_3$, $R'=\text{C}_2\text{H}_5$) с т. кип. 87–88° при 18 мм; n_D^{20} 1,4432, d_4^{20} 0,9494. M_{RD} найдено 43,08; вычислено 42,85. Найдено %: С 69,88; Н 9,18. $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$. Вычислено %: С 70,10; Н 9,15.

Глицидиловый эфир 1-этинилциклогексанола. Из 15 г (0,069 моля) хлоргидрина (I, $R, R'=(\text{CH}_2)_5$) и 9,7 г (0,173 моля) едкого кали в 30 мл сухого эфира получено 11,1 г (88,9%) глицидилового эфира 1-этинилциклогексанола (IV, $R, R'=(\text{CH}_2)_5$) с т. кип. 77–78° при 1,5 мм; n_D^{20} 1,4771, d_4^{20} 1,0173. M_{RD} найдено 50,07; вычислено 49,88. Найдено %: С 73,09; Н 8,90; $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Вычислено %: С 73,30; Н 8,95.

Глицидиловый эфир β-диметилэтинилметокси-α-хлорметилэтанол. Из 11 г (0,041 моля) диэфира (II, $R=R'=\text{CH}_3$) и 5,7 г (0,102 моля) едкого кали в 30 мл сухого эфира получено 7,8 г (82,0%) глицидилового эфира (V, $R=R'=\text{CH}_3$) с т. кип. 95–96° при 1,5 мм; n_D^{20} 1,4600, d_4^{20} 1,0918. M_{RD} найдено 59,13; вычислено 58,59. Найдено %: Cl 15,23; $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Cl}$. Вычислено %: Cl 15,24.

Глицидиловый эфир β-метилэтилэтинилметокси-α-хлорметилэтанол. Из 7,8 г (0,028 моля) диэфира (II, $R=\text{CH}_3$, $R'=\text{C}_2\text{H}_5$) и 3,8 г (0,068 моля) едкого кали в 25 мл сухого эфира получено 5,3 г (77,9%) глицидилового эфира (V, $R=\text{CH}_3$, $R'=\text{C}_2\text{H}_5$) с т. кип. 105–107° при 1,5 мм; n_D^{20} 1,4595, d_4^{20} 1,0755. M_{RD} найдено 62,78; вычислено 63,21. Найдено %: Cl 14,30; $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{Cl}$. Вычислено %: Cl 14,37.

Глицидиловый эфир диметилвинилэтинилкарбинола. Из 12,4 г (0,061 моля) хлоргидрина (III) и 4,8 г (0,085 моля) едкого кали в 10 мл сухого эфира получено 8,3 г (81,6%) глицидилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола (VI), с т. кип. 60–61° при 1,5 мм; n_D^{20} 1,4732 [1].

ԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ԳԼԻՑԻԴԻԼԱՅԻՆ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ս. Գ. Մացոյան և Լ. Ա. Հակոբյան

Ա մ փ ն փ ու մ

$\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ներկայութեամբ ացետիլենային սպիրտների և էպիքլորհիդրինի կոնդենսմամբ և ստացվող քլորհիդրինների հետագա դեհիդրոքլորմամբ սինթեզված են ացետիլենային սպիրտների՝ դիմեթիլէթինիլկարբինոլի, մեթիլէթիլէթինիլկարբինոլի, 1-էթինիլցիկլոհեքսանոլի, 3-դիմեթիլէթինիլմեթօքսի- α -քլորմեթիլէթանոլի, 3-մեթիլէթիլէթինիլմեթօքսի- α -քլորմեթիլէթանոլի և դիմեթիլիլէթինիլկարբինոլի գլիցիդիլային եթերները:

Սինթեզված գլիցիդիլային եթերները կարող են ծառայել որպես ելանյութեր հապի կապ պարունակող էպօքսիդային պոլիմերներ ստանալու համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. А. Акопян, М. Г. Аветян, С. Г. Мацолян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 702 (1964).
2. И. Н. Назаров, Избранные труды, АН СССР, Москва, 1961, 77.

Реакции карбалкоксилирования

IV. Снятез сложных эфиров из пентена-1, циклогексена и метилциклогексана при помощи муравьиной кислоты и насыщенных спиртов C_1-C_5

М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус, М. А. Каневская и Л. И. Шокина

Осуществлены реакции гидрокарбметоксилирования пентена-1 и циклогексена и карбалкоксилирования метилциклогексана муравьиной кислотой при атмосферном давлении с последующим взаимодействием ацилий-ионов с насыщенными спиртами C_1-C_5 алифатического ряда. Установлено, что выходы смесей сложных эфиров возрастают с понижением молекулярного веса спирта и с переходом от его вторичного изомера к первичному. Новым способом синтезированы соответствующие сложные эфиры, α, α -диметил- и α -этилмасляных, циклогексанкарбонной, 1-метилциклопентан- и 1-метилциклогексанкарбонных кислот.

В предыдущих сообщениях описаны методы введения карбметоксильной группы в молекулы олефинов и циклоолефинов [1], парафинов и циклопарафинов [2] при помощи муравьиной кислоты при атмосферном давлении, в присутствии концентрированной серной кислоты в качестве катализатора и дегидратирующего агента. Процесс идет через последовательное промежуточное образование алкилкарбоний- и ацилий-ионов. При реакциях насыщенных углеводородов промежуточно протекает также перемещение гидрид-ионов, для чего необходимо присутствие в реакционной смеси акцепторов гидрид-ионов — спиртов или олефинов, которые в кислотной среде превращаются в алкилкарбоний-ионы.

В настоящей работе ставилось целью исследование реакций введения карбалкоксильных групп с алкильными радикалами, большими, чем метил, в молекулу олефина, циклоолефина и циклопарафина. Для этой цели применены пентен-1, циклогексен и метилциклогексан и, помимо метанола, спирты: этиловый, пропиловый, изопропиловый, *n*-бутиловый, *втор.*-бутиловый и амиловый. Были получены сложные эфиры этих спиртов и кислот: α, α -диметил- и α -этилмасляных, циклогексанкарбонной, 1-метилциклопентан- и 1-метилциклогексанкарбонной. Установлено, что во всех реакциях выход смесей сложных эфиров возрастает с понижением молекулярного веса спирта.

Экспериментальная часть

В работе применяли безводные, свежеперегнанные спирты: метанол, этанол, пропанол-1, пропанол-2, бутанол-1, бутанол-2, пентанол-1. Методика введения карбалкоксильных групп в молекулы олефиновых

и насыщенных углеводов и выделения полученных продуктов описана ранее [1—2]. Во всех опытах применялась 98%-ная HCOOH .

Гидрокарбалкоксилирование пентена-1 проводилось в каждом опыте с 1,5 молями пентена-1 (т. кип. $29,9^\circ$, d_4^{20} 0,6405, n_D^{20} 1,3720) при молярном соотношении $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HCOOH} : \text{олефин} : \text{спирт} = 7,5 : 2,1 : 7,5$. Температура реакции в первой стадии 3° , скорость приливания олефина 0,5 моль/час. Применялась 96%-ная серная кислота. Основными продуктами реакции были сложные эфиры α, α -диметилмасляной и α -этилмасляной кислот и соответствующего спирта, а также эти же свободные кислоты. Общее содержание этих эфиров в смесях эфиров составляло 75—90%, а их соотношение от 2,2 в опытах с бутанолом-1 и пентанолом-1 до 4,1 в опытах с этанолом. В опыте с метанолом это соотношение понизилось до 2,6. Указанные эфиры выделялись разгонкой смесей на колонке эффективностью 60 т. т. Полученные результаты приведены в таблице 1. В таблицах 2 и 3 даны физические константы индивидуальных эфиров, выделенных разгонкой. Анилиды, приготовленные из эфиров, после повторной кристаллизации из спирта имели т. пл. 92 и 124° , что хорошо согласуется с литературными данными.

Таблица 1

Гидрокарбалкоксилирование пентена-1

Исходный спирт	Выход в %, считая на пентен-1		Содержание в смеси эфиров в вес. %	
	сложных эфиров	карбоновых кислот	эфира α, α -диметилмасляной кислоты	эфира α -этилмасляной кислоты
метанол	61	16	65	25
этанол	55	24	65	16
пропанол-1	51	26	60	17
пропанол-2	49	26	57	21
бутанол-1	46	29	54	26
пентанол-1	46	23	50	23

Таблица 2

Константы полученных эфиров α, α -диметилмасляной кислоты

Сложный эфир	Т. кип. в $^\circ\text{C}/\text{мм}$	d_4^{20}	n_D^{20}
метилловый	126,7—127,0	0,8818	1,4019
этиловый	142,8—143,2	0,8650	1,4024
пропиловый	165—166; 61/18	0,8666	1,4079
изопропиловый	151—152; 62/32	0,8440	1,4009
бутиловый	185—186; 46—46/4	0,8596	1,4132
амиловый	203—204; 50—51/3	0,8541	1,4175

Таблица 3

Константы полученных эфиров α -этиламасляной кислоты

Сложный эфир	Т. кип. в °С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}
метилловый	136,4—137,2	0,8802	1,4021
этиловый	151,0—151,9	0,8648	1,4035
пропиловый	174—175; 66/15	0,8594	1,4095
изопропиловый	161—162; 71/32	0,8487	1,4031
бутиловый	194—195; 54—55/4	0,8603	1,4145
амиловый	212—213; 59—60/3	0,8567	1,4188

Гидрокарбалкоксилирование циклогексена проводилось с 1 молем циклоолефина (т. кип. 82—83°, d_4^{20} 0,8109, n_D^{20} 1,4460, синтезирован дегидратацией циклогексанола в присутствии серной кислоты) при молярном соотношении H_2SO_4 : $HCOOH$: циклогексен : спирт = 6 : 2 : 1 : 7,5. Температура реакции в первой стадии 3°, скорость приливания циклоолефина 0,5 моль/час. Применялась 97,5%-ная серная кислота. Основные продукты реакции — сложные эфиры циклогексанкарбоновой и 1-метилциклопентанкарбоновой кислот и соответствующего спирта, а также свободные кислоты. Выход сложных эфиров (B_s) и свободных кислот (B_k) в сумме составлял 81—85% от исходного циклогексена, а соотношение B_s : B_k повышалось с уменьшением молекулярного веса спирта и составляло 1,2 для пентанола-1 и 6,8 для метанола. Оно уменьшалось при переходе от первичного спирта ко вторичному и составляло 0,5 для пропанола-2 и 0,4 для бутанола-2. Отношение содержания эфиров 1-метилциклопентанкарбоновой и циклогексанкарбоновой кислот повысилось с 0,5 в опыте с пентанолом-1 до 1,2 в опыте с метанолом. Оно уменьшалось для вторичного изомерного спирта. Содержание эфиров высших кислот мало менялось с изменением молекулярного веса спирта. Полученные экспериментальные данные приведены в таблице 4, а константы эфиров, выделенных в индивидуальном виде разгонкой в вакууме из колбы Фаворского и затем после отделения высших эфиров повторной разгонкой в вакууме на колонке эффективностью 75 т. т. — в таблицах 5 и 6.

Амиды, приготовленные из этих эфиров при помощи натрия в жидком аммиаке, имели т. пл. 124,5 и 185,5°, соответствующие литературным данным для амидов 1-метилциклопентанкарбоновой и циклогексанкарбоновой кислот. Пропиловые, изопропиловые, втор.-бутиловые и амиловые эфиры этих кислот и бутиловый эфир 1-метилциклопентанкарбоновой кислоты в литературе не описаны.

Карбалкоксилирование метилциклогексана проводилось с 1 молем циклопарафина (т. кип. 100,5—100,8°, d_4^{20} 0,7701, n_D^{20} 1,4240; получен гидрированием толуола на скелетном никеле при 180° и 200 атм) в присутствии 2-метилпропанола-2 в качестве акцептора

Таблица 4

Гидрокарбалкоксилирование циклогексена

Исходный спирт	Выход в %, считая на циклогексен		Содержание в смеси эфиров в вес. %		
	сложных эфиров	карбоновых кислот	эфира 1-метилциклопентанкарбоновой кислоты	эфира циклогексанкарбоновой кислоты	эфиров высших кислот
метанол	74,0	11,3	44	40	16
этанол	64,1	21,3	45	39	16
пропанол-1	68,2	15,2	42	43	15
пропанол-2	28,5	53,7	32	54	14
бутанол-1	54,1	28,7	33	54	13
бутанол-2	24,4	57,6	29	57	14
пентанол-1	43,9	37,4	28	55	17

Таблица 5

Константы синтезированных эфиров 1-метилциклопентанкарбоновой кислоты

Эфир	Т. кип. в °С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D	
				найдено	вычислено
метилвый	162,7—163,2	0,9654	1,4364	38,73	38,59
этиловый	176,6—177,2	0,9393	1,4327	43,23	43,21
пропиловый	67—67,5/8	0,9297	1,4355	47,29	47,83
изопропиловый	60—60,5/8	0,9145	1,4282	47,61	47,83
бутиловый	87—88/8	0,9223	1,4382	52,35	52,45
втор.-бутиловый	71—72/8	0,9129	1,4331	52,29	52,45
амиловый	93—94/6	0,9171	1,4403	56,62	57,07

Таблица 6

Константы синтезированных эфиров циклогексанкарбоновой кислоты

Эфир	Т. кип. в °С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D	
				найдено	вычислено
метилвый	181,1—181,3	0,9785	1,4438	38,40	38,59
этиловый	196,0—196,2	0,9549	1,4413	43,19	43,21
пропиловый	94—94,5/17	0,9443	1,4434	47,92	47,83
изопропиловый	72—73/8	0,9348	1,4373	47,85	47,83
бутиловый	99,5—100,5/8	0,9353	1,4454	52,41	52,45
втор.-бутиловый	84,5—85,5/8	0,9286	1,4422	52,58	52,45
амиловый	94—95/3	0,9280	1,4472	56,84	57,07

гидрид-ионов [2] при молярном соотношении $H_2SO_4 : HCOOH : \text{метилциклогексан} : 2\text{-метилпропанол-2} : \text{спирт} = 10 : 2 : 2 : 1 : 7,5$. Температура реакции в первой стадии 15° , скорость прибавления 2-метилпропанола-2 в первой стадии 0,25 моль/час. Смеси эфиров, получавшиеся из метилциклогексана, содержали 83—88% соответствующих эфиров 1-метилциклогексанкарбоновой кислоты и 12—17% высших кислот. Таким образом, реакция протекала избирательно. С повышением молекулярного веса спирта, добавляемого во второй стадии, соотношение $B_1 : B_2$ резко уменьшалось с 2,7 в опыте с метанолом до 0,7 в опыте с пентанолом-1. Это соотношение несколько снижалось при переходе от первичного к изомерному вторичному спирту. В таблице 7 приведены полученные экспериментальные данные, а в таблице 8 — константы выделенных фракционированием на упомянутой колонке в.

Таблица 7

Карбакокислирование метилциклогексана

Исходный спирт	Выход в %, считая на 2-метилпропанол-2		Содержание в смеси эфиров в вес. %	
	сложных эфиров	карбоновых кислот	эфира 1-метилциклогексанкарбоновой кислоты	эфиров высших кислот
метанол	58,9	22,1	88	12
этанол	51,6	28,8	85	15
пропанол-1	51,8	28,9	83	17
пропанол-2	43,6	39,1	85	15
бутанол-1	40,1	40,0	86	14
бутанол-2	38,2	43,5	86	14
пентанол-1	34,0	47,5	86	14

Таблица 8

Константы синтезированных эфиров 1-метилциклогексанкарбоновой кислоты

Эфир	Т. кип, в $^\circ C/мм$	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D	
				найдено	вычислено
метильный	183,0—183,7	0,9631	1,4444	43,09	43,21
этиловый	67—67,5/9	0,9420	1,4409	47,72	47,83
пропиловый	81—81,5/8	0,9326	1,4428	52,38	52,45
изопропиловый	72—73/8	0,9220	1,4351	52,17	52,45
бутиловый	100—101/9	0,9251	1,4445	56,97	57,09
втор.-бутиловый	88—89/8	0,9175	1,4405	56,83	57,09
амиловый	111—112/9	0,9194	1,4458	61,50	61,69

вакууме индивидуальных эфиров 1-метилциклогексанкарбоновой кислоты. Полученный из этих эфиров амид имел т. пл. $66,5^\circ$, что согла-

суется с литературными данными для амида этой кислоты. Эти эфиры, за исключением метилового и этилового, в литературе не описаны.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Поступило 24. I. 1965.

ԿԱՐԲԱԼԿՕՔՍԻԼՄԱՆ ՌԵԱԿՏԻՎՆԵՐ

IV. Պեկտին-1-ից, ցիկլոհեքսեցից և մեթիլցիկլոհեքսեցից մրջնաքրվի և C_1-C_5 հազեցած արկահոլների օզնուլամբ էսթերների ստացումը

Մ. Բ. Օրդյան, Յա. Յ. Էյդուս, Մ. Ա. Կամեսկայա և Լ. Ի. Շոկիճա

Ա մ փ ո փ ու լ մ

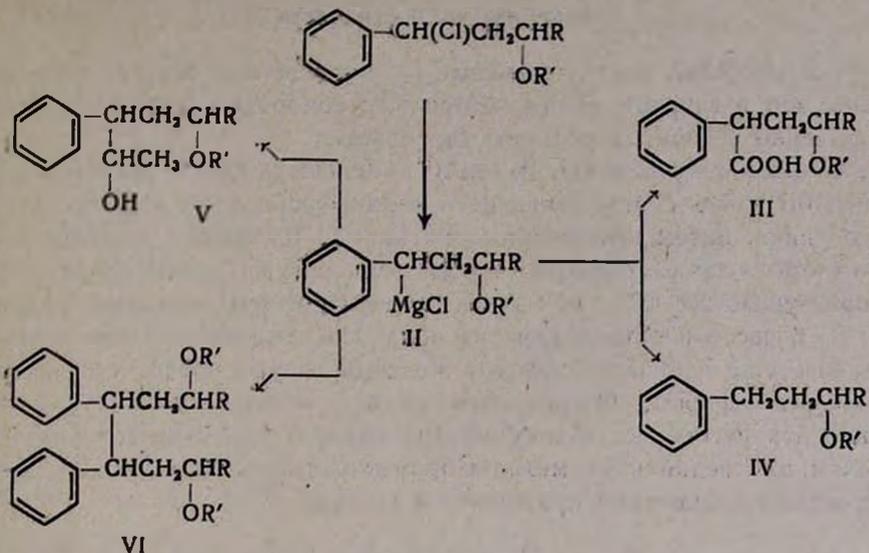
Իրականացված են պեկտին-1-ի, ցիկլոհեքսեցի և մեթիլցիկլոհեքսեցի կարբոմեթոքսիլման ռեակցիաները մրջնաքրվի և C_1-C_5 հազեցած արկահոլների օզնուլամբ մթնոլորտային ճնշման տակ: Ցույց է տրված, որ էսթերները արկահոլների մոլեկուլային կշռի նվազման հետ մեկտեղ աճում են էսթերների ելքերը:

Նոր եղանակով սինթեզված են α, α -դիմեթիլ- և α -էթիլկարագաթթուների, ցիկլոհեքսանկարբոնաթթվի, 1-մեթիլցիկլոպենտան- և 1-մեթիլցիկլոհեքսան- կարբոնաթթուների համապատասխան էսթերներ:

Առաջին անգամ սինթեզված են 1-մեթիլցիկլոպենտան-, 1-մեթիլցիկլոհեքսան-կարբոնաթթուների և ցիկլոհեքսանկարբոնաթթվի պրոպիլային, իզոպրոպիլային, երկրորդային բուտիլային և ամիլային, ինչպես նաև 1-մեթիլցիկլոպենտան- և 1-մեթիլցիկլոհեքսան-կարբոնաթթուների բուտիլային էսթերները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдуc, Т. А. Каал, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 487 (1965).
2. М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдуc, Т. А. Каал, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 578, 585 (1965).

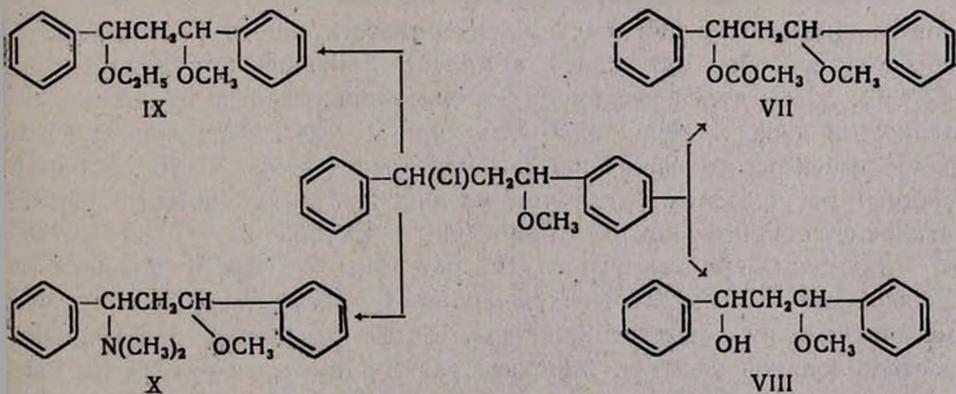


III, R = CH₃, C₃H₇, изо-C₄H₉; R' = CH₃;

IV, R = CH₃, R' = C₂H₅; V, VI R = R' = CH₃.

Строение алкоксикарбоновых кислот (III) доказано с помощью ИК-спектров. В спектре обнаружены частоты поглощения, характерные для карбонильной (1697 и 1729 см⁻¹) и карбоксильной (2500, 3300 см⁻¹) групп, а также характерная для ароматического ядра (1603 см⁻¹).

Показано, что хлорид (I) (R = C₆H₅, R' = CH₃, X = Cl) в растворе уксусной кислоты вступает в реакцию с уксуснокислым натрием с образованием ацетата (VII). При гидролизе хлорида с помощью водного раствора едкого кали получается спирт (VIII). При нагревании хлорида с этиловым спиртом в присутствии порошкообразного едкого кали образуется 1,3-дифенил-1-метокси-3-этоксипропан (IX). Под влиянием диметиламина получается третичный амин (X).

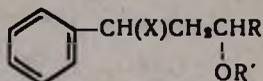


Экспериментальная часть

α -Хлорэфиры, синтезированные [5] насыщением соответствующих альдегидов и спиртов сухим хлористым водородом при -15° , непосредственно введены в реакцию без очистки.

Синтез хлоридов (I). В колбу помещалась смесь 100 мл сухого эфира, 0,7 моля соответствующего α -хлорэфира и 4 г сухого хлористого цинка. Затем прибавлялось по каплям 0,7 моля свежеперегнанного стирола таким образом, чтобы температура реакционной смеси не превышала $20-22^\circ$; при этой температуре смесь перемешивалась еще 5–6 часов и оставлялась на ночь. На следующий день перемешивалась еще 7–8 часов при той же температуре, после чего экстрагировалась эфиром, промывалась водой, высушивалась сульфатом магния и перегонялась в вакууме. Бромэфир (I) получен аналогичным образом, присоединением метил- α -бромэтилэфира к стирулу. Константы полученных соединений приведены в таблице 1.

Таблица 1



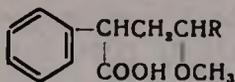
X	R	R'	Выход в %	Т. кип. в $^\circ\text{C}/\text{мм}$	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	M_{RD}		Cl	
								вычислено	найдено	вычислено	найдено
Cl	CH_3	C_2H_5	63	100/3	$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{ClO}$	1,5030	0,9986	60,52	62,91	16,76	17,09
Cl	C_2H_5	CH_3	69,3	109/3	$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{ClO}$	1,5005	1,021	65,14	65,82	15,67	15,85
Cl	C_2H_5	C_2H_5	76,4	115–116/1	$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{ClO}$	1,4965	0,9998	68,76	70,28	14,67	14,71
Cl	C_2H_5	CH_3	57	149–150/3	$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{ClO}$	1,5523	1,098	75,39	75,65	13,62	13,60
Br	CH_3	CH_3	58	106–107/2	$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{BrO}$	1,5195	1,160	58,80	63,30	—	—

* Анализ на бром; вычислено %: 32,92. Найдено 33,16.

Фенил- β -алкоксиалкилуксусные кислоты (III). Из 0,2 моля порошкообразного магния и 0,2 моля соответствующего γ -хлорэфира (I) обычным способом получался комплекс Гриньяра при температуре $40-50^\circ$. Затем через реакционную смесь пропускался сухой ток углекислого газа в течение 3 часов при $22-24^\circ$. Реакционная масса гидролизовалась разбавленной соляной кислотой при $0-10^\circ$, эфирный раствор высушивался сульфатом магния. Получены соответствующие кислоты, константы которых приведены в таблице 2.

1-Фенил-3-этоксипутан (IV, R= CH_3 , R'= C_2H_5). Аналогично вышеописанному, из 20 г 1-фенил-1-хлор-3-этоксипутана, 2,4 г стружек магния получен комплекс Гриньяра. Затем прибавлен разбавленный раствор соляной кислоты. Эфирный раствор высушен сульфатом магния и перегнан. Получено 13 г (77,7%) эфира (IV) т. кип. $99-100^\circ$ при 9 мм; n_D^{20} 1,4930; d_4^{20} 0,8189; M_{RD} найдено 56,32, вычислено 55,65.

Таблица 2



R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}	C		H	
					вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено
CH ₃	69	158—159/2	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	1,5130	69,23	69,18	7,69	7,85
C ₂ H ₅	68,7	163—164/1	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	1,5060	71,18	71,34	8,47	8,47
изо-C ₄ H ₉	63,7	177—178/3	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	1,4980	72,00	72,04	8,80	8,69

Найдено %: С 80,90; Н 10,11. C₁₂H₁₆O. Вычислено %: С 80,96; Н 10,40.

2-Окси-3-фенил-5-метоксиоктан (V, R=C₂H₅, R'=CH₃). Из 0,2 моля 1-хлор-1-фенил-3-метоксигексана и 0,2 моля магния приготовлен реактив Гриньяра. Затем через капельную воронку внесено 8,8 г (0,2 моля) уксусного альдегида в равном количестве эфира. Через три часа реакционная масса гидролизована разбавленной соляной кислотой. После обычной обработки получено 10 г (52,13%) спирта (V, R=C₂H₅, R'=CH₃), т. кип. 184—186° при 1 мм; n_D^{20} 1,5145; Найдено %: С 76,27; Н 10,16. C₁₅H₂₄O. Вычислено %: С 76,12; Н 9,63.

2,7-Диметокси-4,5-дифенилоктан (VI, R=R'=CH₃). Из 0,15 моля 1-хлор-1-фенил-3-метоксибутана и 0,1 моля магния приготовлено магниорганическое соединение. Затем при комнатной температуре перемешивалось 4 часа, после чего гидролизовано разбавленной соляной кислотой. После обычной обработки получено 14 г (58,6%) кристаллов (VI, R=R'=CH₃); т. кип. 176—178°/1 мм.

Перекристаллизовано из кипящего при 80—100° бензина; т. пл. 121—122°. Найдено %: С 80,68; Н 9,25. C₂₂H₃₀O₂. Вычислено %: С 80,98. Н 9,20.

1-Ацетокси-3-метокси-1,3-дифенилпропан (VII). Смесь 50 мл ледяной уксусной кислоты, 10 г ацетата натрия и 13,5 г хлорида (I, R=C₆H₅, R'=CH₃, X=Cl) нагревалась в колбе с обратным холодильником в течение 26 часов при 98—100°. После охлаждения к реакционной смеси добавлено 20 мл воды, смесь экстрагирована эфиром, высушена сульфатом магния и после удаления эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 11 г (76,7%) ацетата (VII), т. кип. 165—166° при 1 мм; n_D^{20} 1,5410; d_4^{20} 1,008. MR_D найдено 81,42, вычислено 82,60. Найдено %: С 76,05; Н 7,04. C₁₈H₂₀O₃. Вычислено %: С 76,20; Н 6,86.

1-Окси-3-метокси-1,3-дифенилпропан (VIII). Смесь 60 мл 10%-ного водного раствора едкого кали и 10,5 г хлорида (I) нагревалась в колбе с обратным холодильником в течение 34 часов при 90—92°. После охлаждения продукт реакции нейтрализован соляной

кислотой, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и разогнан в вакууме. Получено 8 г (82,05%) спирта (VIII), т. кип. 151—152° при 2 мм, n_D^{20} 1,5542; d_4^{20} 1,028. M_{RD} найдено 72,05, вычислено 75,43. Найдено %: С 79,75; Н 7,73. $C_{16}H_{18}O_2$. Вычислено %: С 79,67; Н 8,23.

1-Метокси-3-этокси-1,3-дифенилпропан (IX). К смеси 6 г порошкообразного едкого кали и 5 мл этилового спирта при перемешивании в течение 30 минут прибавлено по каплям 13 г γ -хлорэфира (I, $R=C_6H_5$, $R'=CH_3$, $X=Cl$). Реакционная масса нагревалась при 70° в течение 11 часов. Смесь экстрагирована эфиром и высушена сульфатом магния. Получено 7,5 г (55,66%) эфира (IX); т. кип. 147° при 2 мм; n_D^{20} 1,5580. Найдено %: С 80,00; Н 8,14. $C_{18}H_{22}O_2$. Вычислено %: С 79,78; Н 7,86.

1-Диметиламино-3-метокси-1,3-дифенилпропан (X). Из 8 г хлорида (I, $R=C_6H_5$, $R'=CH_3$, $X=Cl$) и 30 мл водного раствора диметиламина обычным способом получено 4,3 г (52,05%) амина. Т. кип. 148—149° при 2 мм, n_D^{20} 1,5365. Найдено %: N 5,32. $C_{18}H_{23}NO$. Вычислено %: N 5,18.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 16 I 1965.

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱՆ

II. α -Հալոգենալկիլթերթերի միացումը սպիրտին և ստացիած γ -քլորթերթերի փոխարկումները

Ս. Հ. Վարդանյան և Ֆ. Վ. Դանգյան

Ա մ ֆ ո փ ո ս մ

Պարզված է, որ ցինկի քլորիդի ներկայությամբ α -քլորալկիլթերթերն ընդհանուր են սպիրտին, առաջացնելով γ -քլորթերթեր (I):

Ցույց է տրված, որ քլորիդը (I, $R=CH_3$, C_2H_5 , իզո- C_4H_9 ; $X=Cl$) սովորական եղանակով առաջացնում է Գրինյարի կոմպլեքս (II), որը ռեակցիայի մեջ է մտնում ածխաթթվական գազի հետ, տալով ֆենիլ- β -ալկոքսիալկիլքացախաթթու (III), ացետալդեհիդի հետ — համապատասխան սպիրտը (V), ջրով հիդրոլիզելիս — եթերը (IV), իսկ (I, $R=R'=CH_3$) քլորիդի փոխազդումից — դիմերը (VI):

Քլորիդ (I, $R=C_6H_5$, $R'=CH_3$, $X=Cl$) քացախաթթվի միջավայրում նատրիումի ացետատի հետ առաջացնում է ացետատ (VII), կալիումի հիդրօքսիդի 10%-ոց ջրային լուծույթում — սպիրտ (VIII), կալիումի հիդրօքսիդի սպիրտային լուծույթում եթեր (IX), իսկ դիմեթիլամինի հետ — ամին (X):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Англ. пат. 423.520 [С. 1935, II, 920]; Пат. США 2.024.749 [С. 1936, I, 4071]; *Ш. Мамедов*, ЖОХ, 27, 1499 (1957).
2. *F. Straus, W. Till*, Lieb. App., 525, 151 (1936), *Н. Пудовик, Б. Арбузов*, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 427.
3. *С. А. Вартамян, Ш. А. Геворкян, Ф. В. Дангян*, Изв. АН АрмССР, ХН, 15, 63 (1962).
4. *С. А. Вартамян, Ф. Г. Дангян*, Изв. АН АрмССР, ХН, 15, 443 (1962).
5. *С. А. Вартамян, Ш. А. Геворкян*, Изв. АН АрмССР, ХН, 14, 133 (1961).

Химия винилацетилена

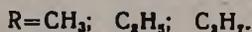
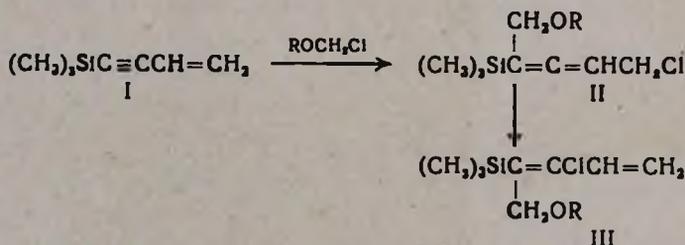
LXVII. Присоединение хлорметиловых эфиров к триметилвинилэтинилсилану и некоторые превращения полученных хлоридов

С. А. Вартамян и А. О. Тосуян

Показано, что хлорметиловые эфиры в присутствии хлористого цинка присоединяются к триметилвинилэтинилсилану в положение 1,4 с образованием 1-хлор-4-триметилсилилцил-5-алкокси-2,3-пентадиенов (II). С помощью тонкослойной хроматографии показано, что кроме основного продукта реакции — алленовых хлоридов (II) — получается также в небольшом количестве изомерный хлорид (III); отношение хлоридов II и III = 15,5:1. Изучены некоторые превращения 1-хлор-4-триметилсилилцил-5-этокси-2,3-пентадиена (II, R = C₂H₅).

Ранее нами была изучена реакция присоединения хлорметиловых эфиров к разным винилацетиленовым системам и было показано, что во всех этих случаях присоединение хлорметиловых эфиров протекает в основном в положение-1,4 [1—3].

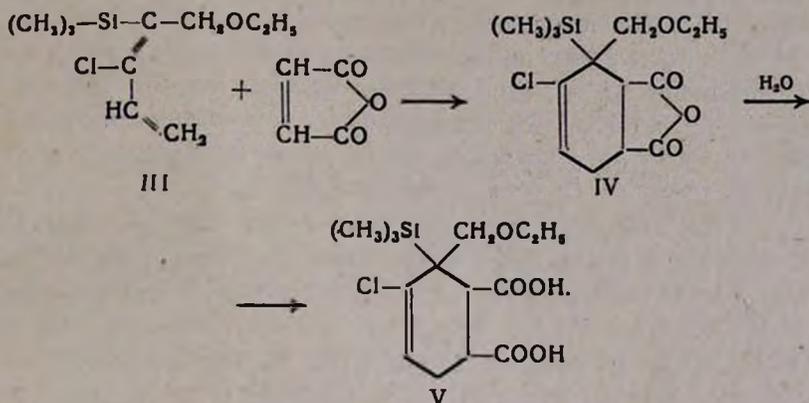
В настоящей работе мы исследовали порядок и направленность реакции присоединения хлорметиловых эфиров к триметилвинилэтинилсилану (I). Оказалось, что аналогично вышесказанному, хлорметиловые эфиры в присутствии хлористого цинка присоединяются к триметилвинилэтинилсилану в основном в положение-1,4. При этом на примере хлорида (II, R=C₂H₅) с помощью тонкослойной хроматографии установлено, что кроме основного продукта реакции — алленового хлорида (II, R=C₂H₅) получается также изомерный диеновый хлорид (III, R=C₂H₅). Хлориды (II и III, R=C₂H₅) образуются в соотношении 15,5:1.



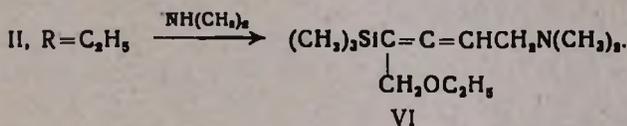
Отдельным опытом показано, что алленовый хлорид (II, R=C₂H₅) под действием свежерасплавленного хлористого цинка в течение 12 часов при комнатной температуре изомеризуется в изомерный хлорид (III, R=C₂H₅).

Структура этих изомерных хлоридов доказана с помощью ИК-спектров и химическим путем.

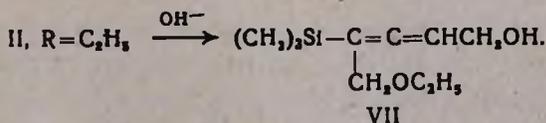
После хроматографической очистки в спектре хлорида (II, R = C₂H₅) найдена характерная частота алленовой связи (1952 см⁻¹); а для хлорида (III, R = C₂H₅) — характерная частота сопряженной диеновой связи с незамещенной винильной группой (1550, 3079 см⁻¹). Озонированием хлорида (II, R = C₂H₅) получена хлоруксусная кислота. Хлорид (III, R = C₂H₅) с маленовым ангидридом дает аддукт (IV), который гидролизуется водой в соответствующую двусосновную кислоту (V).



При пропускании сухого, газообразного диметиламина через эфирный раствор алленового хлорида (II, R = C₂H₅) образуется третичный амин (VI). Последний получается также при перемешивании хлорида (II, R = C₂H₅) с 20%-ным водным раствором диметиламина:



Хлорид (II, R = C₂H₅) легко гидролизуется в соответствующий спирт (VII) с помощью 7%-ного водного раствора едкого натра при 100°:



Экспериментальная часть

Присоединение хлорметилового эфира к триметилвинилэтинилсилану (I). К смеси 14 г триметилвинилэтинилсилана [4] и 25 мм сухого эфира в присутствии 1 г свежерасплавленного хлористого цинка и небольшого количества пирогаллола при 18—20° добавлено по каплям 11 г хлорметилового эфира, и смесь перемешивалась

в течение 12 часов. Продукт реакции промыт водой, высушен сульфатом магния, и после удаления растворителя остаток перегнан в вакууме. Получено 12 г изомерных хлоридов (II и III, $R=C_2H_5$); выход 62,2%, т. кип. 87—89° при 5 мм; n_D^{20} 1,4893.

Хроматографическое разделение смеси алленового (II) и диенового (III) хлоридов. Разделение проводилось на пластинке размером (18 × 12 см), на окиси алюминия II степени активности в системе эфир — бензол (1 : 3). Проявление хроматограмм проводилось парами йода. На линию фронта сплошным слоем наносилось исследуемое вещество по одному грамму (всего разделено 4 г вещества), образовавшиеся две зоны отделялись и экстрагировались эфиром.

В результате из одной части получено 0,2 г 3-хлор-4-триметилсилилил-5-этокси-1,3-пентадиена (III, $R=C_2H_5$), т. кип. 74—75° при 4 мм; n_D^{20} 1,4774; d_4^{20} 0,9172; MR_D найдено 67,17; вычислено 65,29. $R_F=0,41$. Найдено %: Si 12,40; Cl 16,65; C 54,68; H 8,70. $C_{10}H_{18}OCISi$. Вычислено %: Si 12,81; Cl 16,21; C 54,92; H 8,68.

Для этого хлорида найдена характерная частота сопряженной диеновой связи с незамещенной винильной группой (1548, 3079 cm^{-1}).

Из другой части получено 3,1 г 1-хлор-4-триметилсилилил-5-этокси-2,3-пентадиена (II, $R=C_2H_5$); т. кип. 85—86° при 4 мм; n_D^{20} 1,4980; d_4^{20} 0,9421; MR_D найдено 67,95; вычислено 65,29. $R_F=0,63$. Найдено %: Si 12,61; Cl 16,10; C 55,07; H 8,81; $C_{10}H_{18}OCISi$. Вычислено %: Si 12,81; Cl 16,21; C 54,92; H 8,68.

Найдена характерная частота алленовой группы (1952 cm^{-1})*.

Присоединение метилхлорметилового эфира к триметилвинилэтинилсилану (I). Из 11 г триметилвинилэтинилсилана, стабилизированного пирогаллолом, 20 мл сухого эфира в присутствии 0,5 г хлористого цинка и 7 г метилхлорметилового эфира вышеописанным способом получено 10 г (60,6%) 1-хлор-4-триметилсилилил-5-метокси-2,3-пентадиена (II, $R=CH_3$); т. кип. 75—78° при 4 мм; n_D^{20} 1,4971; d_4^{20} 0,9372; MR_D найдено 63,71; вычислено 60,67. Найдено %: Si 13,60; Cl 17,64; C 52,71; H 8,20. $C_9H_{17}OCISi$. Вычислено %: Si 13,66; Cl 17,36; C 52,81; H 8,31.

Присоединение хлорметилпропилового эфира к триметилвинилэтинилсилану (I). Из 20 г триметилвинилэтинилсилана, стабилизированного пирогаллолом, в 35 мл сухого эфира в присутствии 1 г хлористого цинка и 18 г хлорметилпропилового эфира аналогично вышеописанному в течение 12 часов получено 18,5 г (49,3%) 1-хлор-4-триметилсилилил-5-пропокси-2,3-пентадиена (II, $R=C_3H_7$); т. кип. 118—110° при 9 мм; n_D^{20} 1,4870; d_4^{20} 0,9235; MR_D найдено 72,25; вычислено 69,91. Найдено %: Si 11,62; C 56,31; H 8,50; $C_{11}H_{21}OCISi$. Вычислено %: Si 12,04; C 56,75; H 9,03.

* Хроматографическое разделение проводилось С. А. Мелконяном.

Изомеризация 1-хлор-4-триметилсилицил-5-этокси-2,3-пентадиена (II, R=C₂H₅). Смесь 2 г очищенного алленового хлорида и 0,2 г свежерасплавленного хлористого цинка взбалтывалась при комнатной температуре в течение 10 часов. Продукт экстрагирован эфиром, промыт водой и высушен сульфатом магния. После удаления растворителя получено 1,2 г диенового хлорида (III, R=C₂H₅) с т. кип. 65—67° при 1 мм; n_D^{20} 1,4791.

Получено также несколько капель исходного алленового хлорида, т. кип. 75—77° при 1 мм; n_D^{20} 1,4964.

Озонирование 1-хлор-4-триметилсилицил-5-этокси-2,3-пентадиена. Смесь 5 г 1-хлор-4-триметилсилицил-5-этокси-2,3-пентадиена и 25 мл сухого тетрахлорметана охлаждена до 0—2°. В течение 12 часов пропущен озонированный кислород со скоростью 5 л/час. После удаления растворителя в легком вакууме к озониду добавлено 20 мл воды и 7 мл пергидрола, и смесь перемешивалась при 50—60° в течение 3-х часов. После охлаждения смесь нейтрализована поташом. Водный раствор солей органических кислот высушен досуха на водяной бане, подкислен соляной кислотой (~8 мл). Кислоты тщательно экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния. После удаления растворителя выпали белые кристаллы — 0,42 г с т. пл. 62°, не давших депрессии т. пл. с заведомым образцом хлоруксусной кислоты.

Из нейтральной фракции получено обратно 1,5 г непрореагированного исходного хлорида.

1,2-Дикарбокси-3-этоксиметил-3-триметилсилицил-4-хлор-4-циклогексен (V). Смесь 4,5 г диенового хлорида (III, R=C₂H₅) и 2,1 г малеинового ангидрида в 10 мл ацетона кипятилась на водяной бане при 60° в течение трех часов. После удаления ацетона к остатку добавлено 15 мл воды, и смесь кипятилась на водяной бане в течение трех часов. Затем смесь охлаждена, продукт реакции экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. После удаления растворителя выпали белые кристаллы — 3,3 г (51,5%) 1,2-дикарбокси-3-этоксиметил-3-триметилсилицил-4-хлор-4-циклогексена (V); т. пл. 155° (из эфира). Найдено %: Cl 11,69; Si 8,82. C₁₄H₂₃O₅ClSi. Вычислено %: Cl 11,42; Si 9,05.

Молекулярный вес найден титрованием 308,9. Вычислено 310,5.

1-Диметиламино-4-триметилсилицил-5-этокси-2,3-пентадиен (VI). А. Смесь 4 г алленового хлорида (II, R=C₂H₅) и 25 мл 20%-ного водного раствора диметиламина перемешивалась при комнатной температуре в течение 20 часов. Избыток диметиламина удален в вакууме водоструйного насоса. Продукт реакции подкислен соляной кислотой, непрореагировавший хлорид (II) экстрагирован эфиром, водный раствор хлоргидрата амина нейтрализован поташом, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. Получено 2,1 г (51,2%) 1-диметиламино-4-триметилсилицил-5-этокси-2,3-пентадиена (VI); т. кип. 94—96° при 5 мм; n_D^{20} 1,4710; d_4^{20} 0,8611; MR_D найдено 74,71.

вычислено 73,40. Найдено %: N 6,18. $C_{13}H_{25}ONSi$. Вычислено %: N 6,17.

Пикрат выпадает в виде масла.

Из нейтральной части выделено 1,1 г непрореагировавшего хлорида.

Б) Через раствор 4 г алленового хлорида (II, $R=C_2H_5$) в 30 мл сухого эфира пропущен ток газообразного диметиламина; привес 3,5 г. После обычной обработки получено 2,3 г (56,1 %) 1-диметиламино-4-триметилсилилцил-5-этокси-2,3-пентадиена (VI), т. кип. 90—91° при 4 мм; n_D^{20} 1,4712.

Из нейтральной части выделен 1 г непрореагировавшего хлорида (II, $R=C_2H_5$).

1-Окси-4-триметилсилилцил-5-этокси-2,3-пентадиен (VII). Смесь 4 г 1-хлор-4-триметилсилилцил-5-этокси-2,3-пентадиена (II, $R=C_2H_5$) и 25 мл 7%-ного водного раствора едкого натра кипятится при 100—105° в течение 12 часов. Реакционная смесь охлаждена, ожидаемый спирт экстрагирован эфиром, промыт водой, высушен сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 2,2 г (60,1%) 1-окси-4-триметилсилилцил-5-этокси-2,3-пентадиена, т. кип. 78—80° при 2 мм; n_D^{20} 1,4801; d_4^{20} 0,9023; MR_D найдено 62,95; вычислено 61,95. Найдено %: C 59,54; H 9,71. $C_{10}H_{20}O_2Si$. Вычислено %: C 60,00; H 10,00.

Число гидроксильных групп по Церевитинову $\cong 1$.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 22 II 1965

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

LXVII. Քլորմեթիլբրոմիդի միացումը արիմեթիլվինիլէթինիլսիլանին և ստացված քլորիդների մի քանի փոխարկումները

Ս. Հ. Վարդապետյան և Հ. Հ. Թոսունյան

Ա մ փ ո փ ո մ

Ներկա հոդվածում ցույց է տրված, որ քլորմեթիլբրոմները ցինկի քլորիդի ներկալուծվածքում միանում են արիմեթիլվինիլէթինիլսիլանին հիմնականում 1,4-դիրքերում, առաջացնելով 1-քլոր-4-արիմեթիլսիլիլցիլ-5-ալկոքսի-2,3-պենտադիեններ (II): Քլորմեթիլբրոմիդի օքսուլուծումը 1-քլոր-4-արիմեթիլսիլիլցիլ-5-էթոքսի-2,3-պենտադիենի օրինակի վրա ցույց է տրված, որ բացի հիմնական ալլենային քլորիդից (II, $R=C_2H_5$) փոքր քանակությամբ ստացվում է նաև նրա իզոմերը, դիենային քլորիդը (III):

Առանձին փորձով ցույց է տրված, որ ցինկի քլորիդի ազդեցությամբ ալլենային քլորիդը (II, $R=C_2H_5$) ենթարկվում է իզոմերացման, փոխարկվելով դիենային քլորիդի (III): Վերջինս մալինաթթվի անհիդրիդի հետ առա-

չացնում է ադուկտ, որը, հեշտութեամբ հիդրոլիզվելով, գոյացնում է 1,2-դի-կարբոքսի-3-էթօքսիմեթիլ-3-տրիմեթիլսիլիլիցիլ-4-քլոր-4-ցիկլոհեքսեն (V): Ալլենային քլորիդը (II, R=C₂H₅) դիմեթիլամինի հետ առաջացրալի մեջ է մտնում, տալով 1-դիմեթիլամինա-4-տրիմեթիլսիլիլիցիլ-5-էթօքսի-2,3-պենտա-դիեն (VI), իսկ հիդրոլիզվելիս տալիս է 1-օքսի-4-տրիմեթիլսիլիլիցիլ-5-էթօքսի-2,3-պենտադիեն (VII):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, ХН, 15, 337 (1962).
2. С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, С. А. Мелконян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 184 (1964).
3. С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 449 (1963).
4. А. Д. Петров, С. И. Садых-заде, ДАН СССР, 85, 1297 (1952).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 628.544+658.567.1

**Химическая переработка хвостов сваранцкой
 железо-оливинитовой руды, полученных обогащением
 магнитной сепарацией**

IV. Переработка солянокислых растворов хвостов поташом

А. А. Алчуджан, А. А. Гюльзаян и М. А. Ашикян

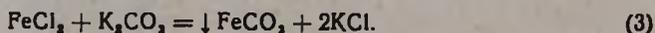
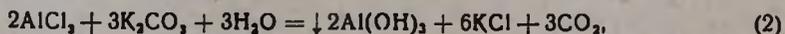
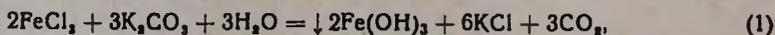
Разработан метод переработки хвостов от обогащения сваранцкой железо-оливинитовой руды поташным способом и предложена схема такой переработки. Показано, что из солянокислого раствора хвостов путем выделения R_2O_3 достаточно четко можно отделить их от ионов Mg^{++} . Изучены условия выделения ионов Mg^{++} действием раствора поташа на раствор хлористого магния, полученного растворением хвостов в соляной кислоте. Показано, что при этом можно получить магнезию, содержащую 96–99% окиси магния, с почти 100%-ным выходом.

В предыдущей статье был описан магний-аммоний-карбонатный метод переработки солянокислых растворов хвостов сваранцкой железо-оливинитовой руды [1].

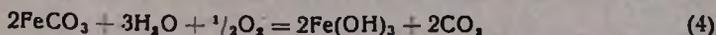
В настоящей статье описываются некоторые результаты, полученные при изучении переработки солянокислых растворов хвостов поташом. Этот метод интересен тем, что в будущем в Армянской ССР, на горнохимическом комбинате по переработке нефелиновых сиенитов, будет получаться дешевый поташ [2]. При поташном способе переработки минеральнокислых растворов хвостов, помимо солей магния и различных видов окиси магния, можно получить „магнезию альба“ и одновременно соли калия — KCl , K_2SO_4 , KNO_3 , являющиеся хорошими удобрениями.

Переработка солянокислых растворов хвостов поташом производится по схеме:

1. Выделение из солянокислого раствора хвостов Fe^{++} , Fe^{+++} , Al^{+++} и т. п. ионов и отделение их от ионов Mg^{++} действием раствора поташа, сопровождающееся реакциями:



Далее постепенно происходит гидролиз и окисление по общему уравнению

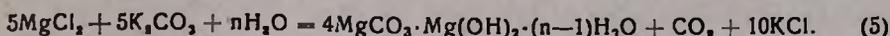


и т. д.

Процесс выделения указанных ионов производится при pH раствора, равном ~ 6 . В случае предварительного окисления $\text{Fe}^{++} \rightarrow \text{Fe}^{+++}$, которое можно произвести перекисью водорода или другими окислителями, реакции (3) и (4) отпадают. В этом случае отделение ионов Fe^{+++} , Al^{+++} и т. п., в дальнейшем обозначаемых R_2O_3 , от ионов Mg^{++} облегчается.

2. Отделение полученных осадков от раствора ионов Mg^{++} (содержащего KCl) путем фильтрования.

3. Обработка отфильтрованного раствора ионов Mg^{++} раствором поташа с целью выделения основных карбонатов магния, что можно представить по общему уравнению:



По данным работы [3], в этом случае при температуре $< 60^\circ\text{C}$ выпадает метастабильная твердая фаза — кристаллический $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — которая при хранении в маточном растворе в течение 24 часов при 40° и 60° полностью превращается в основные соли состава $5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где при 40° n равно 6,915, а при 60° — 6,256.

При осаждении поташом при 80° и 100° выпадает осадок, имеющий состав $5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, состоящий из изотропных гранул и кристаллов, количество которых увеличивается со временем. Авторы предполагают, что при 100° осадок состоит из смеси кристаллов $5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и некристаллической $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

При более высоких температурах ($\sim 200^\circ$) $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ превращаются в MgO [4, 5].

Осаждение по реакции (5) ведется до скачка $\text{pH} = 9 \div 10$.

4. Отделение получившегося осадка карбонатов магния от раствора путем фильтрования, промывка осадка водой до исчезновения реакции на ион Cl^- , высушивание получающейся пасты, содержащей 40—60% влаги, при 105 — 110° и прокаливание получившегося продукта при 900 — 1000° или при других температурах, в зависимости от того, какую магнезию нужно получить.

5. а) Высушивание и прокаливание осадков гидроокисей железа, алюминия и т. п., при котором получается железный концентрат, содержащий 59—60% Fe или б) обработка осадка гидроокисей железа, алюминия и т. п. растворами соды или поташа с целью извлечения из осадка гидроокисей алюминия. Это позволяет получать достаточно чистую гидроокись железа и путем ее высушивания и прокаливания — окись железа, содержащую 69—70% Fe и путем обработки раствора алюмината углекислым газом — чистую гидроокись алюминия.

6. Выделение из растворов, полученных после осаждения Mg^{++} , хлористого калия (для использования как удобрения и для других целей).

Для опытов по изучению условий переработки поташом пользовались солянокислым раствором хвостов, имевшим состав, приведенный в таблице 1.

Таблица 1

Состав солянокислого раствора хвостов, использованного для изучения условий переработки поташом

Содержание в г/л в растворе							Примечание
Ионный состав				в пересчете на			
Fe ⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺	Al ⁺⁺⁺	Mg ⁺⁺	MgCl ₂	MgO	Al ₂ O ₃	
7,52	3,37	2,58	16,41	64,24	27,2	4,88	pH ± 1

Как для выделения R₂O₃ и отделения их от ионов Mg⁺⁺, так и для последующего осаждения ионов Mg⁺⁺ в виде карбонатов мы пользовались реактивным поташом, который длительное время нагревался при 200° для перевода бикарбоната в карбонат; полученный поташ содержал 97,43% K₂CO₃ и очень немного бикарбоната.

Из этого поташа был приготовлен 20% раствор с удельным весом 1,193. На основании вышеприведенных уравнений реакций, для последовательного выделения из 100 мл солянокислого раствора хвостов (таблица 1) R₂O₃ требуется 23,8 мл указанного раствора поташа, а для Mg⁺⁺ — 39 мл того же раствора.

Результаты опытов по изучению условий выделения из солянокислого раствора хвостов R₂O₃ и отделение их от ионов магния. Для выяснения условий отделения ионов Fe⁺⁺, Fe⁺⁺⁺, Al⁺⁺⁺ и т. п. в солянокислый раствор хвостов добавляли различные объемы раствора поташа, пользуясь в качестве ориентира приближенно рассчитанным потребным количеством этого раствора. После осаждения раствор с осадком подвергался кипячению и фильтрованию. Осадок промывался раствором поташа, промывные воды присоединялись к фильтрату, и весь этот раствор подвергался анализу. Полученные данные приведены в таблице 2.

Из данных таблицы 2 видно, что при приливании 15 мл раствора поташа из солянокислого раствора хвостов Fe⁺⁺⁺ выделяется полностью, Fe⁺⁺ в основном остается в растворе. По мере увеличения количества поташа в растворе все меньше и меньше остается ионов Fe⁺⁺. При действии 24 мл раствора поташа в растворе остается сравнительно мало Fe⁺⁺, но, видимо, при этом ионы Mg⁺⁺ отчасти также выпадают в осадок. Это делается более ясным при дальнейшем увеличении объема раствора осаждающего поташа.

Если из раствора, полученного в условиях опыта № 7, готовить окись магния, то последняя может содержать ~1,5% Fe₂O₃ за счет оставшегося в растворе Fe⁺⁺. В случае производства окиси магния,

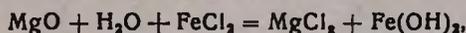
полученной в условиях опыта 8, при котором в осадок выпадает и теряется $\sim 4\%$ Mg, окись магния будет содержать $\sim 0,5\%$ Fe_2O_3 . При получении металлургической окиси магния все это не может служить препятствием. В этом и в ряде других случаев такая очистка растворов ионов Mg^{++} от Fe^{++} , Fe^{+++} , Al^{+++} и т. п. ионов может оказаться практически приемлемой. В других случаях потребуются более тщательное отделение указанных ионов от ионов Mg^{++} .

Таблица 2

Результаты опытов по выделению ионов Fe^{++} , Fe^{+++} , Al^{+++} из солянокислого раствора хвостов и отделению их от ионов Mg^{++} поташом

№ опытов	Колич. раствора Mg^{++} в мл	Колич. 20% р-ра поташа в мл	рН р-ра	Цвет осадка	Содержание в фильтрате в г			Примечание
					Fe^{++}	Fe^{+++}	MgO	
3	100	15,0	4,6	оранж.	0,745	нет	2,82	В 100 мл исходного раствора содержится 2,72 г магния в расчете на MgO.
4	100	18,0	5,6	.	0,592	.	2,82	
5	100	23,0	6÷6,5	кирп.	0,121	.	2,74	
7	100	24,0	6,5+7	зелен.	0,025	.	2,71	
8	100	25,0	>7	.	0,0078	.	2,61	
9	100	26,0	>7	.	—	.	2,54	

Для более точного отделения R_2O_3 от ионов Mg^{++} в одном из вариантов поступали так: в солянокислый раствор хвостов вводили столько раствора поташа, чтобы выделить в осадок максимально возможное количество железа и т. п., без выделения в осадок ионов Mg^{++} . При этом в растворе остается небольшое количество ионов Fe^{++} . Для удаления этих небольших количеств Fe^{++} в раствор добавляли рассчитанное количество окиси магния [6], вследствие чего ионы Fe^{++} выделялись в осадок:



т.к. произведение растворимости $\text{Fe}(\text{OH})_2$ равно $4,8 \cdot 10^{-16}$, а $\text{Mg}(\text{OH})_2$ — $5 \cdot 10^{-12}$. При этом, конечно, начинается окисление $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$. Результаты этих опытов приведены в таблице 3.

Данные таблицы 3 показывают, что после осаждения основного количества R_2O_3 поташом, последующим доосаждением Fe^{++} ионов посредством MgO можно достаточно полно отделить названные ионы от ионов Mg^{++} без практически заметных потерь ионов Mg^{++} .

Другой часто применяемый вариант отделения R_2O_3 от ионов Mg^{++} заключается в предварительном окислении $\text{Fe}^{++} \rightarrow \text{Fe}^{+++}$ каким-либо подходящим окислителем, обычно посредством H_2O_2 , и затем удалением из раствора Fe^{+++} , Al^{+++} ионов действием какого-

-либо подходящего основания. В нашем случае после предварительного окисления перекисью водорода удавалось четко отделять ионы Fe^{+++} , Al^{+++} и т. п. от ионов Mg^{++} осаждением поташом. Это может иметь смысл при желании получить достаточно чистую окись магния для особых целей.

Таблица 3

Результаты опытов по отделению ионов Fe^{++} , Fe^{+++} , Al^{+++} и т. п. (R_2O_3) от ионов Mg^{++} действием раствора поташа и доосаждением Fe^{++} ионов посредством MgO

№ опытов	Кол-во р-ра Mg^{++} в мл	Кол-во 20% р-ра поташа в мл	Кол-во MgO в г	Содержание в фильтрате в г			Примечание
				Fe^{++}	R_2O_3	MgO	
9	100	24	0,02	0,0094	0,013	2,70	В исходном растворе MgO 2,72 г. В исходном растворе MgO 13,6 г.
10	100	24	0,05	0,0078	0,011	2,90	
11	500	120	0,30	0,0056	0,009	13,75	

pH-раствора в конце осаждения равен ~ 7 .

Наконец, если после выделения из раствора R_2O_3 необходимо осадить Ni^{++} , Co^{++} , можно, без предварительного окисления, Fe^{++} максимально осадить из раствора R_2O_3 так, чтобы ионы Mg^{++} не выделялись в осадок, а остаток ионов Fe^{++} выделить при осаждении Ni^{++} , Co^{++} , Mn^{++} сернистым аммонием.

Результаты опытов по получению карбонатов и окиси магния из растворов ионов Mg , полученных после удаления R_2O_3 . Для этих опытов пользовались раствором, приготовленным разбавлением фильтрата № 11 (табл. 3). Этот раствор содержал 0,0056 г/л Fe^{++} и 13,75 г/л Mg^{++} в пересчете на MgO или 32,5 г/л $MgCl_2$. Из этого раствора взяты пять порций по 200 мл. На осаждение ионов Mg^{++} из 100 мл раствора по уравнению (5) необходимо 19,7 мл 20% раствора поташа. Осаждение ионов Mg^{++} производилось при 20°. Раствор поташа вводился сразу, при непрерывном перемешивании. Осаждение производилось различными объемами раствора поташа, чтобы уточнить ориентировочно рассчитанный объем, необходимый для полного осаждения ионов Mg^{++} . Получившиеся при этом осадки представляли собой аморфную массу. Для облегчения фильтрования осадок оставляли стоять около 15 часов при комнатной температуре, после чего фильтрование происходило удовлетворительно. Осадки промывались водой до исчезновения реакции на ионы Cl^- и CO_3^- , высушивались при 105—120° и прокаливались при 900—1000°. Прокаленный продукт анализировался для определения содержания MgO . Полученные результаты приведены в таблице 4.

Таблица 4

Результаты опытов по определению выхода MgO при осаждении ионов Mg⁺⁺ различными количествами поташа при 20°

№№ опытов	Количества			Содерж. MgO в прок. продукте в %	Выход MgO в %	Примечание
	р-ра Mg ⁺⁺ в мл	20% р-ра поташа в мл	прокал. продукта в г			
1	100	17,6	1,00	~100	71,5	В 100 мл р-ра содержится Mg ⁺⁺ в расчете на MgO 1,37 г. Ориентировочно рассчитанное эквивал. количество поташа для осаждения Mg ⁺⁺ — 19,7 мл.
2	100	18,7	0,97	~100	70,8	
3	100	19,7	1,00	~100	73,0	
4	100	20,8	1,10	~100	80,6	
5	100	21,6	1,10	~100	80,6	

При осаждении ионов Mg⁺⁺ поташом при 20° хотя и получается прокаленный продукт, практически состоящий из 100% MgO, но выходы последнего невысоки (таблица 4). Видимо, это в значительной мере связано с образованием бикарбоната магния, т. к. в процессе кипячения фильтрата, полученного при фильтровании карбонатов магния, вновь выпадает осадок.

В следующей серии опытов осаждение ионов Mg⁺⁺ производилось вливанием кипящего раствора поташа в кипящий раствор ионов Mg⁺⁺. В этих случаях выпавшие осадки отфильтровывались сразу. Фильтрование происходило удовлетворительно. Полученные при этом данные приведены в таблице 5.

Таблица 5

Результаты опыта по определению выхода MgO при осаждении ионов Mg⁺⁺ различными количествами поташа из кипящих растворов

№№ опытов	Количество		Прокаленный продукт			Выход MgO в %	% Mg ⁺⁺ в фильтрате от исходного	Примечание
	раствора Mg ⁺⁺ в мл	20% р-ра поташа в мл	г	содерж. MgO в %	R ₂ O ₃ в %			
1	100	19,6	1,35	93,49	0,75	92,7	6,2	В 100 мл р-ра содержится Mg ⁺⁺ в расчете на MgO 1,36 г. Для осажден. Mg ⁺⁺ по ориентировочн. расчету требуется 19,6 мл р-ра поташа.
2	100	21,6	1,42	96,32	0,65	98,9	2,4	
3	100	22,6	1,42	94,02	0,95	96,2	2,85	
4	100	23,8	1,43	92,75	0,90	96,0	2,38	

В этих опытах наибольший выход MgO был установлен при приливании в исходный раствор 21,6 мл 20% раствора поташа (опыт 2). В опытах, результаты которых приведены в таблице 5, определялось содержание Mg⁺⁺ в фильтратах, выраженное в процентах от исходного количества в растворе. При больших и меньших объемах осаж-

дающего раствора поташа выходы уменьшаются. Из данных опыта 2, если учесть, что в фильтрате остается $\sim 2,4\%$ магния (в виде бикарбоната) в пересчете на Mg^{++} (или MgO), можно принять, что легко можно достичь 98—99% выхода MgO .

В следующей серии опытов изучена зависимость выхода MgO от концентрации исходных растворов $MgCl_2$. За оптимальное соотношение $MgCl_2$ и объема 20%-го раствора поташа принято их соотношение в опыте № 2, таблицы 5.

При осаждении ионов Mg^{++} раствор поташа вливался в таких количествах, чтобы довести pH среды до 9—10. Соответствующие данные приведены в таблице 6. Как видно из таблицы, отношение концентраций растворов ионов Mg^{++} и отношение объемов осаждающего раствора поташа практически одинаковы.

Таблица 6

Результаты опытов по определению выхода MgO в зависимости от концентрации ионов Mg^{++} в растворе осаждаемым эквивалентными количествами поташа при кипячении

№ п/п	Содержание MgO в 100 мл р-ра в г	Объем 20% р-ра поташа, в мл (для осажд.)	Отношение количеств MgO в 100 мл р-ра	Отношение объемов осаждающего поташа	Содержание MgO в прок. прод. в %	Выход MgO , в %	Примечание
1	1,358	21,6	1	1	96,32	98,9	Розовый
2	1,987	31,31	1,46	1,45	96,44	100,2	.
3	2,206	38,0	1,62	1,76	98,77	100,1	.
4	2,920	48,0	2,15	2,20	96,00	99,1	.
5	4,004	64,0	2,95	2,96	72,26	83,8	.

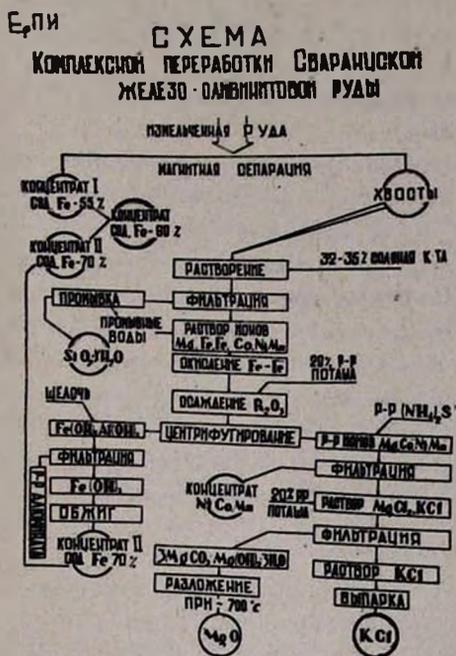
pH р-ра в конце осаждения $\sim 9 \div 10$.

Из таблицы 6 можно усмотреть, что при содержании ионов Mg^{++} в пересчете на MgO в одном литре раствора в пределах 13,58 ÷ 29,20 г выходы MgO практически равны 100%. Наибольший процент MgO в прокаленном продукте, полученном осаждением ионов Mg^{++} поташом при кипячении, соответствует исходному раствору ионов Mg^{++} , отвечающему содержанию 22,06 г/л MgO . При дальнейшем увеличении концентрации растворов ионов Mg^{++} уменьшается как содержание MgO в прокаленном конечном продукте, так и выходы MgO . Это обстоятельство объясняется, по-видимому, образованием малорастворимого $K_2CO_3 \cdot MgCO_3$, иначе $K_2[Mg(CO_3)_2]$, имеющим место в этих условиях [7]. Подробное изучение этого обстоятельства не производилось.

Определялся состав осадка, полученного осаждением ионов Mg^{++} поташом. Раствор ионов Mg^{++} , полученный из хвостов, содержал 24,3 г/л магния, в пересчете на MgO . Осаждение производилось

20,6%-ным раствором поташа при кипячении; при этом pH раствора доводился до ~9. Осадок был отфильтрован в вакууме и промыт. Состав полученной пасты без высушивания, высушенной на воздухе и при 105° приводится ниже:

- паста не высушенная $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}^*$,
- высушенная на воздухе $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,
- высушенная при 105° $3,73\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4,2\text{H}_2\text{O}$.



В схемах переработки минеральнокислых растворов хвостов удаление R_2O_3 производилось нами основным реактивом, которым осаждается ион Mg^{++} . Может оказаться целесообразным выделение этих ионов различными видами магнезии, полученными в описанных нами процессах, или из природных магнезитов, или же пользуясь самими хвостами. При удалении указанных ионов хвостами разрабатываемые нами процессы могут значительно упроститься. В этом направлении ведутся работы.

На основании приведенных в настоящей работе данных разработана предварительная схема переработки хвостов от обогащения сваранцкой железо-оливинтовой руды поташным способом, которая и приводится.

Ереванский политехнический институт
Кафедра общей и неорганической химии
и лаборатории ОНИР

Поступило 19 IV 1965

* Сюда входит как кристаллизационная, так и несвязанная вода.

**ՍՎԱՐԱՆՑԻ ԵՐԿԱՅ-ՕԼԻՎԻՆԻՏԱՅԻՆ ՀԱՆՔԱՔԱՐԻ
ՄԱԳՆԻՍԱԿԱՆ ԶՏՄԱՄԲ ՀԱՐՍՏԱՑՆԵԼՈՎ ՍՏԱՑՎԱԾ ՊՈՉԵՐԻ
ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՎԵՐԱՄՇԱԿՈՒՄԸ**

IV. Գոչերի աղաթթվային լուծույթների վերամշակումը պտտաշով

Ս. Հ. Ս. Մուրադյան, Ս. Ս. Գյուլզադյան և Մ. Ս. Աշիկյան

Ա մ փ ո փ ու մ

Վերը նշված պոչերի աղաթթվային լուծույթը պոտաշի լուծույթով մշակելով, լուծույթից հեռացվում են Fe^{++} , Fe^{+++} , Al^{+++} և այլն (R_2O_3): Այնուհետև պոտաշի լուծույթով մշակելիս, անջատվում է մագնեզիումը հիմնային կարբոնատի ձևով, որի ջերմային քայքայումով ստացվում են տարբեր տեսակի մագնեզիտներ: Նշված սխեմայով միաժամանակ ստացվում է 60—70% Fe պարունակող երկաթի կոնցենտրատ, կալիումի քլորիդ՝ կալիումական պարատանյութ, այնուհետև նիկել-կոբալտի կոնցենտրատ և թթվում անլուծելի մնացորդ, որը պարունակում է 75—80% SiO_2 (17—20% ցնդող նյութերի պարունակությամբ): Վերջինիս 90—95%-ը ակտիվ է, հեշտությամբ լուծվում է հիմքի լուծույթում և կիրառելի է ցեմենտի, ապակու արտադրության մեջ և արդյունաբերության այլ բնագավառներում:

Մշակված է պոչերից ստացված մագնեզիումի քլորիդի լուծույթից մագնեզիումի օքսիդի արտադրման տեխնոլոգիական սխեմա:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Алчуджан, А. А. Гюльзадян, К. Г. Месропян, М. А. Ашпкян, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 313 (1965).
2. К. Х. Вермишев, Разданский горнохимический комбинат, Айпетрат, г. Ереван, 1962 г.
3. Т. Atoda, J. Scient. Res. Inst., 47, 244 (1953); 48, 173 (1954), 49, 117 (1955).
4. П. И. Белькевич, Б. В. Ерофеев, Изв. АН БССР, № 4, 127 (1952).
5. L. Rovira, Ind. minera 12, № 143, 21 (1953).
6. М. В. Дарбинян, Изв. АН АрмССР, серия ест. наук, № 4, 11, 1945.
7. См. например, Б. В. Некрасова, Курс общей химии, Москва, 1952 г., стр. 606.

Изучение равновесия смеси окиси углерода и ацетилену с раствором хлористой меди при различных температурах. II.

А. Г. Сукиасян, Р. А. Меликян и А. Н. Восканян

Изучено равновесие смеси ацетилену и окиси углерода с катализатором димеризации ацетилену при температурах 40°, 50°, 60° и 70°. Показано, что с помощью чистого ацетилену возможно полностью вытеснить окись углерода из каталитического раствора хлористой меди. Установлено, что вытеснение окиси углерода из каталитического раствора целесообразно осуществлять при температурах 60—70°, так как при этих температурах уменьшается необходимое для вытеснения окиси углерода количество ацетилену, а также количество катализатора, необходимое для получения чистой окиси углерода.

При изучении процесса абсорбции ацетилену из газовой смеси продуктов окислительного пиролиза метана катализатором димеризации ацетилену (33% хлористой меди, 20% хлористого аммония и 0,17% весовых хлористого водорода) при температуре 40° и общем давлении 1,3 атм. было показано [1], что один объем катализатора способен поглощать из смеси более 4 объемов ацетилену. Однако, кроме ацетилену, раствор катализатора поглощает также заметное количество других сопутствующих ацетилену веществ, в том числе окись углерода, что препятствует получению чистых растворов ацетилену в катализаторе.

В настоящей работе показана возможность удаления окиси углерода из катализатора после его насыщения пиролизным газом.

Благодаря тому, что растворимость ацетилену в катализаторе увеличивается с понижением температуры [2, 3], допустимо низкая в процессе абсорбции температура становится наиболее выгодной. 40° можно считать температурой, ниже которой фазовое равновесие раствора катализатора нарушается; из раствора выпадают кристаллы медноацетиленовых комплексов [4]. При указанной температуре и 630—680 мм рт. ст. парциального давления отдельных легколетучих компонентов, сопутствующих пиролизному ацетилену, их растворимость в катализаторе составляет: для метана 0,6 об./об.кат., этилену — 1,6 об./об.кат., окиси углерода — 9 об./об.кат., метилацетилену — 10 об./об.кат. [1].

Считая, что растворимость всех отмеченных компонентов, кроме метилацетилену, подчиняется закону Генри и что значение каждого из них не зависит от присутствия остальных компонентов, можно

определить содержание этих компонентов в катализаторе, насыщенном газом окислительного пиролиза метана, в котором содержится 4,4 об. % метана, 0,3 об. % этилена, 25 об. % окиси углерода.

При температуре 40° и давлении 1,3 атм. оно будет равно для:
 метана $988,0 \cdot 0,6 \cdot 4,4 / 100 \cdot 631 = 0,036$ об./об.кат.,
 этилена $988 \cdot 1,6 \cdot 0,3 / 100 \cdot 631 = 0,0055$ об./об.кат.,
 окиси углерода $988 \cdot 9 \cdot 25 / 100 \cdot 631 = 6,62$ об./об.кат.

Эксперимент показал, что в присутствии ацетиленовых катализаторов, относительно которого катализатор проявляет избирательность, растворимость всех неацетиленовых компонентов снижается. Установлено, что при вышеотмеченных условиях общая растворимость продуктов окислительного пиролиза метана в катализаторе составляет примерно 8 объемов газа на один объем катализатора; при этом доля ацетилена равна 4 объемам. Из полученных данных видно, что ацетилен может вытеснять из катализатора все другие легколетучие компоненты, в том числе и окись углерода. Это показывает, что стойкость медных комплексов окиси углерода меньше, чем медноацетиленовых комплексов.

С целью определения оптимальных условий вытеснения окиси углерода из раствора катализатора при помощи ацетилена были изучены фазовые равновесия бинарных смесей ацетилен — окись углерода с каталитическим раствором при различных температурах. Результаты этих опытов приведены в виде кривых на рисунках 1, 2, 3, 4.

Из кривых фазового равновесия видно, что для полного вытеснения окиси углерода из жидкой фазы (катализатора) необходимо концентрацию окиси углерода в газовой фазе снизить до нуля. Практически это возможно осуществить в противоточных системах, в которых насыщенный катализатор встречается с чистым ацетиленом.

На всех кривых фазового равновесия четко отмечается весьма важное свойство равновесных систем: при исчезающе малых концентрациях ацетилена в газовой фазе содержание ацетилена в жидкости (в катализаторе) довольно высоко, причем этому не мешает наличие высокой концентрации окиси углерода в газовой фазе. Именно это свойство катализатора создает возможность полного улавливания ацетилена из сильно разбавленных смесей, в том числе из смесей с высоким содержанием окиси углерода.

Различие выпуклости равновесных кривых в зависимости от температуры показывает, что с повышением температуры облегчается вытеснение окиси углерода из раствора насыщенного газом катализатора, уменьшаются необходимое число теоретических тарелок и количество ацетилена, необходимое для полного удаления окиси углерода из раствора катализатора. Так, при донасыщении катализатора чистым ацетиленом при давлении 680 мм рт. ст. и температуре 40° для полного вытеснения из него окиси углерода необходимо израсходовать 5,5 объемов ацетилена на 1 объем катализатора, тогда как при прочих равных условиях и температуре 70° необходимо израсходовать всего 1,5 объема ацетилена на один объем катализатора. Кроме того, рав-

новесные кривые показывают, что с повышением температуры падает концентрация ацетилена в газовой фазе, равновесной с раствором

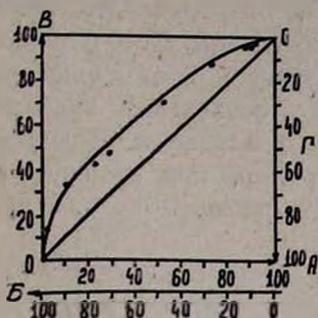


Рис. 1. Кривая равновесия бинарной смеси окиси углерода и ацетилена с катализатором при температуре 40° и давлении 630 мм рт. ст. А — концентрация ацетилена в газовой фазе, % об. Б — концентрация окиси углерода в газовой фазе, % об. В — концентрация ацетилена в растворенном газе, % об. Г — концентрация окиси углерода в растворенном газе, % об.

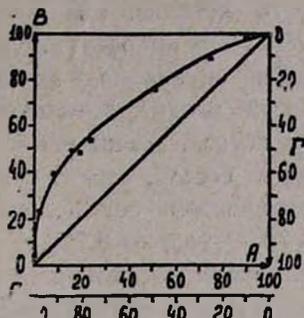


Рис. 2. Кривая равновесия бинарной смеси окиси углерода и ацетилена с катализатором при температуре 50° и давлении 620 мм рт. ст. (Обозначение см. рис. 1).

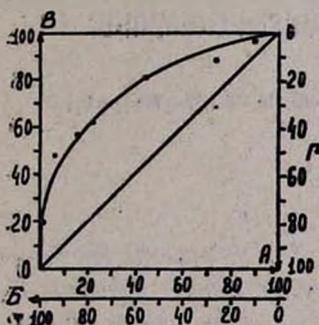


Рис. 3. Кривая равновесия бинарной смеси окиси углерода и ацетилена с катализатором при температуре 60° и давлении 590 мм рт. ст. (Обозначения см. рис. 1).

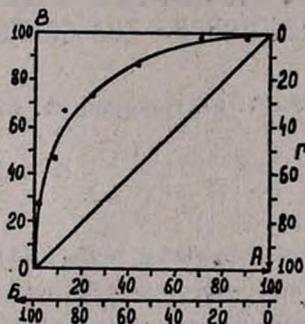


Рис. 4. Кривая равновесия бинарной смеси окиси углерода и ацетилена с катализатором при температуре 70° и давлении 520 мм рт. ст. (Обозначения см. рис. 1).

катализатора, имеющим одну и ту же степень насыщенности по ацетилену и по окиси углерода. Например, при температуре 40° над раствором насыщенного катализатора, содержащим равные количества ацетилена и окиси углерода (по 50%) концентрация ацетилена в газовой фазе при равновесии составляет 30%, тогда как при температуре Армянский химический журнал, XIX, 4—5

60° она равна только 12%. Цифры для сравнения взяты из кривых рисунков 1 и 3. Это показывает, что вытеснение окиси углерода из насыщенного катализатора целесообразно осуществлять при допустимо высокой температуре, учитывая при этом, что с уменьшением концентрации ацетилена в равновесной газовой фазе снижается дополнительный расход катализатора для улавливания ацетилена из уходящего абгаза. Уменьшение расхода катализатора с повышением температуры весьма значительно. Например, при температуре 40° расход катализатора составляет 43% от первоначального, а при температуре 70° — только 8,7%.

Улавливание ацетилена из абгаза особенно важно в тех случаях, когда требуется окись углерода выделить в чистом виде. Следует отметить, что количество получаемой при этом чистой окиси углерода примерно равно количеству выделяемых ацетиленовых углеводородов, что во многих случаях является весьма важным.

Опыты проводились в статических условиях с помощью „утки“, установленной в термостате [3, 5]; анализ газовой фазы производился хроматографическим способом.

Центральная заводская лаборатория
завода им. С. М. Кирова, Ереван

Поступило 29 XII 1964

ԱԾԻԱԾՆԻ ՄՈՆՈՔՄԻԴԻ ԵՎ ԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԽԱՌՆՈՒՐԴԻ ՀԱՎԱՍԱՐԱԿՇՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ ՊՂՆՁԻ (I) ՔՆՈՐԻԴԻ ԼՈՒԾՈՒՅՑԻ ՀԵՏ ՏԱՐԲԵՐ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆՆԵՐՈՒՄ: II.

Ս. Գ. Սուքիասյան, Ռ. Ա. Մելիքյան և Ա. Ն. Ոսկանյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է ացետիլենի և ածխածնի մոնօքսիդի խառնուրդի ֆազային հավասարակշռությունը պղնձի (I) քլորիդի շրային այնպիսի լուծույթի հետ, որը օգտագործվում է իբրև կատալիզատոր ացետիլենից վինիլացետիլեն ստանալու համար:

Ուսումնասիրման արդյունքները բերված են ֆազային հավասարակշռության կորերի ձևով 40°, 50°, 60° և 70° ջերմաստիճաններում: Ուսումնասիրությունները ցույց են տալիս, որ ուսումնասիրված կատալիտիկ լուծույթը ացետիլենի նկատմամբ հանդես է բերում ընտրողական կլանողականությամբ, վերջինս ջերմաստիճանի բարձրացմամբ այնպիսի է:

Հայտնաբերված օրինաչափություններից երևում է ացետիլենի և ածխածնի մոնօքսիդի բաժանման հնարավորությունը պղնձի քլորիդի կատալիկ լուծույթի կիրառմամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Г. Сукиасян, Р. А. Меликян, А. Н. Восканян, Арм. хим. ж., 19, 235 (1966).
2. H. Schmitz, H. J. Schumacher, Z. Elektrochem., 45, 503 (1939).
3. А. С. Тарханян, Канд. диссертация, ЛГУ, 1954.
4. О. А. Чалтыкян, Купрокатализ, Айпетрат. Ереван, 1963.
5. Л. Г. Цюрих, А. А. Гинзбург, ЖОХ, 5, 1468 (1935).

Непрерывная промывка поливинилбутираля

А. Е. Акопян, В. Е. Бадалян и Д. Х. Саркисян

Сконструирована укрупненная лабораторная установка для промывки порошкообразного поливинилбутираля, проведена непрерывная промывка поливинилбутираля в шнековом промывателе по принципу противотока порошка и воды и определены оптимальный режим процесса промывки и максимальная производительность промывателя с получением кондиционного по кислотности промытого поливинилбутираля.

Поливинилбутираль (ПВБ) — один из важных пластических материалов, находящий широкое применение в производстве безосколочного стекла и клеев, в промышленности получается ацеталированием водного раствора поливинилового спирта масляным альдегидом в присутствии соляной кислоты (катализатора). Полученный при этом порошкообразный поливинилбутираль после отжима до остаточной влажности 30—40% содержит примерно 0,5—0,6% HCl.

Все процессы его производства: полимеризация винилацетата в метаноле, алкоголиз метанольного раствора поливинилацетата, отгонка легколетучих, ацеталирование водного раствора поливинилового спирта, промывка и стабилизация поливинилбутираля — осуществляются на соответствующих установках периодического действия. Поэтому «Армнихимпроект»-ом в 1960—1964 г.г. проводились систематические исследования по разработке непрерывных технологических процессов получения поливинилбутираля как из эмульсионного, так и лакового поливиниловых спиртов, результаты которых изложены в наших работах [1].

Данная работа посвящена изучению возможности осуществления процесса промывки поливинилбутираля также на установке непрерывного действия.

В настоящее время промывка поливинилбутираля осуществляется периодическим способом в промывателях емкостью 10—20 м³, снабженных механической мешалкой и отсасывающим маточный раствор приспособлением. Промывка порошка производится обессоленной водой до 10—15 раз в течение 12—14 часов; расход воды при этом достигает 100—120 тонн на тонну ПВБ. Промывка производится до кислотности промывных вод не более 0,0006%, и кислотности отжатого порошка не более 0,7—0,8 мг КОН/г ПВБ.

Промывка поливинилбутираля осуществляется также и несколько видоизмененным способом: подача свежей и отсос промывной воды осуществляются одновременно, что в некоторой степени сокращает продолжительность процесса, но соответственно увеличивает расход воды.

Таким образом, периодический способ промывки поливинилбутирала требует больших расходов воды и слишком малопроизводителен. Совершенно ясно, что такой способ не может быть рекомендован для внедрения в создаваемые в настоящее время мощные промышленные процессы получения поливинилбутирала.

Суть предложенного непрерывного способа заключается в том, что процесс промывки осуществляется в шнековом промывателе, в котором порошкообразный поливинилбутираль и вода перемещаются по принципу противотока с одновременным перемешиванием порошка, что дает возможность сократить расход воды более чем в 2 раза (с 100—120 м³ до 40—45 м³ на тонну продукта) и повысить производительность процесса более чем в 100 раз (время промывки сокращается с 12—14 часов до 6 мин.).

Экспериментальная часть

С целью проверки возможности осуществления непрерывной промывки порошкообразного поливинилбутирала и установления ряда конструктивных особенностей сначала была смонтирована лабораторная установка, промыватель которой имел длину 1200 мм и диаметр 84 мм. Работа установки показала, что она, после устранения некоторых конструктивных недостатков, вполне может быть использована для решения поставленной задачи. Однако, для того чтобы полученные результаты могли быть использованы при проектировке промышленных агрегатов, была создана новая, укрупненная установка, принципиальная технологическая схема которой показана на рисунке 1.

Поливинилбутираль с влажностью 60—65% через питатель (4) подается в промыватель (3), а отмытый поливинилбутираль удаляется из приемника (5). Обессоленная вода для промывки порошка подается через ротаметр в приемник (5), а промывные воды удаляются через фильтрующее устройство (6), представляющее собой трубку диаметром 50 мм, обтянутую сверху капроновой тканью. Фильтрация происходит за счет разности уровней воды в приемнике и в верхней части фильтрующего устройства, равной 150—200 мм.

Скорость вращения шнека промывателя регулируется при помощи вариатора (2) и в отдельных сериях опытов составляла 14, 19 и 25 об/мин. Промыватель представляет собой трубу из нержавеющей стали длиной 2000 мм и внутренним диаметром 100 мм. Расположенный внутри промывателя шнек с шагом 25 мм также изготовлен из нержавеющей стали. Зазор между пером шнека и корпусом промывателя составляет 4 мм. Опыты проводились при температуре воды

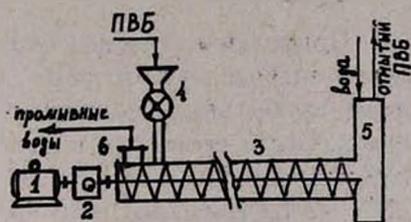


Рис. 1. Схема установки непрерывной промывки поливинилбутирала. 1 — Электромотор, 2 — вариатор, 3 — шнек, 4 — питатель, 5 — приемник, 6 — фильтрующее устройство.

15—20°C. В каждом опыте определялась кислотность исходного поливинилбутираля, составляющая 0,5—0,6‰ отходящих промывных вод и воды в приемнике промытого продукта. Кроме того, определялась кислотность промытого поливинилбутираля после отжима до влажности 60—65‰ и после окончательной сушки. Определялась также максимальная производительность шнекового промывателя, которая

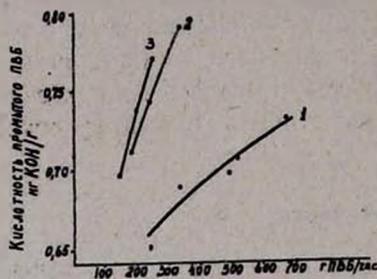


Рис. 2. Зависимость кислотности промытого поливинилбутираля от скорости подачи (ПВБ:Н₂О = 1:40—42) и числа оборотов шнека. 1 — 14 об./мин.; 2 — 19 об./мин.; 3 — 25 об./мин.

Приведенные данные показывают также, что на полную промывку значительное влияние оказывает число оборотов шнека, т. е. время пребывания поливинилбутираля в промывателе. Так например, при скорости вращения шнека 19 об./мин. и скорости подачи поливинилбутираля 240 г/час кислотность промытого продукта составляет 0,743 мг КОН/г ПВХ в то время, как при скорости вращения шнека 14 об./мин. получается продукт с почти одинаковой кислотностью (0,731 мг КОН/г ПВХ) при скорости подачи поливинилбутираля 670 г/час, что соответствует времени пребывания порошка в промывателе, примерно равном 6 минутам. Однако это вовсе не значит, что с дальнейшим уменьшением числа оборотов шнека производительность промывателя непрерывно будет расти. Производительность процесса промывки лимитируется не только кислотностью промытого поливинилбутираля, но и пропускной способностью самого промывателя. Уменьшение числа оборотов шнека приводит к уменьшению пропускной способности промывателя. Поэтому, при указанных габаритах промывателя оптимальными условиями для промывки порошкообразного поливинилбутираля являются: модуль ванны — 40—45, скорость подачи ПВХ — 670—700 г/час, скорость вращения шнека — 14 об./мин., температура процесса — 15—20°, продолжительность промывки — 6 минут.

В этих условиях производительность установки составляет 43—45 г/л, а расход воды 40—45 л/кг.

обеспечивает при минимальном расходе воды получение продукта с кислотностью, не превышающей 0,7—0,8 мг КОН/г ПВХ.

Полученные результаты изображены в виде графика (рис. 2).

Из приведенных данных видно, что максимальная скорость подачи поливинилбутираля, при которой его кислотность после промывки не превышает 0,75 мг КОН/г ПВХ при соотношении — вода : ПВХ, равном 40—45:1 и скорости вращения шнека 14 об./мин, составляет 670—700 г/час или 43—45 г ПВХ с литра промывателя.

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԲՈՒՏԻՐԱԼԻ ԱՆԸՆԴՀԱՏ ԼՎԱՑՈՒՄԸ

2. Մ. Հակոբյան, Վ. Մ. Բազալյան և Ջ. Խ. Սաղոմյան

Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա հոդվածում նկարագրված է պոլիվինիլբուտիրալի (ՊՎԲ) անընդհատ լվացման եղանակը:

Պոլիվինիլբուտիրալը, որը պարունակում է 0,5—0,6% HCl, լվացվում է աղաղրկված ջրով, շնեկալին տիպի ապարատում, պոլիվինիլբուտիրալի փոշու և ջրի հակահոսանքի սկզբունքով:

Ցուլց է տրված, որ բավարար լվացումը (մինչև պոլիվինիլբուտիրալի թթվությունը լինի ոչ ավելի, քան 0,7—0,8 մգ KOH/գր ՊՎԲ) տեղի է ունենում, երբ պոլիվինիլբուտիրալի և ջրի հարաբերությունը լինում է 1:40—45, և լվացման տեղությունը՝ 6 բոպեից ոչ պակաս: Լվացման տեղության կրճատումը խիստ ազդում է պոլիվինիլբուտիրալի մաքրության վրա:

Այս օպտիմալ պայմաններում լվացող ապարատի արտադրողականությունը հասնում է 43—45 գր·լ ապարատի ծավալից, իսկ ջրի ծախսը՝ 40—45 լ/կգ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Е. Акопян, В. Е. Бадалян, Д. Х. Саркисян, ЖПХ, 37, 1601 (1964).

Ըճգհանուր և փոքրկապան քիմիա

Ա. Վ. Գևորգյան, Ռ. Վ. Բաղդասարյան, Լ. Գ. Մելքոնյան — Գուլթորթապրահային կառուցվածքների մակրոմոլեկուլների լուսացրումը և հիդրոֆոբմոլեկուլան վարքը լուծույթներում: II. Նախընթաց ՈՒ-ի մակրոմոլեկուլների լուսացրումը և մածուցիկությունը լուծույթում	215
Լ. Գ. Մելքոնյան, Ռ. Վ. Բաղդասարյան — Կալիումի պերսուլֆատով հարուցված քլորապրենի էմուլսիոն պոլիմերացման ժամանակ մերկապտանների ծախման կինետիկան	253
Լ. Գ. Մելքոնյան, Ռ. Վ. Բաղդասարյան, Ռ. Ա. Կարապետյան — Ազոբիզոկարպաթթվի զինիտրիլով հարուցված քլորապրենի էմուլսիոն պոլիմերացման ժամանակ մերկապտանների ծախման կինետիկան	262

Օրգանական քիմիա

Ա. Մ. Հակոբյան, Ա. Մ. Սահակյան, Վ. Ա. Պետրոսյան — Հետազոտություններ օրգանական միացությունների քլորման և քլորածանցյալների փոխարկումների բնագավառում: IV. Տոտոքլորացող օրգանական միացությունների քլորումը մթնում ֆենիլացետիլենով հարուցմամբ	267
Ա. Մ. Հակոբյան, Ա. Մ. Սահակյան — Հետազոտություններ օրգանական միացությունների քլորման և քլորածանցյալների փոխարկումների բնագավառում: V. Տալուրի և նրա քլորածանցյալների հարուցված քլորման ռեակցիայի ու պրոդուկտների մասին	270
Ս. Կ. Մացոյան, Լ. Ա. Հակոբյան — Պեքետիլենային սպիրտների զլիցեդիլային եթերների սինթեզը	275
Մ. Բ. Օրդյան, Յա. Տ. Էյրուս, Մ. Ա. Կանեոկայա, Լ. Ի. Շոկինա — Կարբալիզացիոն ռեակցիաներ: IV. Պենտեն-1-ից, ցիկլոհեքսենից և մեթիլցիկլոհեքսանից մեջնաթթվի և C ₁ -C ₅ հազեցած ալկանոլների օդնությունները էթերների ստացումը	280
Ս. Հ. Վարդանյան, Յ. Վ. Դանդոյան — Չհազեցած միացությունների քիմիան: II. 2-չլորոպենտիլիթիթերների միացումը սախրոլին և ստացված Դ-քլորեթերների փոխարկումները	286
Ս. Հ. Վարդանյան, Հ. Հ. Քոստոյան — Վինիլացետիլենի քիմիան: LXVII. Քլորմեթիլեթերների միացումը արիմեթիլվինիլեթիլենիլեթիլանին և ստացված քլորեդենների մի քանի փոխարկումները	292

Քիմիական սեյսմոլոգիա

Ա. Հ. Ալշուլյան, Ա. Ա. Գյուլզադյան, Մ. Ա. Աշիկյան — Սվարանցի երկաթ-օլիվինիտային հանքաքարի մագնիսակոն զամամբ հարստացնելով ստացված պոլիերի քիմիական զերամշակումը: IV. Գոչերի ազաթթվային լուծույթների զերամշակումը պոտաշով	298
Ա. Գ. Սուքիասյան, Ռ. Ա. Մելիրյան, Ա. Ն. Ոսկանյան — Ածխածնի մոնօքսիդի և ացետիլենի խառնուրդի հովասարակշռության ուսումնասիրումը պղնձի (I) քլորիդի լուծույթի հետ տարբեր շերտասախնանքում: II.	307
Հ. Ե. Հակոբյան, Վ. Ե. Բաղայան, Ջ. Խ. Սարգսյան — Գուլթիլթորթապրաի մանրահատ լվացումը	312

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

<i>А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян</i> — Светорассеяние и гидродинамическое поведение макромолекул полихлоропреновых каучуков в растворах. II. Светорассеяние и вязкость макромолекул наирита П в растворе	245
<i>Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян</i> — Кинетика расхода меркаптанов при эмульсионной полимеризации хлоропрена, инициируемой персульфатом калия	253
<i>Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Р. А. Карапетян</i> — Кинетика расхода меркаптанов при эмульсионной полимеризации хлоропрена, инициируемой динитрилом азоизомаляной кислоты	262

Органическая химия

<i>А. Н. Акопян, А. М. Саакян, В. А. Петросян</i> — Исследования в области хлорирования органических соединений и превращений хлорпроизводных. IV. Темное хлорирование фотохлорируемых органических соединений, инициированное фенилацетиленом	267
<i>А. Н. Акопян, А. М. Саакян</i> — Исследования в области хлорирования органических соединений и превращений хлорпроизводных. V. О реакции и продуктах инициированного хлорирования толуола и его хлорпроизводных	270
<i>С. Г. Мацоян, Л. А. Акопян</i> — Синтез глицидиловых эфиров ацетиленовых спиртов	275
<i>М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус, М. А. Каневская, Л. И. Шокина</i> — Реакции карбалькоксилирования. IV. Синтез сложных эфиров из пентена-1, циклогексена и метилциклогексана при помощи муравьиной кислоты и насыщенных спиртов C_1-C_5	280
<i>С. А. Вартамян, Ф. В. Дангян</i> — Химия непредельных соединений. II. Присоединение α -галоидэфиров к стиrolу и превращения полученных γ -хлорэфиров	286
<i>С. А. Вартамян, А. О. Тосунян</i> — Химия винилацетилена. LXVII. Присоединение хлорметиловых эфиров к триметилвинилэтинилсилану и некоторые превращения полученных хлоридов	292

Химическая технология

<i>А. А. Алчуджан, Л. А. Гюльзадян, М. А. Ашикян</i> — Химическая переработка хвостов сваранской железно-оливинитовой руды, полученных обогащенном магнитной сепарацией. IV. Переработка солянокислых растворов хвостов поташом	298
<i>А. Г. Сукиасян, Р. А. Меликян, А. Н. Восканян</i> — Изучение равновесия смеси окиси углерода и ацетилена с раствором хлористой меди при различных температурах. II.	307
<i>А. Е. Акопян, В. Е. Бадалян, Д. Х. Саркисян</i> — Непрерывная промывка поливинилбутирала	312

