

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

ԵՄՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՆԵԳԻԱ

Վ. Ի. Ազատյան (խմբագրի տեղակալ), Ա. Ա. Ալշուջյան, Հ. Գ. Բա-
բայան, Գ. Տ. Քաղևոսյան (պատ. խմբագիր), Վ. Մ. Քառայան,
Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Հ. Զարիկյան,
Ս. Հ. Վարդանյան, Տ. Վ. Քրմոյան

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. Чалтикян

Зав. редакцией: А. А. Давтян

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան, Բարեկամության, 24

Адрес редакции: Ереван, Барекамутян, 24

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+541.128

О каталитической активности купро- и купри-ионов
 в отношении реакции оксалата натрия
 с персульфатом калия

А. Н. Мамян

Степень каталитической активности Cu^+ -иона в отношении реакции $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ значительно выше, чем Cu^{++} -иона, т.е. в ряду Cu^+ , Cu^{++} , Ag^+ , Hg^{++} самым активным катализатором является Cu^+ -ион.

Увеличение концентрации CuSO_4 и при $50 \pm 0,1^\circ\text{C}$ вызывает увеличение скорости реакции.

Суммарный порядок реакции окисления, катализированной $[\text{Cu}_2\text{I}_2] = 1,05 \cdot 10^{-6}$ моль/л и катализированной $[\text{CuSO}_4] = 1,05 \cdot 10^{-5}$; $1,05 \cdot 10^{-4}$ моль/л является первым. Среднее значение констант скоростей соответственно: $6,42 \times 10^{-3}$; $2,8 \times 10^{-3}$; $10,4 \times 10^{-3}$ мин $^{-1}$.

По наблюдениям Аллена [1], Сривастава и Гхош [2], наибольшей степенью каталитической активности в отношении реакции персульфата калия с оксалатом натрия в ряду Cu^{++} , Ag^+ , Hg^{++} -ионов обладает Cu^{++} -ион, тогда как по Бауну и Мерджерисону [3], для реакции ионо-радикального распада персульфата Ag^+ -ион более активный катализатор, чем Cu^{++} -ион. Следовательно, каталитическое действие ионов переменной валентности на рассматриваемую реакцию не следует представлять только как катализ ионо-радикального распада ионов реагентов. Существенную роль играют процессы комплексообразования иона металла переменной валентности с ионом-реагентом.

Допуская возможность некоторого различия в механизме каталитического действия Cu^+ и Cu^{++} -ионов на ту же реакцию, считаем, что выяснение степени каталитической активности Cu^+ -иона представляет определенный интерес.

Проведенное нами совместно с Чалтыкяном и Мовсесяном [4] исследование привело к констатации четко выраженного каталитического действия Cu_2I_2 на реакцию $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при $t = 50 \pm 0,1^\circ$ и при концентрации катализатора, равной $1,05 \times 10^{-6}$ моль/л; исходная концентрация реагентов: $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]_0 = [\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0 = 0,004$ моль/л. Однако, поскольку вследствие окисления Cu^+ кислородом воздуха и процесса дисмутации [5] в обычных условиях невозможно иметь

NR-6759

только Cu^+ -ионы, то мы фактически констатировали суммарный каталитический эффект Cu^{++} и Cu^+ -ионов.

Для выяснения в наблюдаемом каталитическом эффекте роли каждого из ионов в отдельности необходимо исключить из системы один из них. Поскольку исключение Cu^{++} -иона из раствора Cu^+ -иона невозможно, то мы пошли по пути исключения из системы Cu^+ -иона, то есть сочли необходимым исследовать каталитическое действие одного только Cu^{++} -иона (в виде соли CuSO_4) на ту же реакцию в условиях, совершенно аналогичных исследованному каталитическому действию Cu_2J_2 .

Сравнение полученных данных должно дать критерий степени каталитической активности Cu^+ и Cu^{++} -ионов.

Для проверки возможного каталитического действия J' -иона нами исследована кинетика той же реакции при каталитическом действии KJ той же концентрации ($1,05 \times 10^{-6}$ моль/л), что и CuSO_4 .

Описание опытов

Реагенты: персульфат калия очищен перекристаллизацией до содержания 99,48%, оксалат натрия — препарат Кальбаума ч.д.а., медный купорос — препарат Кальбаума х.ч.

Исходные концентрации реагентов: $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]_0 = [\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0 = 0,004$ моль/л. Температура опыта: $50^\circ \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Метод анализа Сривастава—Гхош [2] — титрация на холоду оксалат-иона 0,005 н раствором перманганата калия. Для ускорения анализа к 10 мл пробы добавляли 0,3 мл насыщенного раствора сульфата марганца. К пробе добавляли также 1 мл разведенной (1:8) серной кислоты. Титрование производили микробюреткой.

Растворы реагентов $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = [\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0,008$ моль/л, по 100 мл каждый, готовились на растворе CuSO_4 концентрации $1,05 \times 10^{-6}$ моль/л. Раствор катализатора готовился путем растворения навески в бидистиллате, прокипяченном в течение двух часов, с целью десорбции кислорода. Титрующий раствор перманганата, вследствие нестойкости разведенных растворов перманганата калия, готовился двадцатикратным разведением 0,1 н раствора его непосредственно перед опытом. Кинетика реакции исследована при следующих трех значениях концентрации катализатора CuSO_4 : $1,05 \cdot 10^{-6}$; $1,05 \cdot 10^{-5}$ и $1,05 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Результаты опытов

Сопоставление результатов данного исследования с результатами предыдущей нашей работы каталитического окисления при катализаторе Cu_2J_2 [4] приведено на рисунке 1.

Воспроизводимость полученных данных показана в таблице.

Полученные данные удовлетворяют кинетическому уравнению первого порядка.

Средние значения констант скоростей при $[\text{CuSO}_4] = 1,05 \cdot 10^{-3}$ и $[\text{CuSO}_4] = 1,05 \cdot 10^{-4}$ моль/л соответственно равны: $1,81 \cdot 10^{-3}$ и $10,4 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, тогда как при катализе $[\text{Cu}_2\text{J}_2] = 1,05 \cdot 10^{-6}$ — константа скорости $6,42 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$.

Обсуждение результатов

Рассмотрение кривой окисления катализированного $[\text{CuSO}_4] = 1,05 \cdot 10^{-6}$ моль/л (рис. 1, кривая 1) приводит к заключению, что в условиях опыта каталитический эффект CuSO_4 проявляется весьма слабо, кривая аналогична кривой, характерной для некатализированного окисления. Сравнение с кривой катализированного $[\text{Cu}_2\text{J}_2] = 1,05 \cdot 10^{-6}$ моль/л окисления (рис. 1, кривая 3) четко указывает на то, что Cu_2J_2 является значительно более активным катализатором.

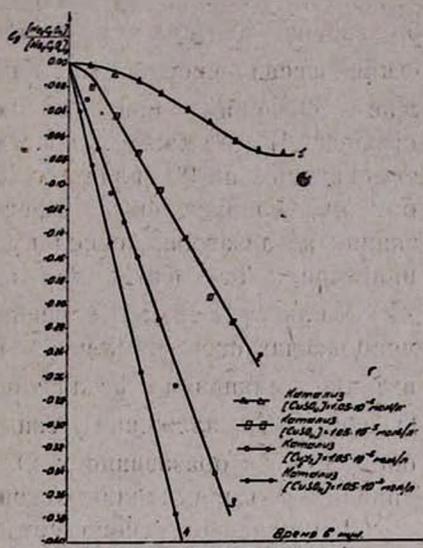


Рис. 1. Различные условия окисления $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -иона $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -ионом.

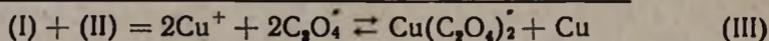
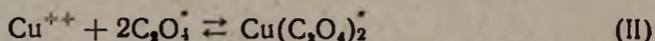
Учитывая наблюдавшийся Алленом [1] четко выраженный каталитический эффект $[\text{CuSO}_4] = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л при тех же исходных

Таблица

| Время в минутах | Некатализированное окисление | Расход титрующего раствора 0,005 н KMnO_4 в мл за равн. пром. врем. | | | | |
|------------------|------------------------------|--|---|---|---|---|
| | | Катализированное окисление | | | | |
| | | Катализатор Cu_2J_2 | Катализатор CuSO_4 | | | Катализатор KJ |
| | | $[\text{Cu}_2\text{J}_2] = 1,05 \cdot 10^{-6}$ моль/л | $[\text{CuSO}_4] = 1,05 \cdot 10^{-6}$ моль/л | $[\text{CuSO}_4] = 1,05 \cdot 10^{-5}$ моль/л | $[\text{CuSO}_4] = 1,05 \cdot 10^{-4}$ моль/л | $[\text{KJ}] = 1,05 \cdot 10^{-6}$ моль/л |
| 120 | 1,36 | 8,2 | 1,53 | 3,82 | 10,00 | 0,84 |
| 120 | 1,46 | 8,2 | 1,72 | 4,10 | 9,74 | 0,90 |
| 120 | 2,12 | 8,1 | 1,43 | 3,68 | 13,28 | 0,84 |
| Средние значения | | 8,17 | 1,56 | 3,87 | 10,65 | 0,86 |

концентрациях реагентов, но при $t=69,7^\circ\text{C}$ полагаем, что отсутствие (почти полное) каталитического эффекта того же катализатора при увеличении его концентрации приблизительно в 10 раз ($[\text{CuSO}_4] = 1,06 \cdot 10^{-6}$ моль/л) при одновременном понижении температуры до 50° говорит о том, что источником иод-радикалов является термический распад персульфата калия: $\text{S}_2\text{O}_8^{\cdot-} \rightarrow 2\text{SO}_4^{\cdot-}$ [6] и, что взаимодействие $\text{S}_2\text{O}_8^{\cdot-}$ -иона и иона Cu^{++} , практически связанного в оксалатный комплекс [7], не может быть стадией, инициирующей цепь. Понижение температуры на 20° является более сильным отрицательным фактором, чем положительный эффект десятикратного повышения концентрации катализатора, поскольку наблюдаемый суммарный эффект отрицателен. Тот факт, что каталитический эффект $[\text{Cu}_2\text{J}_2] = 1,05 \cdot 10^{-6}$ моль/л в тех же условиях четко проявляется и что образование купрооксалатного комплекса весьма мало вероятно [8], говорит о различии механизма каталитического действия Cu^+ и Cu^{++} ионов. По-видимому, наложение взаимодействия свободного Cu^+ иона с ионом $\text{S}_2\text{O}_8^{\cdot-}$ с образованием $\text{SO}_4^{\cdot-}$ на термический распад $\text{S}_2\text{O}_8^{\cdot-}$ иона приводит к выпрямлению логарифмической кривой (рис. 1, кривая 3).

Полученные экспериментальные данные обосновываются количественным учетом процессов дисмутации и комплексообразования:



и

$$K_{\text{III}} = \frac{[\text{Cu}^+]^2 [\text{C}_2\text{O}_4^{\cdot-}]^2}{[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{\cdot-}]}$$

Так как

$$K_{\text{I}} = \frac{[\text{Cu}^+]^2}{[\text{Cu}^{++}]} = 0,62 \cdot 10^{-6}$$

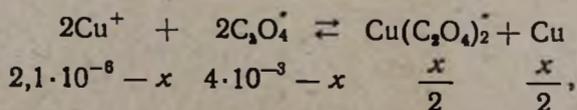
и

$$K_{\text{II}} = \frac{[\text{Cu}^{++}] [\text{C}_2\text{O}_4^{\cdot-}]^2}{[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{\cdot-}]} = 5 \cdot 10^{-9}$$

то

$$K_{\text{III}} = K_{\text{I}} K_{\text{II}} = 3,1 \cdot 10^{-15};$$

и поскольку в условиях наших опытов



то

$$\frac{2 \cdot (2,1 \cdot 10^{-6} - x)^2 (4 \cdot 10^{-3} - x)^2}{x} = 3,1 \cdot 10^{-15}$$

Отсюда методом постановки находим:

$$x = 2,0857 \cdot 10^{-6} \text{ г ион/л.}$$

Следовательно, равновесные концентрации:

$$[\text{Cu}^+] = 2,1 \cdot 10^{-6} - 2,0857 \cdot 10^{-6} = 0,143 \cdot 10^{-7} \text{ г ион/л}$$

и

$$[\text{Cu}^{++}] = \frac{[\text{Cu}^+]^2}{K_1} = \frac{0,143^2 \cdot 10^{-14}}{0,62 \cdot 10^{-6}} = 3,3 \cdot 10^{-10} \text{ г ион/л.}$$

Ясно, что $[\text{Cu}^+] = 0,143 \cdot 10^{-7}$ г ион/л как концентрацией катализатора нет оснований пренебрегать, если, к тому же, учесть наблюдаемый Алленом четко выраженный каталитический эффект $[\text{Cu}^{++}] = 1 \times 10^{-7}$ г ион/л [1]. Из сказанного следует закономерность наблюдаемого каталитического эффекта.

Рассмотрение данных по вариации концентрации катализатора указывает на следующее: при десятикратном увеличении концентрации катализатора ($[\text{CuSO}_4] = 1,05 \cdot 10^{-5}$ моль/л) наблюдается ускорение реакции, однако скорость реакции катализированной $[\text{Cu}_2\text{J}_2] = 1,05 \cdot 10^{-6}$ моль/л все еще превалирует; отношение констант скоростей равно 2,8. Лишь при стократном избытке $[\text{CuSO}_4]$, по сравнению с $[\text{Cu}_2\text{J}_2]$, скорость реакции, катализированной CuSO_4 , всего в 1,6 раз превышает скорость реакции, катализированной Cu_2J_2 . Отсутствие каталитического действия $[\text{KJ}] = 1,05 \cdot 10^{-6}$ моль/л отрицает одновременное действие J' -иона.

Таким образом, из вышесказанного следует, что хотя процесс дисмутации и возможное окисление Cu^+ -иона кислородом воздуха сильно снижают концентрацию его в растворе, все же наблюдается резко выраженное различие в каталитических эффектах Cu_2J_2 и CuSO_4 . Следовательно, даже в столь незначительном количестве ($0,143 \cdot 10^{-7}$ г-ион/л) Cu^+ -ион резко проявляет высокую степень каталитической активности в отношении исследуемой реакции.

Ереванский государственный
университет

Поступило 8 VI 1964

ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՕՔՍԱԼԱՏ ԵՎ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՅԱՏ
ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՆԿԱՏՄԱՄԲ ԿՈՒՊՐՈՆ ԵՎ ԿՈՒՊՐԻ ԻՈՆՆԵՐԻ
ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՎԵՐԱԲԵՐՅԱԼ

Յ. Ն. Մամյան

Ա մ փ ո փ ո մ

Ուսումնասիրված է $t = 50^\circ$ և $[K_2S_2O_8]_0 = [Na_2C_2O_4]_0 = 0,004$ մոլ/լ պայմաններում $CuSO_4$ -ի կատալիտիկ ազդեցությունը կալիումի պերսուլֆատի և նատրիումի օքսալատի միջև ընթացող ռեակցիայի նկատմամբ: Կատալիզատորի կոնցենտրացիան ենթարկվել է տարբերակման. այն է՝ $[CuSO_4] = 1,05 \cdot 10^{-6}$, $1,05 \cdot 10^{-5}$ և $1,05 \cdot 10^{-4}$ մոլ/լ: Պարզվել է, որ $CuSO_4$ -ի կոնցենտրացիայի աճը արագացնում է ռեակցիան: Ստացված արդյունքների համադրումը, նախկինում նույն պայմաններում կատարված, տվյալ ռեակցիայի նկատմամբ Cu_2J_2 -ի կատալիտիկ ազդեցության ուսումնասիրության արդյունքների հետ բերում է այն եզրակացության, որ Cu^{+} -իոնը ավելի ակտիվ կատալիզատոր է, քան Cu^{++} -իոնը: $[Cu_2J_2] = 1,05 \cdot 10^{-8}$ մոլ/լ կատալիզված և $[CuSO_4] = 1,05 \cdot 10^{-5}$ և $1,05 \cdot 10^{-4}$ մոլ/լ կատալիզված ռեակցիաները կարգի են, ընդ որում արագության հաստատուններն են՝ համապատասխանաբար՝ $6,42 \cdot 10^{-3}$, $2,8 \cdot 10^{-3}$ և $10,4 \cdot 10^{-3}$ րոպ. $^{-1}$:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. T. L. Allen, J. Am. Chem. Soc., 73, 3589 (1951).
2. S. P. Srtvastava, S. Ghosh, Z. phys. Chem., 202, 191 (1953).
3. C. E. Vawn, D. Margertson, Trans. Faraday Soc., 51, 929 (1955).
4. Օ. Ա. Чалтыкян, А. Н. Мамян, Р. В. Мовсесян, Науч. тр. Ер. Госунта. Серия хим. наук, 60, 134 (1957).
5. В. Г. Хомяков, В. П. Машовец, Л. Л. Кузьмин, Технология электрохимических производств. Госхимиздат, Москва, 1949, стр. 431.
6. J. M. Kolthoff, J. K. Miller, J. Am. Chem. Soc., 73, 3055 (1951).
7. Е. А. Ушке, А. И. Левин, ЖФХ, 27, 1396 (1953).
8. E. Ben-Zvi, Th. L. Allen, J. Am. Chem. Soc., 83, 4352 (1961).

Инфракрасные спектры фторобериллатных стекол с малыми добавками фторидов редких земель цериевой группы

А. А. Маргарян и К. С. Евстропьев

Содержание редкоземельных фторидов LaF_3 , NdF_3 , SmF_3 , PrF_3 в количестве 0,02 мол. % во фторобериллатных стеклах, сваренных в инертной атмосфере, приводит к значительному уменьшению светопоглощения в области $3505\text{--}3535\text{ см}^{-1}$.

Высокая светопрозрачность фторобериллатных стекол позволяет исследовать их в ультрафиолетовой, видимой и ближайшей инфракрасной областях спектра, что является одним из ценных свойств таких стекол.

В работах [1, 2] приводятся инфракрасные спектры пропускания (в области $2000\text{--}10000\text{ см}^{-1}$) фторобериллатных стекол различного состава и стеклообразного фтористого бериллия. На всех кривых в области $3508\text{--}3535\text{ см}^{-1}$ намечается характерная полоса поглощения. Это связано с наличием во фторобериллатных стеклах в виде загрязнений ОН групп. Устранение их повышает прозрачность стекол в ближайшей инфракрасной области спектра. Авторами работ [3] были синтезированы прозрачные для инфракрасных лучей (до 2000 см^{-1}) фторобериллатные стекла сложного состава, не содержащие полосы поглощения в области $3508\text{--}3535\text{ см}^{-1}$. Однако, введение в такие стекла до 5 мол. % PbF_2 резко срезает их ультрафиолетовую прозрачность.

Влияние ОН полосы установлено и для других видов стекол (кислородных, халкогенидных и т. д.). В работе [4] изучены инфракрасные спектры пропускания 13 оптических стекол типа флинт. Максимум поглощения обнаружен здесь в области длин волн 2871 см^{-1} . По данным Шульца и Дитцеля [5], положение минимума прозрачности смещается в пределах $3508\text{--}3759\text{ см}^{-1}$. Это смещение в основном зависит от природы основной структуры R (R—OH). Хитон и Мур [6] считают, что в кислородных стеклах может содержаться достаточное количество воды, которое вызывает сильное поглощение в области 1666 и 3333 см^{-1} . По Расселу [7], растворимость воды в расплаве стекла зависит от температуры и от силы поля катионов — модификаторов (влияние валентности катиона и расстояния катион — кислород). Показано [8], что в зависимости от добавок различных солей к ионным растворам, содержащим ОН группы, положение полосы ОН в инфракрасном спектре смещается.

В работах [9] одним из нас совместно с Медведевым было исследовано влияние редкоземельных фторидов (цериевой группы) на ультрафиолетовую светопрозрачность фторобериллатных стекол. Представляло интерес изучить и инфракрасные спектры исследуемых нами стекол с добавками фторидов редких земель.

В процессе варки фторобериллатных стекол, по мере изменения степени влажности атмосферы над расплавом стекла, изменяется интенсивность полосы поглощения ОН группы. Исходя из этого, исследуемые стекла были синтезированы в атмосфере сухого технического азота (поступающего в печь через систему осушки). Варка фторобериллатного стекла в инертной атмосфере (азот, аргон) дает возможность получать стекла с воспроизводимыми кривыми светопропускания в широкой области спектра. Варка таких стекол на нашей установке дала возможность проследить изменения интенсивности поглощения ОН полосы в зависимости от природы вводимых в стекло редкоземельных фторидов.

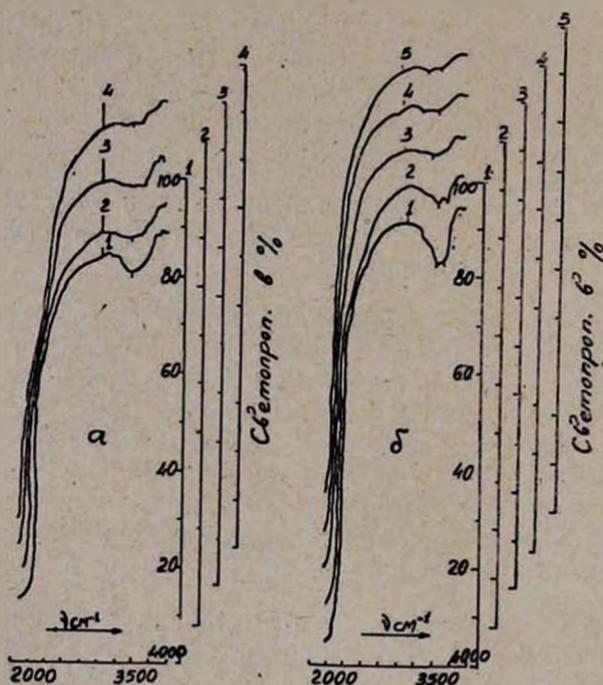


Рис. 1. Светопропускание фторобериллатных стекол.
 а) 1 — исходное стекло щелочного состава. 2 — с добавкой 0,02 мол. % NdF_3 . 3 — с добавкой 0,02 мол. % PrF_3 . 4 — с добавкой 0,02 мол. % LaF_3 .
 б) 1 — исходное стекло бесщелочного состава. 2 — с добавкой 0,02 мол. % SmF_3 . 3 — с добавкой NdF_3 . 4 — с добавкой 0,02 мол. % PrF_3 . 5 — с добавкой LaF_3 .
 Толщина образцов 9,40—9,50 мм.

На рисунках 1(а) и 1(б) приведены кривые светопропускания фторобериллатных стекол щелочного и бесщелочного состава (таблица 1) в пределах частот 2000—4000 см^{-1} . В обоих стеклах присутствие редкоземельных ионов значительно влияет на интенсивность полосы поглощения в области 3508—3535 см^{-1} . Лучший результат получается для фтористого лантана (кривая 4 рис. 1(а) и кривая 5

рис. 1(б)), как в щелочных, так и в бесщелочных фторобериллатных стеклах. Влияние других редкоземельных ионов: Nd^{+3} , Sm^{+3} , Pr^{+3} на интенсивность ОН полосы неоднозначно и колеблется в пределах от 80 до 90% светопрозрачности. Вероятно, это связано с природой редкоземельных ионов (величина ионного радиуса, заряд и т.д.). Полученные результаты относятся к стеклам с содержанием редкоземельных фторидов в количестве 0,02 мол. % сверх 100. Исследовалось влияние и других концентраций редкоземельных фторидов на интенсивность полосы поглощения в области 3508—3535 см^{-1} . На рисунке 2 представлены инфракрасные спектры светопропускания бесщелочного фторобериллатного стекла (табл. 1) с добавками редкоземельных фторидов в количестве 0,01 мол. %. В этом случае

Таблица 1

Составы исходных стекол

Составы в мол. %

| BeF_2 | AlF_3 | CaF_2 | SrF_2 | MgF_2 | KF |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----|
| 35 | 20 | 20 | 15 | 10 | — |
| 49 | 15 | 12 | — | — | 24 |

интенсивности поглощения в области 3508—3535 см^{-1} для различных фторидов мало отличаются между собой по сравнению с исходным стеклом. Исключение составляет фторид лантана (кривая 5): поглощение в этой области спектра у стекла, содержащего фторид лантана, меньше, чем для стекол с добавками других фторидов.

Были рассмотрены инфракрасные спектры фторобериллатных стекол, содержащих редкоземельные фториды от 0,05 до 1 мол. % — Здесь не удалось обнаружить избирательного влияния различных добавок редкоземельных фторидов на светопоглощение в области 3508—3535 см^{-1} .

Некоторый интерес представляли инфракрасные спектры фторобериллатных стекол с добавками тяжелых фторидов PbF_2 и BiF_3 . Они были введены в стекло в количестве 0,02, 0,05 и 0,1 мол. % сверх 100. Действие PbF_2 и BiF_3 на положение ОН полосы приведено на рисунке 3. Как видно, интенсивности поглощения ОН полосы для стекол с добавкой фторидов свинца и висмута близки. Добавки 0,02 мол. % незначительно уменьшают поглощение в области

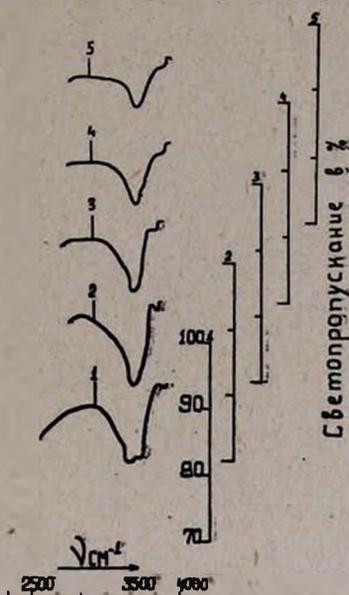


Рис. 2. Светопропускание бесщелочного фторобериллатного стекла с добавкой 0,01 мол. % редкоземельных фторидов. 1 — исходное стекло. 2 — PrF_3 . 3 — NdF_3 . 4 — SmF_3 . 5 — LaF_3 . Толщина образцов 9,50 мм.

3508—3535 см^{-1} по сравнению с исходным стеклом. При концентрации 0,05 и 0,1 мол. % PbF_2 и BiF_3 светопропускание в области 3508—3535 см^{-1} снижается до 66—72%.

Дополнительно были изучены инфракрасные спектры фторобериллатных стекол бесщелочного состава (табл. 1) с содержанием редкоземельных фторидов 0,02 мол. %, сваренных в атмосфере воздуха. Относительная влажность лабораторного воздуха в среднем составляла 70—75% при $t = 20^\circ\text{C}$. В области частот 3508—3535 см^{-1}

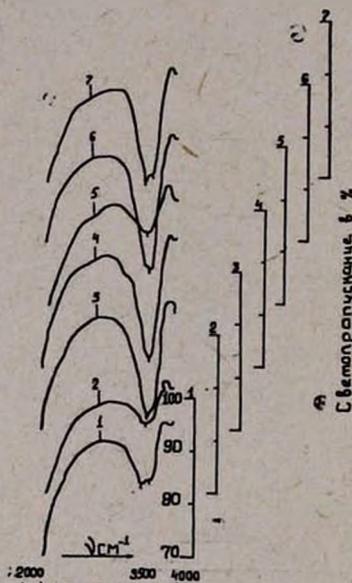


Рис. 3. Светопропускание бесщелочного фторобериллатного стекла с добавками PbF_2 , BiF_3 . 1 — исходное стекло. 2 — 0,02 мол. % PbF_2 . 3 — 0,05 мол. % PbF_2 . 4 — 0,10 мол. % PbF_2 . 5 — 0,02 мол. % BiF_3 . 6 — 0,05 мол. % BiF_3 . 7 — 0,10 мол. % BiF_3 . Толщина образцов 9,40 мм.

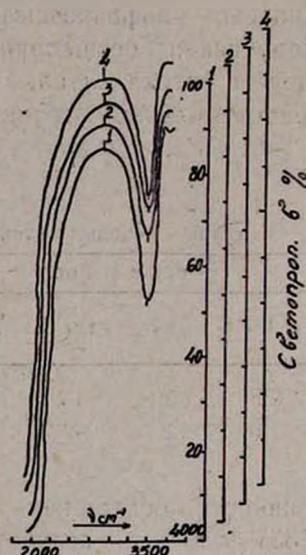


Рис. 4. Светопропускание бесщелочного фторобериллатного стекла, сваренного в атмосфере воздуха. 1 — исходное стекло. 2 — с добавкой 0,02 мол. % NdF_3 . 3 — с добавкой 0,02 мол. % SmF_3 . 4 — с добавкой 0,02 мол. % LaF_3 . Толщина образцов 8,50—8,55 мм.

(рис. 4) вырисовываются резкие полосы поглощения, характерные для ОН группы. По сравнению с исходным стеклом (кривая 1), стекла с добавками редкоземельных фторидов имеют несколько уменьшенное поглощение в области 3508—3535 см^{-1} .

Как было показано нами [9], содержание 0,02 мол. % редкоземельных фторидов во фторобериллатных стеклах приводит к эффективному повышению ультрафиолетовой светопрозрачности. Настоящее исследование показывает, что это справедливо и для прозрачности в инфракрасной области спектра.

ЛТИ им. Ленсовета

Кафедра технологии стекла

Поступило 13 XII 1965

ՑԵՐԻՈՒՄԻ ԽՄԲԻ ՀԱԶՎԱԳՅՈՒՏ ՇՈՂԵՐԻ ՖՏՈՐԻԴՆԵՐԻ
 ՀԱՎԵԼՈՒԴՆԵՐՈՎ ՖՏՈՐԱԲԵՐԻԼԱՏԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ
 ԻՆՖՐԱԿԱՐՄԻՐ ՍՊԵԿՏՐՆԵՐԸ

Ս. Ս. Մարգարյան և Կ. Ս. Մխչյան

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված են հիմնալին և ոչ հիմնալին ֆտորաբերիլատալին ապակիների ինֆրակարմիր սպեկտրները 2000—4000 սմ⁻¹ սպեկտրալ մարզում:

Ներկայացրած կորերից (նկ. 1 և 2) երևում է, որ վերոհիշյալ ապակիներում հազվագյուտ հոգերի ֆտորիդների ներկայութունը խիստ ազդում է ՕՆ խմբի լուսակլանման վրա (3508—3535 սմ⁻¹):

Ֆտորաբերիլատալին ապակիների բարձր լուսաթափանցելիութունը հնարավորութուն է տալիս կատարելու հետազոտութուններ սպեկտրի լայն մարզում, սկսած հեռավոր ուլտրամանուշակագույնից մինչև մոտակա ինֆրակարմիր ալիքները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. Heyne, *Angew. Chem.*, 28, 473 (1933).
2. Л. Р. Бацакова, А. Н. Новоселова, *Изв. вузов* (1959), Химия, 5, стр. 751.
3. Г. Т. Петровский, М. В. Проскурняков, Авторское свид. № 159004; Г. Т. Петровский, *Оптико-механическая промышленность* (1964), 7, стр. 39.
4. G. W. Cleek, J. J. Villa, C. H. Hahner, *J. opt., Soc. Amer.*, 49, 1090, (1959).
5. H. Schulz, A. Dletzel, *Glastech. Ber.*, 28, 375 (1955).
6. H. M. Heaton, H. Moor, *J. Soc. Glass. Tech.*, 41, 28T (1957).
7. L. E. Russell, *J. Soc. Glass. Tech.*, 41, 304T (1957).
8. И. С. Перельгин, *Оптика и спектроскопия*, 3, 353 (1962); B. D. Waldron, *J. Chem. Phys.*, 26, 809, (1957); J. Bufalini, K. H. Stern, *Science*, 130, 1249 (1959).
9. Н. М. Медведев, А. А. Маргарян, *Изв. АН АрмССР*, ХН 18, 437 (1963).
 А. А. Маргарян, Н. М. Медведев, *Арм. хим. ж.*, 19, 167 (1966).

Влияние окислов кадмия и цинка на электропроводность расплавленных натрий-силикатных стекол

К. А. Костянян и Э. М. Аветисян

Исследовано влияние окислов кадмия и цинка на электропроводность натрий-силикатных стекол в интервале температур 1000—1400°C. Показано, что зависимость электропроводности от температуры носит экспоненциальный характер. Влияние же окислов кадмия и цинка на электропроводность исследованных стекол (CdO — 0—15 вес. %, ZnO — 0—19 вес. %) небольшое, что дает возможность определить электропроводность, исходя из содержания натрия в стекле.

Среди двухвалентных элементов цинк и кадмий занимают особое место ввиду наличия во внешней электронной оболочке их атомов 18 электронов. Это обстоятельство существенным образом проявляется на ряде свойств стекол, содержащих цинк и кадмий, и даже в некоторых стеклах катиону Zn^{++} приписывается стеклообразующая роль из-за его сравнительно небольшого ионного радиуса и высокой степени ковалентности его связи с кислородом [1].

Влияние двухвалентных катионов на проводимость стекол в твердом состоянии изучено некоторыми исследователями [2]. В последние годы исследованиями Мазурина было показано, что имеется определенная связь между ионным радиусом двухвалентного катиона и его влиянием на проводимость стекол, а именно, с повышением радиуса двухвалентного катиона влияние его на проводимость увеличивается [3].

Исследование электропроводности расплавленных стекол показывает, что в обычных натрий-кальций-магний-алюмосиликатных стеклах изменение содержания окислов кальция, магния и, даже алюминия, не приводит к существенным изменениям электропроводности этих стекол, и практически электропроводность таких стекол можно определить содержанием в них окиси натрия [4].

В настоящей работе приводятся результаты исследований электропроводности расплавленных натрий-кадмий-силикатных и натрий-цинк-силикатных стекол. Стекла варились из кварцевого песка и химически чистых карбонатов в пламенной печи, в кварцевых тиглях емкостью от 1 до 3 литров. Методика измерения удельной электропроводности приведена в работе [4]. В таблицах 1 и 2 приведены составы сваренных стекол в весовых процентах. Для сравнения данных удельной электропроводности исследованных стекол с другими составами необходимо, по-видимому, исходить из объемных концентраций катионов в расплавленном стекле или хотя бы из молекулярных процентов. Поэтому, при оценке влияния натрия на проводимость стекол мы исходили из концентрации ионов натрия в g -ион Na^+ /литр.

Таблица 1

Составы кадмиевых стекол

| №№ стекло | Составы в вес. % | | |
|--------------|-------------------|------|------------------|
| | Na ₂ O | CdO | SiO ₂ |
| K-1 | 30,0 | 15,0 | 55,0 |
| K-2 | 25,0 | 15,0 | 60,0 |
| K-3 | 20,0 | 15,0 | 65,0 |
| K-5 | 30,0 | 7,5 | 62,5 |
| K-6 | 25,0 | 7,5 | 67,5 |
| K-7 | 20,0 | 7,0 | 72,5 |
| K-10 | 17,0 | 15,0 | 68,0 |
| K-11 | 17,0 | 7,5 | 75,5 |

Таблица 2

Составы цинковых стекол

| №№ стекло | Оксиды в вес. % | | |
|--------------|-------------------|------|------------------|
| | Na ₂ O | ZnO | SiO ₂ |
| Zn-1a | 29,5 | 19,0 | 51,5 |
| Zn-4a | 29,5 | 13,0 | 57,5 |
| Zn-7a | 29,5 | 8,0 | 62,5 |
| Zn-1 | 24,5 | 19,0 | 56,5 |
| Zn-4 | 24,5 | 13,0 | 62,5 |
| Zn-7 | 24,5 | 6,5 | 69,0 |
| Zn-2 | 19,5 | 19,0 | 61,5 |
| Zn-5 | 19,5 | 13,0 | 67,5 |
| Zn-8 | 19,5 | 7,0 | 73,5 |
| Zn-12 | 17,0 | 10,0 | 73,0 |
| Zn-13 | 17,0 | 5,0 | 78,0 |

Таблица 3

Значения удельных сопротивлений кадмиевых стекол

| Темп. °C | С т е к л а | | | | | | | |
|-------------|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|
| | K-1 | K-2 | K-3 | K-5 | K-6 | K-7 | K-10 | K-11 |
| 1000 | 1,5 | 1,9 | 3,6 | 1,7 | 2,6 | 4,3 | 6,6 | 8,05 |
| 1050 | 1,4 | 1,7 | 3,0 | 1,6 | 2,3 | 3,8 | 5,4 | 6,55 |
| 1100 | 1,2 | 1,5 | 2,7 | 1,5 | 2,0 | 3,4 | 4,6 | 5,45 |
| 1150 | 1,1 | 1,4 | 2,4 | 1,3 | 1,9 | 3,0 | 3,95 | 4,65 |
| 1200 | 1,0 | 1,2 | 2,2 | 1,2 | 1,7 | 2,6 | 3,50 | 4,1 |
| 1250 | 0,9 | 1,0 | 2,0 | 1,1 | 1,5 | 2,5 | 3,1 | 3,65 |
| 1300 | 0,8 | 0,9 | 1,9 | 0,9 | 1,3 | 2,3 | 2,8 | 3,25 |
| 1350 | — | — | — | — | — | — | — | — |

Анализы стекол показали хорошее совпадение составов с расчетными. В таблицах 3 и 4 приведены удельное сопротивление — температура; значения удельных сопротивлений стекол взяты из графика, построенного по экспериментальным данным. На рисунках 1 и 2 приведены изотермы удельных сопротивлений исследованных стекол. Как видно из этих рисунков, введение окислов кадмия и цинка в состав натрий-силикатного стекла оказывает незначительное влияние на сопротивление стекла. Более заметное влияние наблюдается при сравнительно низких содержаниях окиси натрия (Na₂O — 17%), где введение этих окислов приводит к снижению проводимости в случае кадмиевых стекол, а в случае цинковых стекол окись цинка сначала несколько увеличивает сопротивление стекла, а затем приводит к небольшому снижению.

Значения удельных сопротивлений цинковых стекол

| Темпер. °C | С т е к л а | | | | | | | | | | |
|---------------|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|
| | 1а | 4а | 7а | 1 | 4 | 7 | 2 | 5 | 8 | 12 | 13 |
| 1000 | 2,1 | 1,8 | 1,7 | 2,8 | 2,7 | 2,9 | 4,4 | 4,3 | 4,5 | 7,8 | 9,7 |
| 1050 | 1,8 | 1,6 | 1,6 | 2,2 | 2,4 | 2,6 | 3,7 | 3,7 | 3,8 | 6,4 | 7,80 |
| 1100 | 1,6 | 1,4 | 1,5 | 2,0 | 2,1 | 2,3 | 3,1 | 3,2 | 3,6 | 5,4 | 6,45 |
| 1150 | 1,3 | 1,2 | 1,3 | 1,7 | 1,8 | 1,9 | 2,7 | 2,9 | 3,1 | 4,75 | 5,40 |
| 1200 | 1,0 | 1,0 | 1,1 | 1,4 | 1,5 | 1,7 | 2,4 | 2,6 | 2,9 | 4,20 | 4,70 |
| 1250 | — | 0,8 | 1,0 | 1,3 | — | 1,3 | 2,2 | — | 2,6 | 3,7 | 4,15 |
| 1300 | — | — | — | — | — | — | — | — | 2,2 | 3,3 | 3,75 |
| 1350 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 3,1 | 3,45 |
| 1400 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 2,95 | 3,2 |

Температурная зависимость электропроводности исследованных стекол показывает удовлетворительное подчинение уравнениям:

$$\lg x = A - \frac{B}{T}, \quad (1)$$

$$\lg x = a + bT + cT^2. \quad (2)$$

Эти уравнения обычно применяются для выражения зависимости электропроводности расплавленных стекол разного состава от температуры [5, 6].

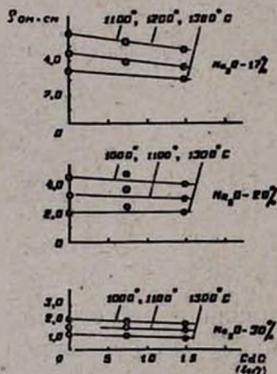


Рис. 1. Изотермы удельных сопротивлений для кадмиевых стекол.

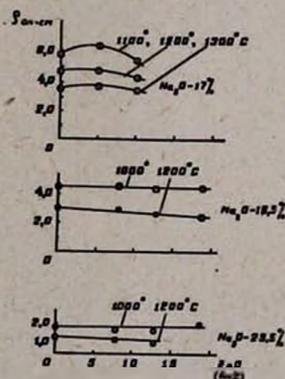


Рис. 2. Изотермы удельных сопротивлений для цинковых стекол.

Для расплавленных стекол уравнение (2) в литературе обычно приводится как лучшее для выражения зависимости удельной электропроводности от температуры [6]. Однако, для небольшого интервала температур от 1000 до 1450°C оба уравнения показывают почти одинаковое совпадение расчетных данных с экспериментальными. Формула (2) выведена теоретически, без анализа экспериментальных

данных, а физический смысл постоянных b и c остается невыясненным [6, 7]. В этом отношении формула (1) более предпочтительна, так как развиваемые в настоящее время многие теории электропроводности стекол дают определенное физическое истолкование постоянным A и B в этом уравнении [8, 9]. Имеющийся экспериментальный материал дает возможность говорить об уменьшении постоянной B в уравнении (1) с увеличением содержания щелочи в стекле. Однако, наличия четкой связи между составом стекла и значением постоянной A не обнаруживается. Так например, в двухкомпонентных натрий-силикатных стеклах не обнаруживается никакой связи между значением постоянной A и содержанием окиси натрия. В литий-боратных стеклах A увеличивается с увеличением содержания окиси лития, а в калий-боратных и натрий-боратных стеклах остается почти постоянной. При этом для натрий-силикатных стекол значение A колеблется от 0,80 до 1,30, а для щелочно-боратных стекол A имеет несколько повышенное значение — 2,0—2,8. В таблицах 5 и 6 приведены значения постоянных A и B в уравнении (1) для исследованных стекол. Эти данные показывают, что зависимость постоянных A и B от состава для исследованных стекол носит сложный характер и нет простой закономерности*.

Таблица 5

Значения постоянных A и B уравнения (1) для кадмиевых стекол

| Стекла | A | B |
|--------|-------|------|
| К-1 | 1,22 | 1795 |
| К-2 | 1,21 | 1880 |
| К-3 | 1,052 | 2104 |
| К-5 | 1,08 | 1677 |
| К-7 | 0,94 | 2030 |
| К-10 | 1,00 | 2270 |
| К-11 | 0,85 | 2162 |

Таблица 6

Значения постоянных A и B уравнения (1) для цинковых стекол

| Стекла | A | B |
|--------|-------|------|
| Zn-1a | 1,43 | 2250 |
| Zn-4a | 1,30 | 1975 |
| Zn-7a | 1,22 | 1878 |
| Zn-1 | 1,27 | 2150 |
| Zn-4 | 1,057 | 1900 |
| Zn-7 | 1,22 | 2140 |
| Zn-2 | 1,10 | 2178 |
| Zn-5 | 1,22 | 2390 |
| Zn-8 | 0,78 | 1855 |
| Zn-12 | 0,88 | 2215 |
| Zn-13 | 0,80 | 2172 |

Однако, причиной такого незакономерного изменения значений A не может быть малая точность при определении A и B вследствие невысокой точности измерений удельной электропроводности расплавленных стекол в сравнительно коротком интервале температур.

* При пользовании значениями A и B , приведенными в таблицах 5 и 6, следует учесть, что для стекол, сравнительно бедных щелочами (стекла К-10, К-11, Zn-12 и Zn-13), нижней температурной границей применимости формулы (1) является температура 1100°C.

По-видимому, это можно объяснить сложностью зависимости постоянных от энергетических величин, характеризующих процесс активации при движении электропроводящего иона.

С помощью формулы, выведенной Бокрисом, Китченером, Игнаровичем и Томлинсоном на базе теории переходного состояния [9] было показано, что повышенные значения A для щелочноборатных стекол обусловлены положительным значением энтропии активации электропроводности, в то время как энтропия активации для силикатных расплавов отрицательна [8]. Это уравнение имеет следующий вид

$$\Lambda = 3,62 \times 10^{19} z d^3 \exp\left(\frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^{\ddagger}}{RT}\right), \quad (3)$$

где Λ — эквивалентная электропроводность, z — валентность электропроводящего иона, d — половина ширины потенциального барьера, ΔZ — свободная энергия активации, рассчитывается по известному уравнению $\Delta Z^{\ddagger} = \Delta H^{\ddagger} - T\Delta S^{\ddagger}$. В таблице 7 приведены значения некото

Таблица

| Стекла | Уд. электр. проводность $10^{-1} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ | Уд. вес $g/\text{см}^3$ | Концентр. ионов Na^+ $\times 100 \text{ г-ион Na}/\text{см}^3$ | Эквивалент. электропр. $10^{-1} \cdot \text{см}^2$ | P_3 | $\Psi_{\text{ф}}$ кдж/моль | ΔH^{\ddagger} кдж/моль | ΔZ^{\ddagger} кдж/моль | ΔS^{\ddagger} дж/моль $^{\circ}\text{C}$ |
|----------------------------------|--|-------------------------|---|--|-------|----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--|
| Кадмиевые стекла (1300°C) | | | | | | | | | |
| К-1 | 1,25 | 2,51 | 2,46 | 50,8 | 2,83 | 68,7 | 34,35 | 67,4 | -21,01 |
| К-2 | 1,11 | 2,46 | 1,967 | 56,5 | 2,92 | 72,1 | 36,05 | 66,0 | -19,70 |
| К-3 | 0,526 | 2,48 | 1,60 | 32,9 | 2,85 | 80,7 | 40,35 | 73,2 | -20,88 |
| К-5 | 1,11 | 2,30 | 2,225 | 49,85 | 2,63 | 64,1 | 32,05 | 71,0 | -24,75 |
| К-6 | 0,77 | 2,32 | 1,87 | 41,15 | 2,90 | 78,6 | 39,30 | 70,2 | -19,66 |
| К-7 | 0,435 | 2,34 | 1,51 | 28,8 | 2,73 | 77,9 | 38,95 | 74,0 | -22,30 |
| К-10 | 0,357 | 2,35 | 1,288 | 27,7 | 2,89 | 86,8 | 43,40 | 75,0 | -20,40 |
| К-11 | 0,308 | 2,28 | 1,25 | 24,65 | 2,75 | 89,8 | 41,40 | 77,0 | -22,63 |
| Цинковые стекла (1200°C) | | | | | | | | | |
| Zn-1a | 1,0 | 2,47 | 2,35 | 42,55 | 3,06 | 86,90 | 43,10 | 65,40 | -15,13 |
| Zn-4a | 1,0 | 2,42 | 2,30 | 43,50 | 2,94 | 75,60 | 37,75 | 65,10 | -18,50 |
| Zn-7a | 0,91 | 2,30 | 2,19 | 41,55 | 2,88 | 70,19 | 35,70 | 65,60 | -20,30 |
| Zn-1 | 0,715 | 2,50 | 1,975 | 36,25 | 2,98 | 82,40 | 41,20 | 64,40 | -17,77 |
| Zn-4 | 0,667 | 2,43 | 1,920 | 34,50 | 2,78 | 72,70 | 36,80 | 67,90 | -21,40 |
| Zn-7 | 0,588 | 2,34 | 1,85 | 31,80 | 2,95 | 82,00 | 41,00 | 69,00 | -19,04 |
| Zn-2 | 0,416 | 2,51 | 1,58 | 26,30 | 2,90 | 83,4 | 41,70 | 71,40 | -20,10 |
| Zn-5 | 0,385 | 2,42 | 1,52 | 25,30 | 3,04 | 91,60 | 45,70 | 71,80 | -17,65 |
| Zn-8 | 0,345 | 2,31 | 1,452 | 23,75 | 2,62 | 71,00 | 36,00 | 72,60 | -25,30 |
| Zn-12 | 0,238 | 2,40 | 1,315 | 18,10 | 2,76 | 84,90 | 42,59 | 76,80 | -22,70 |
| Zn-13 | 0,213 | 2,27 | 1,244 | 17,14 | 2,71 | 83,20 | 41,65 | 71,00 | -20,00 |

рых величин из вышеприведенных уравнений для кадмиевых и цинковых стекол. Данные по плотности при температурах 1200 и 1300° взяты ориентировочно, так как измерения плотности этих стекол в расплавленном состоянии с помощью подвешивания платинового шарика не дали хорошо воспроизводимых результатов. Из приведенных данных видно, что во всех случаях ΔS^+ имеет отрицательное значение, что характерно для силикатных расплавов, а ΔZ^+ колеблется в пределах 64000—77000 дж/моль. Наблюдается некоторое повышение ΔZ^+ с понижением концентрации натрия в стекле. Кроме того, в таблице 7 приведены значения P_3 — фактора подвижности и энергетическая величина $\Psi_{\phi} = 2\Delta H$ (по Мюллеру, [10]). Как и в случае других силикатных стекол, для расплавленного состояния P_3 имеет небольшую величину, колеблющуюся от 2,6 до 3,0, что является следствием отрицательного значения энтропий.

Для оценки влияния окислов кадмия и цинка на электропроводность на рисунке 3 приведена изотерма удельного сопротивления этих стекол в зависимости от концентрации иона натрия. На рисунке 3 приведены также данные для натрий-силикатного стекла. Как видно из этого рисунка, все данные составляют одну общую кривую, показывающую, что рассматриваемые двухвалентные окислы оказывают

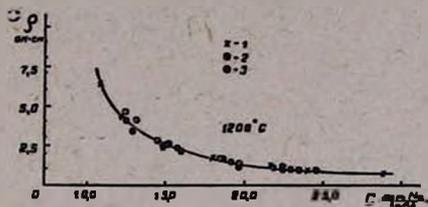


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления от концентрации иона натрия в натрий-силикатных—1, цинковых—2 и кадмиевых—3 стеклах.

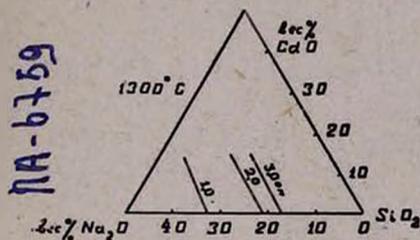


Рис. 4. Изотермы составов равных сопротивлений для кадмиевых стекол в исследованной части системы.

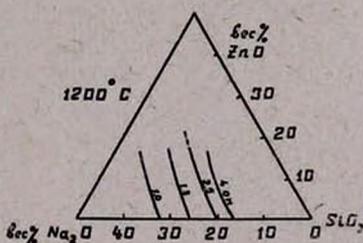


Рис. 5. Изотермы составов равных сопротивлений для цинковых стекол в исследованной части системы.

незначительное влияние на проводимость. Сказанное особенно хорошо оправдывается при больших концентрациях натрия. В случае же сравнительно небольших концентраций натрия разброс экспериментальных точек превышает ошибку опыта (не считая ошибок, вносимых определенном плотности).

На рисунках 4 и 5 приведены изотермы составов равных сопротивлений для исследованной части системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ и

$\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$. Как видно из рисунков, эти изотермы идут почти параллельно стороне $\text{RO}-\text{SiO}_2$, т. е. определяются содержанием окиси натрия.

Ереванский научно-исследовательский институт химии
Министерства химической промышленности СССР

Поступило 25 II 1965

ԿԱԴՄԻՈՒՍԻ ԵՎ ՑԻՆԿԻ ՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ԱՋԴԵՑՈՒՅՑՈՒՆԸ ՀԱԼԱԾ ՆԱՏՐԻՈՒՄ-ՍԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐՈՂԱԿՈՆԴԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Կ. Ա. ԿՈՍՏՅԱՆԿԻ և Է. Մ. ԱՎԵՏԻՍԻԱՆԻ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հողվածում բերված են 8 նատրիում-կադմիում-սիլիկատային և 11 նատրիում-ցինկ-սիլիկատային ապակիների էլեկտրահաղորդականության ուսումնասիրության արդյունքները 1000—1400° ինտերվալում: Ապակիների բաղադրությունները բերված են 1 և 2, իսկ էքսպերիմենտալ տվյալները՝ 3 և 4 աղյուսակներում: Ցույց է տրված, որ ստացված տվյալները բավարարում են (1) և (2) հավասարումներին: Ստացված տվյալների անալիզն, ըստ Բոկրիսի, Կիտչենների, Իգնատովիչի և Թոմլինսոնի (3) բանաձևի, ցույց է տալիս (7 և 8 աղյուսակներ), որ ակտիվացման էնտրոպիայի փոփոխությունը՝ ΔS^\ddagger , ինչպես մյուս սիլիկատային ապակիների դեպքում, բացասական է, իսկ ակտիվացման ազատ էներգիան՝ ΔZ^\ddagger -ը տատանվում է 15—18 կկալ/մոլ-ի սահմաններում:

Հետազոտված ապակիների տեսակարար դիմադրությունների իզոթերմները (նկ. 1 և 2) ընթանում են արցիսների առանցքին զուգահեռ, այսինքն, ապակու էլեկտրահաղորդականությունը որոշվում է նրանում եղած նատրիումի օքսիդի պարունակությամբ: Ավելի ճիշտ է արտահայտել ապակու էլեկտրահաղորդականության կախումը նրանում եղած նատրիումի իոնի կոնցենտրացիայով, որի ժամանակ, ինչպես երևում է 3 նկարից, երկարժեք իոնի ներկայությունը գործնականորեն ոչ մի ազդեցություն չի թողնում ապակու էլեկտրահաղորդականության վրա:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Stanworth, J. Soc. Glass. Tech., 32, 146, 154 (1948).
2. G. Gehlhof, M. Thomas, Z. tech. Phys., 6, 544 (1925); M. Fulda, Sprechsaal, 62, 769, 789, 810, 831, 853 (1928).
3. О. В. Мазурин, Электрические свойства стекла. Труды ЛТИ им. Ленсовета, вып. 62, Ленинград, 1962.
4. К. А. Костянян, О. К. Геокчян, Стекло и керамика, 1964, № 4, стр. 5; К. А. Костянян, О. К. Геокчян, К. С. Саакян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 357 (1964).

5. *К. С. Евстропьев*, Сб. Физико-химические свойства тройной системы. АН СССР. Москва—Ленинград. 1949. 83.
6. *D. A. Stuart, O. L. Anderson*, J. Amer. Ceram. Soc., 36, 27 (1953).
7. *F. B. Hodgdon, D. A. Stuart*, J. Appl. Phys., 21, 1160 (1950).
8. *К. А. Костянян*, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 3 (1963).
9. *J. O. M. Bockris, J. A. Klitchener, S. Ignatowicz, J. M. Tomlinson*, Trans. Faraday Soc., 48, 75 (1952).
10. *Р. Л. Мюллер*, Сб. Стеклообразное состояние. Труды III Всесоюзного совещания по стеклообразному состоянию. АН СССР, Москва—Ленинград. 1960, 245.

О закономерностях эмульсионной полимеризации

Л. Г. Мелконян

Предложена новая модель эмульсионной системы полимеризации, согласно которой: а) генерация радикалов, активация мономера, рост и обрыв цепей протекают в слое эмульгатора, на разделе фаз; б) по топомхимическим и кинетическим особенностям эмульсионные системы полимеризации с маслорастворимыми и водорастворимыми инициаторами идентичны; единственная разница в том, что маслорастворимые инициаторы мигрируют в зону реакции совместно с мономером в строго определенном соотношении, а водорастворимые — независимо от мономера; в) в адсорбционном слое эмульгатора (включая и мицеллы) молекулы мономера определенным образом ориентированы и поляризованы, поэтому активация мономера и рост цепи осуществляются коллективным актом; г) все вторичные реакции (разветвление, сшивание, реакция регулятора с мономером и другие) в основном протекают внутри полимерно-мономерных частиц.

На основании выбранной модели выведены уравнения зависимости скорости и степени полимеризации от концентраций инициатора и эмульгатора, скорости миграции мономера из капель и из полимерно-мономерной частицы в зону реакции.

В широком интервале концентраций инициатора и эмульгатора во всех этапах эмульсионной полимеризации выведенные уравнения хорошо согласуются с опытом.

Топохимические и кинетические особенности эмульсионной полимеризации изучались многими исследователями.

Ранние исследователи [1] считали, что иницирование полимеризации происходит на поверхности раздела вода—мономер, и цепь растет внутри мономерной фазы. Другая ранняя теория, развитая Фикенчером [2], полагает местом реакции водную фазу. Хенгстенберг [3], по-видимому, первый экспериментально установил значение мономера, растворенного в мицеллах эмульгатора. В дальнейшем было показано, что объем образующихся полимерных частиц значительно меньше объема капель эмульсии [4—7] и что скорость полимеризации не зависит от степени дисперсности эмульсии [8—10]. На основании ряда исследований [8—15] была развита теория, согласно которой процесс полимеризации протекает в мицеллах эмульгатора и, по мере образования полимерно-мономерных частиц, — в объеме этих частиц. Предполагается, что единственными центрами реакции при эмульсионной полимеризации являются [11—15] набухшие мономером мицеллы, а после их исчезновения — частицы полимера, находящиеся в коллоидной дисперсии в среде, содержащей растворимый инициатор. Мономер и содержащиеся в нем примеси диффундируют через воду из мономерной фазы к реагирующим центрам. Число растущих радикалов может увеличиваться, пока в системе еще находятся мицеллы. Количественные закономерности вышеуказанной точки зрения, согласно которой скорость полимеризации определяется числом полимерных частиц, были развиты Смитом и Эвартом [16]. Однако, эта теория относится к процессам, происходящим после перехода эмульгатора в адсорбционные слои полимерных частиц и не может быть распространена на весь процесс эмульсионной полимеризации. Кроме того, теория Смита—Эварта не учитывает химической и фи-

зической роли адсорбционного слоя в процессах генерации радикалов, инициирования мономера, роста и обрыва цепи.

Согласно теории, выдвинутой Медведевым с сотрудниками [17—22], на любом этапе эмульсионной полимеризации все элементарные акты (активация мономера, рост и обрыв цепей) происходят вблизи молекул эмульгатора, находящихся в виде мицелл или адсорбционных защитных слоев на полимерных частицах, в узкой зоне адсорбционного слоя. Ширина этой зоны регулируется условиями диффузии и в течение всего процесса сохраняется постоянной. Объем этой зоны (эффективный объем, в котором протекает полимеризация) пропорционален поверхности адсорбционных слоев, т.е. общему количеству эмульгатора в системе. Предполагается [17—19], что постоянное количество эмульгатора в реакционной системе обуславливает постоянство суммарной поверхности полимерных частиц, следовательно, и постоянство скорости полимеризации во времени. Действительно, было обнаружено [23—24], что увеличение суммарной поверхности полимерных частиц приводит к коалесценции. Однако, необходимо учесть и то, что примерно при 50% насыщении поверхности эмульгатором полимерная частица сохраняет устойчивость [25—28]. Предполагается [17], что в эмульсионной системе мицеллы не образуют самостоятельной фазы, они обладают свойством молекулярных роев и при столкновениях обмениваются между собою и адсорбционными слоями эмульгатора на поверхности полимерных частиц своими составными компонентами. Однако, имеются все основания полагать, что мицеллы являются самостоятельными кинетическими единицами, обладают определенной пластинчатой формой с микрофазной поверхностью. По-видимому, общая поверхность, создаваемая молекулами эмульгатора на разделе фаз, мало зависит от „мицеллярного“ или адсорбированного состояния молекул. Адсорбированное на полимерной частице состояние молекул эмульгатора отличается от „мицеллярного“ энергетической выгодностью и поэтому, с появлением в системе полимерных частиц, молекулы эмульгатора из мицеллярного состояния переходят (с выигрышем энергии адсорбции) на поверхность частиц.

Согласно теории Медведева, для эмульсионной полимеризации типичными являются следующие случаи: 1. Инициатор преимущественно растворим в водной фазе; тут следует различать две возможности: а) первичные радикалы образуются в водной фазе и часть из них рекомбинируется, а часть захватывается адсорбционным слоем; б) инициатор, находящийся в водной фазе адсорбируется в поверхностных слоях эмульгатора. Первичные радикалы образуются в зоне адсорбционных слоев. 2. Инициатор преимущественно растворим в углеводородной фазе. В случае, когда гибель радикалов R_{W} в водной фазе преобладает над захватом их адсорбционными слоями, для общей скорости полимеризации получается [17]:

$$W_{\text{общ}} = K [I]^{1/2} (M) [S], \quad (1)$$

где $[I]$ — концентрация инициатора в водной фазе, $[S]$ — концентрация эмульгатора в той же фазе, (M) — концентрация мономера в адсорбционном слое. Если же преобладающая часть радикалов водной фазы R_{W} захватывается адсорбционными слоями, то

$$W_{\text{общ}} = K [I]^{1/2} (M) [S]^{1/2}. \quad (2)$$

Для случая 1б получено:

$$W_{\text{общ}} = K [I]^{1/2} (M) [S]. \quad (3)$$

При больших (относительно эмульгатора) концентрациях инициатора скорость процесса не зависит от концентрации инициатора

$$W_{\text{общ}} = K_p \frac{2K_1}{K_2} (M^2) [S]. \quad (4)$$

Уравнения (2) и (3) хорошо согласуются с опытом при относительно малых концентрациях инициатора и эмульгатора. При больших концентрациях инициатора

(или эмульгатора) наблюдается значительное отклонение скорости относительно вычисленной. В ряде работ [17, 33, 34] авторы объясняют это гибелью растущих цепей в результате взаимодействия с первичными радикалами, что, на наш взгляд, мало убедительно. Несоответствие теории с опытом можно объяснить тем, что при больших концентрациях инициатора адсорбционный слой насытится последним, и дальнейшее увеличение концентрации его не может привести к увеличению концентрации инициатора в адсорбционном слое (в зоне реакции), следовательно, и к увеличению скорости полимеризации. При больших концентрациях эмульгатора водная фаза лишится инициатора, и дальнейшее увеличение ее не может привести к образованию новой активной поверхности, следовательно, и к увеличению скорости полимеризации. И действительно, при эмульсионной полимеризации стирола [29—31] как водорастворимыми, так и маслорастворимыми инициаторами, в области малых концентраций скорость полимеризации V меняется с концентрацией эмульгатора $[S]$ либо по закону $V = K [S]^{1/2}$ для водорастворимого инициатора, либо по линейному для углеводородорастворимого, а с концентрацией инициатора $[I]$ — по закону $V = K [I]^{1/2}$. Дальнейшее повышение концентрации инициатора (или эмульгатора) практически перестает влиять на скорость процесса.

Специфическое действие эмульгаторов на полимеризационный процесс остается тем же и в случаях изопрена [32] и метилметакрилата [33, 34], стабилизированных различными неионогенными эмульгаторами, а также в опытах по иницированию полимеризации другими маслорастворимыми инициаторами [35—40].

На примере полимеризации стирола установлен [41—42] весьма любопытный факт, что соотношение количеств стирольной и водной фаз не оказывает никакого влияния на скорость полимеризации, число частиц полимера, концентрацию мономера в латексных частицах и среднюю степень полимеризации.

Истолковывая эмульсионную полимеризацию как статистический процесс, Бродиян считает [43—44], что в зависимости от размера частиц полимеризация может протекать как на поверхности, так и в объеме их.

В существующих теориях эмульсионной полимеризации не учтен весьма существенный фактор — наличие огромной поверхности раздела фаз, отношение величины которой к объему системы (или полимерных частиц) порядка 10^8 см^{-1} (рассчитано по данным Харкинса [12, 15]). Если считать, что поверхностная концентрация инициатора даже в 10^5 раз меньше объемной, то все же более 80% введенного в систему водорастворимого инициатора окажется в адсорбционном слое. Если учесть и то, что в адсорбционном слое энергия активации значительно меньше [17], чем в водной или мономерной фазах, то уверенно можно сказать, что генерация радикалов происходит в адсорбционном слое. Можно полагать, что кинетической характеристикой эмульсионной полимеризации является зависимость скорости полимеризации от концентраций инициатора и мономера, отнесенных к суммарной поверхности эмульгатора в единице объема водной фазы. Поэтому, как впервые установил С. С. Медведев, при выборе модели эмульсионной системы полимеризации поверхность, создаваемая молекулами эмульгатора на разделах фаз, должна быть осью этой модели.

Выбор модели эмульсионной системы полимеризации

Критическое рассмотрение существующего материала по эмульсионной полимеризации показывает, что особенности топохимии, ки-

кинетики и механизма этой полимеризационной системы окончательно не выяснены. На наш взгляд, это связано с тем, что описанные в литературе модели эмульсионной системы полимеризации отражают не все особенности основных этапов этой системы.

В настоящей работе мы попытались выбрать подходящую модель для эмульсионной системы полимеризации и на основании выбранной модели выявить некоторые закономерности кинетики и механизма эмульсионной полимеризации. Анализ литературного материала и данных исследований (по эмульсионной полимеризации хлоропрена), проведенных в нашей лаборатории, привели нас к выбору следующей модели эмульсионной системы:

1. На всех этапах эмульсионной полимеризации генерация радикалов, активация мономера, рост и обрыв цепей протекают в слое эмульгатора, находящегося в виде мицелл или адсорбционных слоев на полимерных частицах и на каплях мономера. Ввиду того, что суммарная поверхность капель мономера составляет весьма малую долю суммарной поверхности мицелл или полимерных частиц, то величина ее практически не влияет на скорость полимеризации.

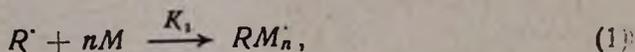
2. В топахимическом отношении эмульсионные системы полимеризации с водорастворимыми и маслорастворимыми инициаторами не отличаются друг от друга. Их отличие заключается в том, что водорастворимый инициатор мигрирует в зону реакции независимо от мономера, а маслорастворимый инициатор мигрирует в зону реакции совместно с мономером в строго определенном соотношении.

3. В начальных стадиях процесса полимеризации поверхность раздела фаз насыщена молекулами эмульгатора. После же исчезновения мицелл рост полимерных частиц продолжается и происходит увеличение суммарной поверхности раздела фаз системы. Однако, по ходу полимеризации суммарная поверхность, занимаемая молекулами эмульгатора, практически остается неизменной. Скорость полимеризации зависит от величины именно этой поверхности $S_a = (a_0 - a_1) N_0 S_0 / MV = K_s C_s$, где a_0 — количество эмульгатора в объеме водной фазы V ; M — молекулярный вес эмульгатора; a_1 — молекулярно-растворенное количество эмульгатора; N_0 — число Авогадро, S_0 — поверхность, занимаемая одной молекулой эмульгатора на разделе фаз, $K_s = N_0 S_0 / M$ — поверхность, занимаемая 1 г эмульгатора, а $C_s = (a_0 - a_1) / V$ — мицеллярная концентрация эмульгатора (г/100 мл водной фазы).

4. До момента исчезновения капель активация мономера, рост и обрыв цепей протекают в условиях постоянной двусторонней (из капель и частиц) миграции мономера и других компонентов в зону реакции. На этом этапе процесса скорость миграции мономера из капель значительно больше скорости полимеризации. После исчезновения мономерной фазы полимеризация продолжается также в адсорбционном слое пропорционально величине активной поверхности S_a и скорости миграции мономера из объема частиц в зону реакции.

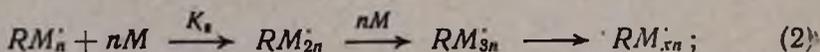
5. Миграция мономера из капель в зону реакции, в основном, происходит в моменты наиболее близкого расстояния частиц от капель, как бы минуя водную фазу. Поэтому, она должна сильно зависеть от числа и размера (подвижности) мицелл (в начале процесса) и частиц полимера (на последующих стадиях процесса). При этом возможны как коллективные, так и одиночные переходы молекул мономера в зону реакции.

6. В мицеллах эмульгатора и в адсорбционном слое молекулы мономера определенным образом ориентированы—поляризованы, и поэтому активация мономера осуществляется коллективным актом, т. е. радикал R^{\cdot} инициирует процесс по реакции:

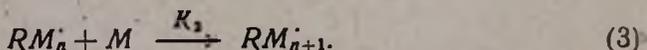


где M — молекула мономера, n — среднее число молекул мономера в одной мицелле. По всей вероятности, n зависит от природы применяемого эмульгатора (полярности его молекулы) и от температуры.

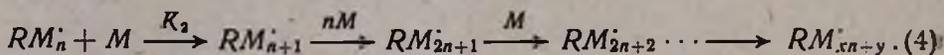
За актом активации следует рост цепи: а) за счет встреч образовавшихся активных цепей с мицеллами и каплями мономера:



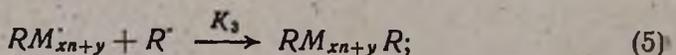
б) за счет встреч одиночных молекул мономера (мигрирующих из капель или водной фазы) с активными цепями:



7. По ходу процесса (от начала полимеризации до исчезновения мономерной фазы) рост цепи осуществляется одновременно как коллективными, так и одиночными актами, по закону статистики.



Активные точки на поверхности раздела фаз действуют поочередно, меняясь местами, а миграция мономера как в действующие точки, так и недействующие (где рост цепи временно приостановлен) протекает с одинаковой скоростью. Следовательно, когда в действующей точке протекает реакция (4), то во временно недействующей точке идет накопление молекул мономера и их ориентация. С поступлением (подходом) радикалов в недействующей точке начинается активация по реакции (1), а в действующей — обрыв по схеме:



здесь x и y должны быть одного порядка.

При окислительно-восстановительных системах (например, персульфат калия + меркаптан), где регулятор является одновременно и инициатором [45] и передатчиком, скорость полимеризации должна

быть значительно больше, чем при одном инициаторе. При этом, увеличение скорости полимеризации может иметь определенный предел (в идеальном случае примерно в 2 раза). Это объясняется тем, что при наличии регулятора число действующих точек на поверхности раздела фаз увеличится, т. к. с подходом регулятора к активной точке происходит только передача цепи.

В случае применения только инициатора, когда регулирование протекает по реакции (5), из максимально возможных реакционно-способных точек, в каждый дифференциальный момент, действовать будет только их половина.

8. Все вторичные реакции (разветвление, сшивание, реакции регулятора с непрореагировавшим мономером и молекулами уже сформировавшегося полимера и другие) в основном протекают внутри полимерно-мономерных частиц.

О кинетике эмульсионной полимеризации

Из вышеизложенных положений следует, что скорость эмульсионной полимеризации V пропорциональна: а) величине активной поверхности раздела фаз — $S_a = K_s C_s$, б) концентрации инициатора в адсорбционном слое, т. е. в зоне реакции — C_a и в) концентрации мономера в адсорбционном слое — C_m

$$V = K_p S_a C_a C_m = K_p K_s C_s C_a C_m. \quad (1)$$

Необходимо учесть, что зависимость C_a от концентрации инициатора в водной (или мономерной) фазе C_n должна иметь предел насыщения, т. е. выше некоторого предельного значения $C_n = C_{пр}$ адсорбционный слой насытится инициатором, и дальнейшее увеличение C_n не может привести к росту C_a . Таким образом, концентрация инициатора в адсорбционном слое C_a , отнесенная к единице объема водной фазы, выразится экспоненциальным уравнением:

$$C_a = C_m \frac{C_s C_n}{C_{пр}} \cdot e^{-\frac{C_n}{C_{пр}}}. \quad (2)$$

Величина C_m , по всей вероятности, должна зависеть от природы эмульгатора и состояния поверхностного слоя. Однако, для данной системы C_m останется величиной постоянной.

Подставляя значение C_a из (2) в уравнение (1), получим:

$$V = K_p K_s C_m C_s^2 \frac{C_n}{C_{пр}} \cdot e^{-\frac{C_n}{C_{пр}}} C_m. \quad (3)$$

Поверхностная концентрация мономера в адсорбционном слое (в зоне реакции) C_m , в произвольный момент времени протекания процесса, определится суммой скоростей миграции мономера из капель (V_1) и объема полимерно-мономерной частицы (V_2) в зону реакции и скоростью полимеризации:

$$C_m = K_m \frac{V_1 + V_2}{V} \quad (4)$$

Подставляя значение C_m в уравнение (3), получим:

$$V = \left[K_p K_s C_m K_m (V_1 + V_2) C_s^2 \frac{C_{II}}{C_{IIp}} \cdot e^{-\frac{C_{II}}{C_{IIp}}} \right]^{1/2} \quad (5)$$

Нетрудно доказать, что до момента исчезновения мономерной фазы $V_1 \gg V_2$ и, кроме того, $(V_1 + V_2)$ практически останется неизменной. Тогда уравнение (5) примет вид:

$$V = K C_s \left(\frac{C_{II}}{C_{IIp}} \cdot e^{-\frac{C_{II}}{C_{IIp}}} \right)^{1/2}, \quad (6)$$

где $K = [K_p K_s C_m K_m (V_1 + V_2)]^{1/2}$ — постоянная для данной эмульсионной системы величина, а $C_{IIp} = K_{IIp} \cdot C_s$.

Из уравнения (6) следует, что с увеличением концентрации инициатора или эмульгатора скорость полимеризации увеличивается, стремясь к своему предельному значению (при $C_{II} = C_{IIp}$), которое практически не зависит от концентрации инициатора, а зависит от концентрации эмульгатора, т. е. при $C_{II} \geq C_{IIp}$:

$$V = K e^{-1/2} C_s. \quad (7)$$

Однако, необходимо учесть, что линейная зависимость скорости полимеризации от концентрации эмульгатора может выполняться до определенного значения C_s , выше которой V монотонно уменьшаясь, достигнет постоянной, не зависящей от C_s величины. Это можно объяснить тем, что с увеличением C_s водная фаза постепенно обедняется инициатором и при определенном значении C_s практически лишится инициатора. Поэтому, дальнейшее увеличение C_s не может привести к увеличению количества инициатора в адсорбционном слое (отнесенном к единице объема водной фазы), ввиду чего скорость полимеризации станет постоянной.

В случаях, когда по ходу полимеризации соблюдается условие $C_{II} > C_{IIp}$, с ростом C_s , прежде чем лишиться инициатора, водная фаза „насытится мицеллами“, и дальнейшее увеличение C_s приведет к структурированию мицелл. При этом пластинчатые мицеллы определенным образом (полярными поверхностями) ориентируясь друг относительно друга, будут образовывать парные (возможно и тройные) группировки. Вследствие этого, введенное в систему новое количество эмульгатора не приведет к увеличению реакционноспособной (открытой) поверхности раздела фаз, следовательно, и скорости полимеризации. Таким образом, выше определенной концентрации эмульгатора, которую можно назвать „критической концентрацией структурирования мицелл“ — ККСМ, скорость полимеризации не будет зависеть от концентрации эмульгатора, несмотря на наличие свободного инициатора в водной (или мономерной) фазе.

Из вышеизложенного следует, что для водорастворимых инициаторов при $C_{II} \geq C_{пр}$ на кривой $V - C_{II}$, переход от почти линейного участка роста V к постоянному значению произойдет постепенно, плавно, а при $C_{II} \gg C_{пр}$ строго линейный участок кривой в точке, соответствующей ККСМ, резко перейдет на постоянное значение V . В случае применения маслорастворимых инициаторов, независимо от их концентрации, переход будет резким (рис. 2). Особенности поведения маслорастворимых инициаторов будут рассмотрены ниже.

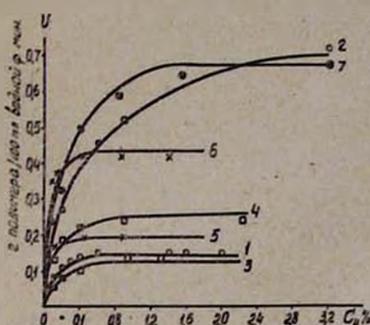


Рис. 1. Кривые зависимости скорости полимеризации стирола V от концентрации инициатора C_{II} (динитрил азонизомасляной кислоты — ДИНИИЗ и $K_2S_2O_8$), рассчитанные по уравнениям (6) и (10). Для кривых: 1 и 2 — $K = 0,231$, $K_{пр} = 0,7$, $C_э = 1$ и 5 г/100 мл в. ф.; 3 и 4 — $K = 0,18$, $LL_{II} = 1,4$, $C_э = 1$ и 2 г/100 мл в. ф.; 5 и 6 — $K = 0,41$, $LL_{II} = 0,6$, $C_э = 1$ и $2,3$ г/100 мл в. ф. Экспериментальные точки заимствованы: \circ , \oplus из [29], эмульгатор мерзолят калия — МК; \square — [33] — плюроник F-68; X — ОС-20 [34].

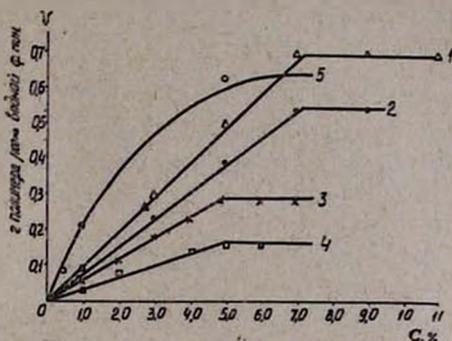


Рис. 2. Кривые зависимости скорости полимеризации стирола V от концентрации эмульгатора $C_э$, рассчитанные по уравнениям (6) и (10). Для кривых: 1 и 2 — $K = 0,18$, $LL_{II} = 1,6$ эмульгатор МК, ККСМ = 7% от в. ф., инициатор ДИНИИЗ, $C_{II} = 0,35$ и $0,2\%$ от мономерной фазы; 3 и 4 — $K = 0,115$, $LL_{II} = 2,5$ эмульгатор лаурат натрия ККСМ = 5% от в. ф., инициатор ДИНИИЗ — $C_{II} = 0,3$ и $0,1\%$ от м. ф.; 5 — $K = 0,5$, $K_{пр} = 1,25$, инициатор $K_2S_2O_8$, $C_{II} = 0,3\%$ от в. ф. эмульгатор лаурат натрия. Экспериментальные точки заимствованы из [30].

На рисунках 1 и 2 приведены рассчитанные по уравнению (6) и экспериментальные данные зависимости V от C_{II} и $C_э$. Согласие теории с экспериментом хорошее.

О кинетике эмульсионной полимеризации при применении маслорастворимых инициаторов

В отличие от водорастворимых, маслорастворимые инициаторы мигрируют в зону реакции совместно с мономером в строго определенном соотношении, которое определяется концентрацией инициатора в мономерной фазе. Следовательно, концентрация маслорастворимого инициатора в адсорбционном слое (C_a) определится не только его концентрацией в мономерной фазе (C_{II}), но и растворимостью мономера в адсорбционном слое. Можно полагать, что коэффициент

распределения маслорастворимого инициатора между мономерной фазой и адсорбционным слоем, содержащим тот же мономер, близок к единице, и поэтому миграция инициатора и мономера в зону реакции протекает подобно перегонке бинарной-азеотропной смеси. Если это так, то для маслорастворимых инициаторов $C_{пр}$ определится произведением растворимостей инициатора в мономерной фазе L_{II} и мономера в адсорбционном слое L . Из сказанного следует, что концентрация маслорастворимого инициатора в адсорбционном слое (C_a) определится:

$$C_a = K_a LC_s C_{II} \cdot e^{-\frac{C_{II}}{LL_{II}}} \quad (8)$$

Таким образом, пользуясь уравнениями (1), (4) и (8), скорость полимеризации (при маслорастворимом инициаторе) можно выразить:

$$V = [K_p K_t K_m K_s (V_1 + V_2)]^{1/2} L^{1/2} C_s \left(C_{II} e^{-\frac{C_{II}}{LL_{II}}} \right)^{1/2}, \quad (9)$$

$$V = KL^{1/2} C_s C_{II}^{1/2} \cdot e^{-\frac{C_{II}}{2LL_{II}}} \quad (10)$$

Из уравнения (10) следует, что при постоянстве C_{II} скорость полимеризации является линейной функцией от концентрации эмульгатора, а при постоянстве C_s зависимость скорости полимеризации от C_{II} является экспоненциальной функцией, в предэкспоненциальный множитель которой входит также концентрация инициатора в степени 0,5. При $C_{II} = LL_{II}$ скорость полимеризации доходит до своего предельного значения:

$$V = KLL_{II}^{1/2} \cdot C_s / e^{1/2}. \quad (11)$$

Таким образом, предельное значение скорости полимеризации прямо пропорционально растворимости мономера в адсорбционном слое, концентрации эмульгатора в водной фазе и растворимости инициатора в мономерной фазе в степени 0,5.

Ввиду того, что отношение скоростей миграции инициатора и мономера в адсорбционный слой не зависит от концентрации эмульгатора, то в системах с маслорастворимыми инициаторами увеличение C_s приведет к увеличению только скорости полимеризации, не влияя на величину степени полимеризации (рис. 2 и 3).

О степени полимеризации

Средняя степень полимеризации \bar{P} в эмульсионной системе, как и в любой другой полимеризационной системе, определится отношением скоростей полимеризации V и обрыва цепей $V_{обр.}$. Для водорастворимых инициаторов V определится уравнением (6), а

$$V_{обр.} = K_{обр.} \cdot C_a. \quad (12)$$

Подставляя значение C_n из уравнения (2) в (12), получим:

$$V_{\text{обр.}} = K_{\text{обр.}} \cdot C_m \frac{C_s C_{\text{II}}}{C_{\text{II}}} \cdot e^{-\frac{C_{\text{II}}}{C_{\text{II}}}} \quad (13)$$

Таким образом, для эмульсионных систем с водорастворимыми инициаторами \bar{P} выразится:

$$\bar{P} = \frac{K}{K_{\text{обр.}} C_m} \left(\frac{C_{\text{II}}}{C_{\text{II}}} e^{-\frac{C_{\text{II}}}{C_{\text{II}}}} \right)^{-1/2}, \quad (14)$$

т.к. $K/K_{\text{обр.}} C_m = K_p$ — постоянная для данной системы величина, то получим:

$$\bar{P} = K_p \left(\frac{C_{\text{II}}}{C_{\text{II}}} e^{\frac{C_{\text{II}}}{C_{\text{II}}}} \right)^{1/2}. \quad (15)$$

Поскольку для указанных систем $C_{\text{II}} = K_{\text{II}} C_s$, то уравнение (15) можно переписать в виде:

$$\bar{P} = \frac{K_p K_{\text{II}}^{1/2} C_s^{1/2}}{C_{\text{II}}^{1/2}} \cdot e^{\frac{C_{\text{II}}}{2K_{\text{II}} C_s}}. \quad (16)$$

Из уравнения (15) следует, что с увеличением концентрации водорастворимого инициатора средняя степень полимеризации уменьшится экспоненциально и, дойдя до своего минимального значения (при $C_{\text{II}} = C_{\text{II}}$), практически останется неизменной, т.е. при $C_{\text{II}} = C_{\text{II}}$:

$$\bar{P} = K_p e^{1/2} = \frac{K e^{1/2}}{K_{\text{обр.}} C_m}. \quad (17)$$

Из уравнения (16) следует, что при постоянстве C_{II} рост \bar{P} зависит не только от роста C_s , но и от начальной концентрации C_{II} . С увеличением C_s водная фаза, постепенно обедняясь инициатором, лишится его, и последующее увеличение C_s приведет к увеличению \bar{P} . Следовательно, чем меньше будет C_{II} , тем при меньшей концентрации эмульгатора \bar{P} дойдет до своего предельного значения:

$$\bar{P} = K_p K_{\text{II}}^{1/2} \cdot e^{\frac{1}{2K_{\text{II}}}}. \quad (18)$$

Ввиду того, что в обычных рецептах применяемые концентрации инициатора значительно меньше C_{II} и почти на порядок ниже концентрации эмульгатора, то для рабочих рецептов степень полимеризации будет величиной, зависящей от C_s в степени 0,5.

При значительно высоких концентрациях инициатора ($C_{\text{II}} \gg C_{\text{II}}$) с ростом C_s рост \bar{P} может продолжаться до критической концентрации структурирования мицелл (ККСМ), после чего рост \bar{P} прекра-

тится. При этом, значение \bar{P} будет меньше своего предела, определяемого уравнением (18).

Аналогично, для систем с маслорастворимыми инициаторами получим:

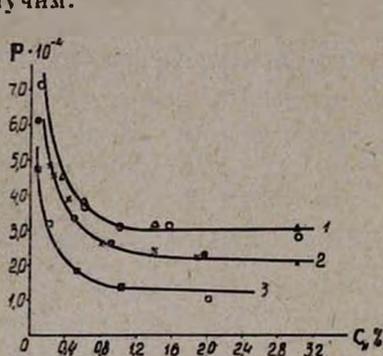


Рис. 3. Кривые зависимости степени полимеризации стирола \bar{P} от концентрации инициатора C_{II} , рассчитанные по уравнениям (15) и (19). Для кривых: 1 — $K_p = 2,3 \cdot 10^4$, $LL_{II} = 1,6$, эмульгатор МК, инициатор ДИНИИЗ; 2 — эмульгатор МК — 5%, $K_p = 2,1 \cdot 10^4$, $K_{пр} = 0,7$ и эмульгатор лаурат натрия 2%, $K_p = 2,1 \cdot 10^4$, $K_{пр} = 1,25$. Инициатор $K_2S_2O_8$; 3 — $K_p = 1,2 \cdot 10^4$, $LL_{II} = 2,5$, эмульгатор лаурат натрия 2%, инициатор ДИНИИЗ. Экспериментальные точки заимствованы: \circ , Δ , \bullet — из [29]; \times , \square из [30].

О закономерностях третьего этапа эмульсионной полимеризации будет сообщено отдельно.

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

Поступило 1 IV 1966

ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐԻԶԱՑԻԱՅԻ ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Լ. Գ. Մելիքոյան

Ա մ փ ո փ ու մ

Առաջարկված է պոլիմերման էմուլսիոն սխտեմի նոր մոդել, ըստ որի՝ ա) ռադիկալների գեներացիան, մոնոմերի ակտիվացումը և շղթայի աճն ու ընդհատումը սեղի են անհնում էմուլգատորի շերտերում՝ ֆազերի միջերեսին, բ) ջրալուծ և լուղալուծ ինիցիատորներն արդյունավետ էմուլսիոն պոլի-

մերիզացիոն սիստեմները իրենց բոլոր հատկանիշներով նման են. միակ տարբերությունը կալանում է նրանում, որ լուղալուծ ինիցիատորի միզրացիան դեպի ռեակցիոն շրջանն տեղի է ունենում մոնոմերի հետ համատեղ, իսկ ջրալուծ ինիցիատորինը՝ մոնոմերից անկախ, գ) ադսորբցիոն շերտում մոնոմերի մոլեկուլները օրինատացված են, այդ պատճառով էլ մոնոմերի ակտիվացումը և շղթայի աճը կատարվում են կոլեկտիվ ակտով, դ) բոլոր երկրորդական ռեակցիաները, հիմնականում, տեղի են ունենում պոլիմեր-մոնոմեր մասնիկի ներսում:

Ընտրված մոդելի հիման վրա արտածված են պոլիմերման արագության և աստիճանի ինիցիատորի և էմուլգատորի կոնցենտրացիաներից ունեցած կախումը արտահայտող հավասարումներ, որոնք լավ են համընկնում փորձնական տվյալների հետ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Бландина, К. Березан, А. Добромислова, Б. Догадкин, М. Липук, Изв. АН СССР, серия химическая, 1936, 397, 409, 423.
2. H. Fikentscher, Angew. Chem., 51, 433 (1938).
3. Hengstenberg, I. G.-Bericht, 26/11 (1938); цит. по [38], стр. 283.
4. С. С. Воюцкий, Е. И. Дзятел, Колл. ж., 7, 237 (1941).
5. M. Ardenne und F. Belscher, Kautschuk, 5, 55 (1940).
6. А. М. Юрженко, ЖФХ, 19, 1952 (1945).
7. H. Mark, S. Stigglia, W. P. Hohenstein, Ind. Rubb. World, 111,436 (1945).
8. А. И. Юрженко, Труды 3-ей конференции по высокомолекулярным соединениям, АН СССР, 1945, стр. 54.
9. А. И. Юрженко, ЖОХ, 16, 1171 (1946).
10. А. И. Юрженко, ДАН, 47, 354 (1945).
11. W. D. Harkins, J. Chem. Phys., 14, 47 (1946).
12. W. D. Harkins, J. Pol. Sci., 5, 217 (1950).
13. W. D. Harkins, J. Chem. Phys., 14, 216 (1946).
14. W. D. Harkins, J. Am. Chem. Soc., 68, 220 (1946).
15. W. D. Harkins, J. Am. Chem. Soc., 69, 1428 (1947).
16. W. V. Smith, R. H. Ewart, J. Chem. Phys., 16, 592 (1948).
17. С. С. Медведев, П. М. Хомиковский, А. П. Шейнкер, Е. В. Заболотская, Г. Д. Бережной, Проблемы физ. химии, вып. 1, Госхимиздат, стр. 5 (1958).
18. А. П. Шейнкер, С. С. Медведев, ДАН СССР, 97, 111 (1954).
19. А. П. Шейнкер, С. С. Медведев, ЖФХ, 29, 250 (1955).
20. С. С. Медведев, Symposium of Macromolecular Chemistry. Praha, 1957.
21. Е. Заболотская, И. Соболева, Н. Макледова, С. Медведев, ДАН СССР, 94, 81 (1954).
22. Е. Заболотская, И. Соболева, Н. Макледова, С. Медведев, Колл. ж., 18, 420 (1956).
23. H. В. Klevens, Coll. Sci., 2, 365 (1947).
24. G. E. Rhines, I. Mc Gavack, Rubb. Age, 63, 599 (1948).
25. B. Jacobi, Angew. Chem., 64, 539 (1952).
26. В. М. Zwicker, Ind. Eng. Chem., 44, 474 (1952).
27. P. Rol, P. D. Brass, J. Coll. Sci., 10, 194 (1955).
28. Синтез латексов и их применение, ред. А. В. Лебедев, Госхимиздат, 1961, стр. 128—131.
29. Г. Д. Бережной, П. М. Хомиковский, С. С. Медведев, Высокомол. соед. 2, 141 (1960).

30. Г. Д. Бережной, П. М. Хомиковский, С. С. Медведев, Высокомол. соед., 12, 1839, (1961).
31. С. Д. Ставрова, М. Ф. Маргаритова, С. С. Медведев, Высокомол. соед., 10, 1574 (1963).
32. Н. С. Цветков, А. И. Юрженко, Колл. ж., 15, 308 (1953).
33. И. А. Грицкова, С. С. Медведев, М. Ф. Маргаритова, Высокомол. соед., 6, 1880 (1964).
34. И. А. Грицкова, С. С. Медведев, М. Ф. Маргаритова, Колл. ж., 26, 168 (1964).
35. С. Д. Ставрова, М. Ф. Маргаритова, С. С. Медведев, Высокомол. соед. 4, 717, 725 (1965).
36. E. H. Edelhauser, J. W. Breitenbach, J. Pol. Sci., 35, 423 (1959).
37. J. W. Breitenbach, H. Edelhauser, Makromol. Chem., 44, 46, 196, (1961).
38. Р. Хувикк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, том I, 1965 г, стр. 288.
39. С. С. Медведев, Coll., 22, 174 (1957).
40. B. M. E. Van der Hoff, J. Phys. Chem., 60, 1250 (1956).
41. E. Bartoleome, H. Garrens, R. Harbeck, H. M. Wertz, Z. Elektrochem., 60, 334, (1956).
42. H. Garrens, Fortsch. Hochpolymer. Fosch., 1, 234 (1959).
43. G. Brodnjan, J. Coll. Sci., 18, 73, (1963).
44. G. Brodnjan, J. Coll. Sci., 15, 573 (1960).
45. W. E. Mochel, J. H. Peterson, J. Am. Chem. Soc., 71, 1426 (1949).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.486+546.47+546.56+546.711+546.74+547.322

Комплексные соединения хлоридов двухвалентного марганца, цинка, никеля и меди с 2-хлорбутеном-2

С. Н. Авакян и Р. А. Карапетян

Получены комплексные соединения: $C_4H_7 \cdot CuCl_2 \cdot H_2O$; $C_4H_7 \cdot NiCl_2 \cdot H_2O$; $C_4H_7 \cdot MnCl_2 \cdot H_2O$; $C_4H_7 \cdot ZnCl_2 \cdot H_2O$.

Определены плотность в твердом состоянии и молекулярная электропроводность, рассчитан молярный объем первых трех соединений. Комплексные соединения при нагревании разлагаются на исходные вещества.

Полученные данные показывают, что каждый центральный атом присоединяет не более одной ненасыщенной молекулы.

Комплексные соединения переходных элементов с ненасыщенными молекулами представляют интерес как соединения со связями необычного типа, обладающие интересными свойствами: некоторые из них имеют высокую реакционную способность и являются своеобразными активными комплексами, используемыми для получения разнообразных органических соединений — альдегидов, кетонов, диенов, полимеров на базе ненасыщенных молекул, что повышает практический интерес к π -комплексам.

До сих пор опубликовано мало работ по получению и исследованию комплексных соединений переходных элементов с ненасыщенными молекулами [1]. Ранее нами были получены некоторые комплексные соединения переходных элементов [2] с такими соединениями.

Мы поставили себе целью ближе заняться процессами комплексообразования 2-хлорбутена-2 с хлоридами двухвалентного марганца, никеля, цинка и меди, так как соединения этих металлов с 2-хлорбутеном-2 до последнего времени не были известны.

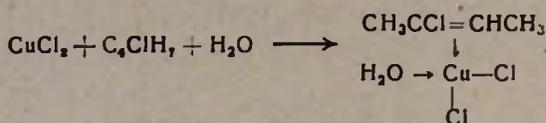
Экспериментальная часть

$CH_3CCl=CHCH_3 \cdot CuCl_2 \cdot H_2O$. Смесь 1,52 г безводной тонкоизмельченной хлорной меди и 4 г 2-хлорбутена-2 нагревалась при 60° на водяной бане в течение 30 минут. При этом образовалось соединение светло-зеленого цвета. Полученное вещество фильтровалось, промывалось несколько раз *n*-гептаном и высушивалось.

На воздухе поглощает пары воды, превращаясь в соединение состава $C_4ClH_7 \cdot CuCl_2 \cdot H_2O$ — мелкокристаллическое, практически нерастворимое в бензоле, эфире, диоксане и *n*-гептане; в воде растворяется с разложением.

При нагревании комплексное соединение разлагается на исходные компоненты. Найдено %: С 19,30; Cl 43,46; Cu 26,02; $CH_2CCl=CHCH_3 \cdot CuCl_2 \cdot H_2O$. Вычислено %: С 19,77; Cl 43,77; Cu 26,13.

Реакцию образования полученного соединения можно выразить следующим суммарным уравнением:



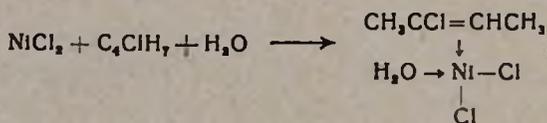
Плотность, определенная обычным пикнометрическим способом по *n*-гептану при 20°, равна 2,62 г/см³. Исходя из значения плотности, рассчитан молекулярный объем 92,75 см³.

Соединение в воде распадается на три иона. Результаты определения молекулярной электропроводности:

$$\begin{array}{lll} V = 500 \text{ л/мол,} & \tau = 10 \text{ мин,} & \mu = 156 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2; \\ V = 500 \text{ л/мол,} & \tau = 30 \text{ мин,} & \mu = 248,3 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2. \end{array}$$

$CH_2CCl=CHCH_3 \cdot NiCl_2 \cdot H_2O$. К 2,2 г безводного тонкоизмельченного хлорида никеля прибавлен в избытке 2-хлорбутен-2. Смесь нагревалась на водяной бане при 50° в течение 1,5 часа. При этом образовалось соединение желтовато-зеленого цвета. Вещество фильтровалось и промывалось *n*-гептаном и высушивалось. На воздухе поглощает воду и превращается в $C_4ClH_7 \cdot NiCl_2 \cdot H_2O$ — мелкокристаллическое, практически нерастворимое в толуоле, диоксане и *n*-гептане; в воде $C_4ClH_7 \cdot NiCl_2 \cdot H_2O$ растворяется с разложением. При нагревании разлагается, не плавясь. Найдено %: С 20,38; Cl 44,97; Ni 24,31; $C_4ClH_7 \cdot NiCl_2 \cdot H_2O$. Вычислено %: С 20,17; Cl 44,56; Ni 24,64.

Реакцию образования полученного соединения можно выразить следующим суммарным уравнением:



Данные молекулярной электропроводности показывают, что комплексное соединение в водном растворе разлагается и распадается на три иона.

Результаты определения молекулярной электропроводности:

$$\begin{array}{lll} V = 500 \text{ л/мол,} & \tau = 10 \text{ мин,} & \mu = 168,7 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2; \\ V = 500 \text{ л/мол,} & \tau = 40 \text{ мин,} & \mu = 243,25 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2. \end{array}$$

Плотность по *n*-гептану при 20° 2,80 г/см³, молярный объем 84,3 см³.

$\text{CH}_3\text{CCl}=\text{CHCH}_3 \cdot \text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. К 3,2 г безводного мелкокристаллического хлорида марганца при энергичном перемешивании прибавлен в большом избытке 2-хлорбутен-2. Смесь нагревалась на водяной бане при 55° в течение 2 часов. Полученное светло-розовое вещество промывалось *n*-гептаном и высушивалось. На воздухе поглощает воду и превращается в соединение состава $\text{C}_4\text{ClH}_7 \cdot \text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — мелкокристаллическое, светло-розового цвета, устойчивое на воздухе. В воде растворяется с разложением, практически нерастворимо в бензоле, эфире, диоксане и *n*-гептане. При нагревании разлагается на исходные компоненты. Найдено %: С 20,32; Cl 45,90; Mn 23,28; $\text{CH}_3\text{CCl}=\text{CHCH}_3 \cdot \text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вычислено %: С 20,49; Cl 45,50; Mn 23,47.

Плотность в *n*-гептане $d_4^{20} = 2,51 \text{ г/см}^3$, молярный объем $93,4 \text{ см}^3$.

Значения молекулярной электропроводности:

$$V = 500 \text{ л/мол}, \quad \tau = 10 \text{ мин}, \quad \mu = 152,4 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2;$$

$$V = 500 \text{ л/мол}, \quad \tau = 50 \text{ мин}, \quad \mu = 250, 12 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2.$$

Эти данные показывают, что $\text{C}_4\text{ClH}_7 \cdot \text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в водном растворе диссоциирует на три иона.

$\text{CH}_3\text{CCl}=\text{CHCH}_3 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. К 1,6 г безводного хлорида цинка прибавлено 6 г свежеперегнанного 2-хлорбутена-2. Смесь нагревалась на водяной бане при 40° в течение 30 минут. При этом образовалось маслянистое вещество коричневого цвета. Реакционная смесь после охлаждения промывалась несколько раз *n*-гептаном и высушивалась. Вещество устойчиво, на воздухе поглощает воду. В воде растворяется с разложением. Практически нерастворимо в бензоле, эфире, диоксане и *n*-гептане. При нагревании на воздухе разлагается на исходные вещества. Найдено %: С 20,08; Cl 43,10; Zn 26,79; $\text{C}_4\text{ClH}_7 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вычислено %: С 19,62; Cl 43,44; Zn 26,69.

Ереванский государственный университет,
кафедра неорганической химии

Поступило 25 II 1965

ԵՐԿԱՐԺԵՔ ՄԱՆԳԱՆԻ, ՆԻԿԵԼԻ, ՊՂՆՁԻ ԵՎ ՑԻՆԿԻ ՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ 2-ՔԼՈՐԲՈՒՏԵՆ-2-Ի ՀԵՏ

Ս. Ն. Ավագյան և Ռ. Ս. Կարապետյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Սինթեզված են 2-քլորբուտենի մի քանի կոմպլեքսային միացություններ՝ $\text{C}_4\text{ClH}_7 \cdot \text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_4\text{ClH}_7 \cdot \text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_4\text{ClH}_7 \cdot \text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_4\text{ClH}_7 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: Որոշված է սինթեզված նյութերի բյուրեղների խտությունը, մոլեկուլային էլեկտրահաղորդականությունը, հաշված է նրանց մոլային ծավալը:

Ստացված տվյալները ցույց են տալիս, որ լուրջաքանչյուր կենտրոնականատոմ իրեն է միացնում օրգանական լիգանդի միայն մեկ մոլեկուլ: Տաքացնելիս կոմպլեքսային միացությունները տրոհվում են ելանյութերի:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Д. Гельман, Комплексные соединения платины с ненасыщенными молекулами, Москва—Ленинград, 1945; *J. Chatt*, *J. Chem. Soc.*, 1949, 3340; *M. Kharasch*, *T. Aschford*, *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 1733 (1936).
2. С. Н. Авакян, Р. А. Карапетян, Р. С. Эминян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 125 (1963); С. Н. Авакян, Р. А. Захарян, ЖОХ, 33, 3364 (1963); С. Н. Авакян, Р. А. Карапетян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 535 (1963); 18, 69 (1965); ЖНХ, 8, 1803 (1964).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.921+547.372

Реакции простых эфиров с ненасыщенными радикалами

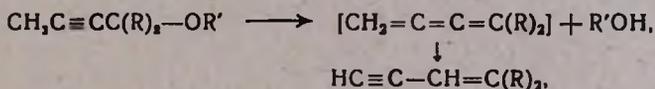
V. Каталитическое расщепление бутин-2-алалкиловых эфиров
 и дегидрохлорирование 1,3-дихлорбутена-2

Г. М. Мкрян, Ш. Л. Миджоян, Н. А. Папазян и С. М. Гаспарян

Показана возможность расщепления бутинилалкиловых эфиров действием ката-
 литических количеств алкоголятов калия или натрия в присутствии спиртов, кипя-
 щих выше 110° при нагревании. Лучшие результаты получены в случае применения
 изоамилата калия в изоамиловом спирте; выход винилацетилена достигает 85%.

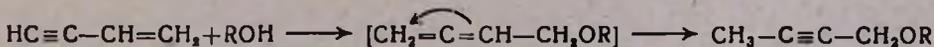
Разработан лабораторный способ получения винилацетилена дегидрохлорирова-
 нием 1,3-дихлорбутена-2, являющегося побочным продуктом хлоропренового произ-
 водства действием избытка едкого кали в смеси изоамилового спирта с динизоамиловым
 эфиром при 150—155°. Выход винилацетилена 71%. Показано, что винилацетилен,
 получаемый дегидрохлорированием 1,3-дихлорбутена-2 действием спиртовой щелочи,
 получается в результате образования и расщепления соответствующего эфира с бу-
 тинильным радикалом.

В первых сообщениях [1, 2] были приведены данные по взаимо-
 действию простых эфиров, содержащих ацетиленовую связь в β,γ-по-
 ложении, с порошкообразным едким кали. Результатом реакции ока-
 залось 1,4-расщепление указанных эфиров, приводящее к углеводо-
 роду винилацетиленового ряда и соответствующему спирту:



где R=H, CH₃; R'=алкил, арил, аралкил.

При исследовании [3] обратного процесса—реакции присоеди-
 нения спиртов к винилацетилену [4] действием каталитических



количеств алкоголятов (калия или натрия) выяснилось, что оптималь-
 ной для образования бутинилалкиловых эфиров при обыкновенном
 давлении является температура 105—110°. Ниже и выше этой темпе-
 ратуры выход продукта присоединения — бутинилалкилового эфира —
 уменьшается. Отдельным опытом было показано, что при нагревании
 бутинилалкиловых эфиров в соответствующем спирте в присутствии
 алкоголята калия (0,5 моля на 1 моль эфира) при 120—125° полу-

чается винилацетилен с выходом 77,3⁰%, т.е. выше 110° идет обратный процесс—расщепление.

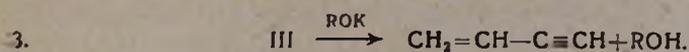
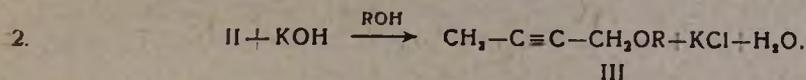
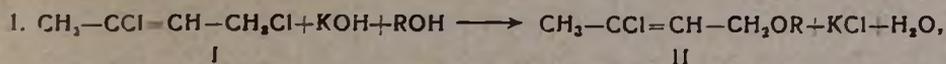
На основании вышесказанного нами было сделано заключение, что бутинилалкиловые эфиры можно расщеплять действием каталитических количеств алкоголятов при температуре выше 110°, т.е. в условиях, когда равновесие между двумя противоположными процессами—присоединения и расщепления—сдвинуто в сторону расщепления. Возможность проведения расщепления [1] действием едкого кали при более низких температурах объясняется сдвигом равновесия в сторону расщепления связыванием отщепляющегося спирта избытком едкого кали в виде алкоголята. Едким кали связывается и мешающая реакции вода, образовавшаяся вследствие получения алкоголята.

В настоящей работе расщепление бутинилалкиловых эфиров осуществлялось действием алкоголятов калия или натрия в спиртах, кипящих выше 110°. При необходимости выделения отщепленного спирта в случае *n*-бутил- и высших бутинилалкиловых эфиров применялись растворы алкоголятов в спиртах, соответствующих алкильной группе эфира. В случае эфиров, содержащих алкильные группы меньше, чем *n*-бутил-, реакция проводилась в изоамиловом спирте с отгонкой отщепляющегося спирта. В тех случаях, когда количество отщепляемого низкокипящего спирта не снижает температуру смеси ниже оптимальной, отгонка этого спирта из реакционной среды необязательна. Применение этилцеллосольва в качестве растворителя не дало каких-либо преимуществ. Лучшие результаты получены в случае применения изоамилата калия в изоамиловом спирте.

Начало расщепления бутинилалкиловых эфиров действием спиртовых растворов алкоголятов калия лежит в температурном интервале 113—117° и идет интенсивно при 125—135°. В результате реакции получается винилацетилен с выходом 80—85%. При применении растворов алкоголятов натрия реакция расщепления бутинилалкиловых эфиров идет при сравнительно высоких температурах и мало интенсивна даже при 140—150°.

При осуществлении каталитического расщепления бутинилалкиловых эфиров использовались с одинаковым успехом как заранее приготовленные алкогольаты, так и едкое кали; в последнем случае в начале реакции отгонялась вода, образующаяся в результате превращения едкого кали в алкогольат.

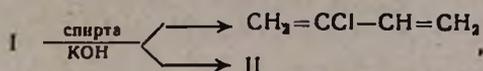
Результаты каталитического расщепления бутинилалкиловых эфиров и имеющиеся в литературе данные по получению алкилхлор-2-бутен-2-илэфиров [5, 6], исходя из 1,3-дихлорбутена-2 и бутин-2-илалкиловых эфиров [6] (через алкилхлорбутенилэфиры), действием спиртовых растворов едкого кали, позволили нам разработать способ одностадийного дегидрохлорирования 1,3-дихлорбутена-2 в винилацетилен. Таким образом, одновременно осуществляются следующие реакции:



Для обеспечения одновременного протекания и третьей реакции необходимо, как указывалось выше, в ходе реакции удалять воду, образующуюся в результате первой и второй реакций.

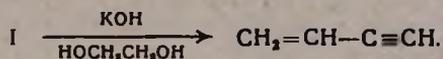
Реакция дегидрохлорирования 1,3-дихлорбутена-2 едким кали проводилась при 150—155° в смеси изоамилового спирта и диизоамилового эфира, взятого для повышения температуры реакционной смеси с одновременной отгонкой воды.

В результате реакции дегидрохлорирования получается почти хроматографически чистый винилацетилен с выходом 71%. При этом образуется также некоторое количество (2,6%) полимерного продукта, по-видимому, в результате частичного образования и полимеризации хлоропрена



что подтверждается анализом полимерного продукта на содержание хлора.

Дегидрохлорирование 1,3-дихлорбутена-2 в винилацетилен проводили также Геннион и сотрудники [7]. Ими реакция проводилась с большим избытком (3,5 раза) порошкообразного едкого кали в *n*-бутилцеллосольве в присутствии этиленгликоля при 165—170°. При этом получается винилацетилен с выходом 60—64%. Объяснение химизма процесса не дается, приводится только общая схема реакции:



Можно полагать, что механизм образования винилацетилена в данном случае идентичен с показанным нами выше механизмом дегидрохлорирования, согласно которому винилацетилен является результатом образования и расщепления соответствующего эфира с бутинильным радикалом.

Получение винилацетилена с 71%-ным выходом дегидрохлорированием 1,3-дихлорбутена-2 под действием порошкообразного едкого кали в смеси изоамилового спирта и диизоамилового эфира является удобным лабораторным способом благодаря своей простоте и доступности исходного 1,3-дихлорбутена-2, являющегося побочным продуктом хлоропренового производства.

Экспериментальная часть

Расщепление бутин-2-изоамилового эфира алкогелятом калия. Реакция проводилась в круглодонной двухтубусной колбе, снабженной мешалкой, термометром и обратным холодильником, конец которого через хлоркальциевую трубку соединен со змеевиковым приемником, охлаждаемым до $-25 \div -30^\circ$. К раствору 31,5 г (0,25 моля) изоамилата калия в 75 г изоамилового спирта, полученному путем отгонки части изоамилового спирта с водой (107,5 г), из первоначального раствора 14 г (0,25 моля) едкого кали в 200 г изоамилового спирта, в течение 7—8 часов при нагревании и перемешивании по каплям прибавлялось 175 г (1,25 моля) бутин-2-изоамилового эфира (т. кип. $170-171^\circ$ при 680 мм). При $113-117^\circ$ наблюдалось выделение винилацетилена (образование желтого ацетиленида с раствором Илосвая). Реакция проводилась в температурном интервале $120-135^\circ$. После приливания всего количества эфира нагревание и перемешивание продолжалось еще в течение одного часа до прекращения выделения винилацетилена. В змеевике конденсировалось 56,4 г винилацетилена (т. кип. $4-4,5^\circ$). Выход 86,8% теории.

К оставшейся в колбе реакционной массе прибавлялось 50 мл воды. Образовавшийся масляный слой отделялся, водный слой экстрагировался эфиром, эфирные вытяжки присоединялись к маслу и сушились безводным серноокислым натрием. После отгонки эфира перегонкой выделено 179,7 г изоамилового спирта с т. кип. $126-129^\circ$ при 680 мм. Количество изоамилового спирта, полученного в результате расщепления, составляет 82,7 г (75,2%).

Описанным способом подвергались расщеплению бутил-, амил-, гексилбутинилэфиры в соответствующих спиртах. Выход винилацетилена в этих случаях колебался в пределах 75—85% теории.

В другом аналогичном опыте к раствору 14 г (0,25 моля) порошкообразного едкого кали в 100 г изоамилового спирта прибавлялось 140 г (1 моль) бутинилизоамилового эфира. Реакция проводилась в вышеописанной аппаратуре, с той лишь разницей, что реакционная колба присоединялась к обратному холодильнику через насадку Дина-Старка. В змеевике было конденсировано 42,6 г винилацетилена, что составляет 82% теории. Из оставшейся реакционной смеси выделено 166,9 г изоамилового спирта. Выход отщепленного спирта 66,9 г, что составляет 78,6% теории.

Расщепление бутинилизоамилового эфира моноэтилгликолятом калия. Опыт проводился по указанному выше общему методу. К раствору 32 г (0,25 моля) моноэтилгликолята калия в 100 г этилцеллосольва прибавлялось 46,2 г (0,33 моля) бутинилизоамилового эфира в течение 2,5 часов. Реакция проводилась при $125-135^\circ$. После добавления всего количества эфира нагревание и перемешивание продолжалось около одного часа до прекращения выделения винилацетилена. В змеевике конденсировалось 10,8 г винилацетилена.

(выход 61,1%). Из остатка реакционной смеси выделено 140,1 г трудноразделимой смеси изоамилового спирта и этилцеллосольва. Привес за счет отщепленного изоамилового спирта равен 17,6 г, что составляет 61,3% теории.

Расщепление бутил-2-илметилового эфира алкоголем калия. В аппарате вышеописанного опыта обратный холодильник заменялся дефлегматором высотой в 40 см, конец которого был соединен с прямоточным холодильником и приемником. К раствору 31,5 г (0,25 моля) изоамилата калия в 85 г изоамилового спирта при перемешивании и нагревании в течение 5 часов по каплям прибавлялось 63 г (0,75 моля) бутинилметилового эфира (т. кип. 95—96° при 680 мм). При 125° наблюдалось выделение винилацетилена. Далее реакция проводилась при температуре 135—140° (при кипении смеси) с одновременной отгонкой отщепляющегося метилового спирта (70—80°, показание термометра в дефлегматоре). После приливания всего количества эфира нагревание продолжалось еще в течение одного часа до прекращения выделения винилацетилена. В змеевике сконденсировалось 27,4 г винилацетилена, (выход 70,3% теории). Из отгона повторной фракционировкой выделено 16,3 г метилового спирта с т. кип. 62—64° при 680 мм. Выход метилового спирта 68% теории.

В аналогичном опыте взято 14 г (0,25 моля) едкого кали, 150 г изоамилового спирта и 63 г (0,75 моля) бутинилметилового эфира. Реакция проводилась при температуре 126—135° (в дефлагматоре 115°) с одновременной отгонкой отщепляющегося метанола, воды и части изоамилового спирта. Выход винилацетилена 27,0 г (69,3% теории).

Указанным способом подвергались расщеплению этил- и пропил-бутинилэфиры. Выход винилацетилена колебался в пределах 70—80%. Расщепление бутинилпропилового эфира проводилось также без отгонки отщепляющегося пропилового спирта, в сравнительно большом количестве изоамилового спирта.

Расщепление бутинилизоамилового эфира изоамилатом натрия. В реакционной колбе помещался раствор алкоголята, полученный из 5,75 г (0,25 г-атома) натрия и 100 г абсолютного изоамилового спирта, и 55 г (0,39 моля) бутинилизоамилового эфира. Смесь при перемешивании нагревалась в течение 7 часов. При 130° наблюдалось выделение винилацетилена, ставшее более интенсивным при 145—150°. В змеевике сконденсировалось 10,8 г винилацетилена (выход 53,2% теории).

Из оставшейся в реакционной колбе массы выделено 117,1 г изоамилового спирта с т. кип. 126—128° при 680 мм. Выход отщепленного спирта (17,1 г) составляет 50,1% теории. Выделено также 15,7 г исходного бутинилизоамилового эфира с т. кип. 170—171° при 680 мм. Выход винилацетилена, считая на прореагировавший эфир, составляет 74,1%.

Дегидрохлорирование 1,3-дихлорбутена-2. Реакция проводилась в круглодонной колбе, снабженной мешалкой, термометром и

капельной воронкой. Колба через стеклянную трубку присоединялась к верхнему концу шарикового холодильника, нижний конец которого был присоединен к широкой трубке (диаметр 10 мм) с двумя боковыми отводами, конец которой снабжен краном. Нижний отвод (на высоте 100 мм от крана) через U-образную трубку присоединен к одному из тубусов реактора. Верхний отвод, припаянный на несколько сантиметров выше нижнего, через хлоркальциевую трубку соединен со змеевиковым приемником, охлаждаемым до $-25 \div -30^\circ$.

Смесь 100 мл диизоамилового эфира, 88 г изоамилового спирта и 84 г (1,5 моля) едкого кали нагревалась до начала отгонки изоамилового спирта с водой (температура жидкости в колбе 148—150°). Из капельной воронки по каплям прибавлялось 62,5 г (0,5 моля) дихлорида в течение 2,5 часов. Отгоняющийся изоамиловый спирт, конденсируясь в холодильнике, возвращался в реактор. Из нижней части стеклянной трубки через кран отбиралась конденсированная вода. В змеевике конденсировалось 18,5 г винилацетилена (выход 71,2% теории). Полученный винилацетилен после повторного испарения и конденсации оказался хроматографически чистым (проверка чистоты проводилась на хроматографе ХТ-2М); получен только один пик, соответствующий винилацетилену (время выхода 1,6 минуты). Из реакционной смеси, после обработки водой, выделено 2 г полимерного продукта (2,6%) — результат образования и полимеризации хлоропрена. Анализ показал, содержание хлора в полимере 40,01%, что соответствует хлоропрену (40,1%).

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

Поступило 17 II 1965

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

V. ԲՈՒՄԻՆ-2-ԻԿԱԼԻԿԻՔԻՐՆԵՐԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՃԵՂՈՐԸ և 1,3-ԴԻՔՐՈՐԲՈՒՄԵՆ-2-Ի ՂԵՆԻՍԻՐՈՐՈՐԱԳՈՒՐ

Գ. Մ. ՄԿՐՅԱՆ, Շ. Լ. ՄԻԶՅՈՅԱՆ, Կ. Հ. ՓԱՓԱԳՅԱՆ և Ս. Մ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ

Ա մ փ ն փ ու մ

Ցույց է տրված, որ բուտին-2-իկալիլիթերներին ճեղքման ունակցիան հնարավոր է իրականացնել կալիումի կամ նատրիումի ալկոհոլատների կատալիտիկ քանակների հետ 110°-ից բարձր եռացող սպիրտների ներկալուծվածք տաքացնելով: Իզոամիլալին սպիրտում կալիումի իզոամիլատ օգտագործելու դեպքում վինիլացետիլենի ելքը հասնում է 85%:

Մշակված է քլորապրենալին արտադրության կողմնակի պրոդուկտ հանդիսացող 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի ղենիդրոքլորացմամբ վինիլացետիլենի ստացման լաբորատոր եղանակով 1,3-Դիքլորբուտեն-2-ը կալիումի հիդրօքսիդի ալիլցուկի ներկալուծվածք իզոամիլալին սպիրտի և դիիզոամիլալին

Եթե բի խառնուրդում 150—155° տաքացնելիս առաջանում է 71⁰ օ ելքով վինիլացետիլեն: Ցույց է տրված, որ սպիրտային հիմքերի ազդեցությամբ 1,3-դիբրոբուտեն-2-ի դեհիդրոբրոման ժամանակ ստացվող վինիլացետիլենն արդյունք է բուտինիլ ռադիկալ պարունակող համապատասխան եթերների առաջացման ու ճեղքման:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Мкрян, ДАН АрмССР, 9, 111 (1948).
2. Г. М. Мкрян, Ш. Л. Мнджоян, Изв. АН АрмССР, 17, 306 (1964).
3. Г. М. Мкрян, Ш. Л. Мнджоян, С. М. Гаспарян, Изв. АН АрмССР, 17, 643 (1964).
4. R. A. Jacobson, H. B. Dykstra, W. H. Carothers, J. Am. Chem. Soc., 56, 1164 (1934).
5. А. Л. Клебанский, К. К. Чевычалова, Синт. каучук, 4, 16 (1935).
6. Г. М. Мкрян, Изв. АН АрмССР, Ест. науки, 1, 252 (1948).
7. G. F. Hennion, Ch. C. Price, T. F. Meeson, J. Am. Chem. Soc., 76, 5160 (1954).

Синтезы с участием α -окисного кольца глицидилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола

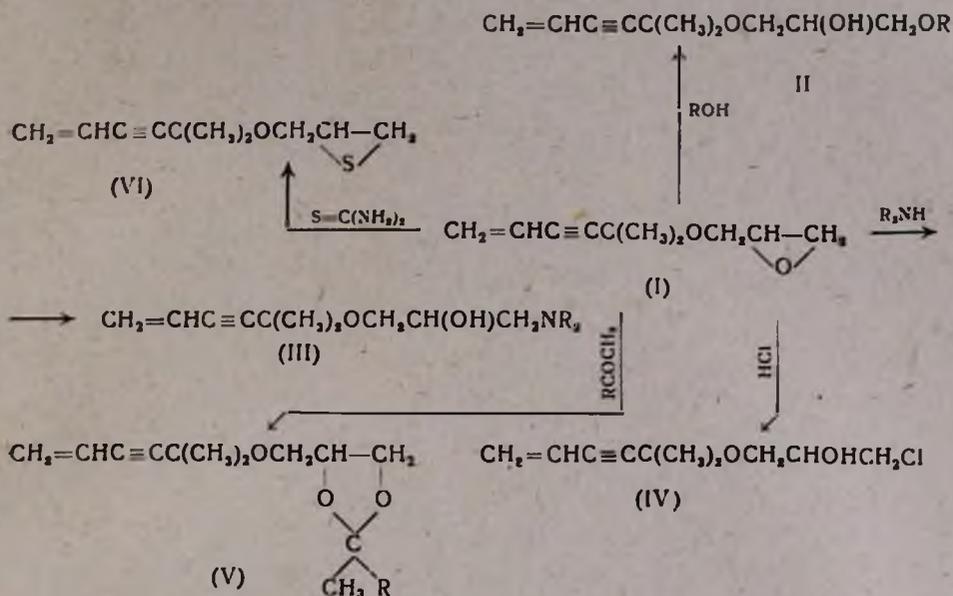
С. Г. Мацоян и Л. А. Акопян

Изучены реакции глицидилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола с метиловым спиртом, этиловым спиртом, диметиламином, диэтиламином, хлористым водородом, ацетоном и метилэтилкетонем, а также с тиомочевинной. Получены и охарактеризованы продукты указанных реакций.

Ранее было показано, что при действии эпихлоргидрина на винилэтинилкарбинолы в присутствии едкого кали гладко образуются глицидиловые эфиры этих карбинолов [1]. С целью получения новых винилацетиленовых мономеров представлялось интересным осуществить синтезы с участием α -окисного кольца глицидиловых эфиров винилэтинилкарбинолов. Как известно, реагенты, имеющие активный водород, легко раскрывают окисное кольцо простых эфиров глицидола таким образом, что образуются соединения, содержащие вторичную гидроксильную группу [2].

В настоящей работе мы изучали реакции глицидилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола (I) со спиртами, вторичными аминами, хлористым водородом, кетонами, а также с тиомочевинной для замены эпоксидного кислорода серой.

При действии метилового и этилового спиртов на винилацетиленовый эфир глицидола (I) с хорошими выходами образуются соответствующие α, γ -диэфиры глицерина (II, R=CH₃ и C₂H₅). Реакция эфира глицидола (I) с диметиламином и диэтиламином приводит к получению соответствующих эфиров аминспиртов (III, R=CH₃ и C₂H₅) с выходами 85—95%. Хлористый водород энергично присоединяется к α -окисному кольцу эфира (I), образуя хлоргидриновый эфир (IV). В присутствии эфирата трехфтористого бора при комнатной температуре эфир (I) легко реагирует с ацетоном и метилэтилкетонем с образованием соответствующих диоксолановых эфиров (V, R=CH₃ и C₂H₅). При взаимодействии винилацетиленового эфира глицидола (I) с тиомочевинной в метанольной среде образуется тиоокись (VI) с выходом до 64%.



Все полученные винилацетиленовые соединения (II—VI) способны полимеризоваться с образованием линейных полимеров со смешанными функциями.

Экспериментальная часть

Глицидиловый эфир диметилвинилэтинилкарбинола был синтезирован ранее описанным нами способом [1], т. кип. 59—60° при 1,5 мм, n_D^{20} 1,4740, d_4^{20} 0,9600.

Реакция со спиртами. В 20 г метилового спирта растворяли 0,2 г (1%) натрия и добавляли 10 г глицидилового эфира (I). Реакционную смесь нагревали 6 часов при 50° и после отгонки избытка метанола остаток перегоняли в вакууме. Получено 7,3 г (61,2%) α,γ -метил-диметилвинилэтинилметилового эфира глицерина (II, R=CH₃) с т. кип. 80—81° при 0,5 мм; n_D^{20} 1,4715; d_4^{20} 0,9769. M_{RD} найдено 56,78; вычислено 55,34. Найдено %: С 66,65; Н 9,13. C₁₁H₁₈O₃. Вычислено %: С 66,64; Н 9,15.

Аналогичным образом из 20 г этилового спирта и 10 г глицидилового эфира (I) получено 8,5 г (66,6%) α,γ -этил-диметилвинилэтинилметилового эфира глицерина (II, R=C₂H₅) с т. кип. 83—84° при 0,5 мм; n_D^{20} 1,4680; d_4^{20} 0,9584. M_{RD} найдено 61,57, вычислено 59,96. Найдено %: С 67,99; Н 9,38. C₁₂H₂₀O₃. Вычислено %: С 67,89; Н 9,50.

Реакция со вторичными аминами. В круглодонную колбу помещали 21 г 20%-ного водного раствора диметиламина, 5 г глицидилового эфира (I) и затем добавляли диоксан (около 20 мл) для образования однородной реакционной смеси; при этом наблюдали повышение температуры до 40°. Колбу плотно закупоривали пробкой и

нагревали в течение 3 часов при 40°. Продукт реакции насыщали едким кали, экстрагировали эфиром, сушили безводным едким кали и разгоняли в вакууме. Получено 5,5 г (86,1%) 1-диметилвинилэтинилметокси-3-диметиламинопропанола-2 (III, R=CH₃) с т. кип. 85° при 1 мм; n_D^{20} 1,4750; d_4^{20} 0,9366. MR_D найдено 63,52, вычислено 62,26. Найдено %: N 6,91. C₁₂H₂₁O₂N. Вычислено %: N 6,63.

Реакцию с диэтиламиноом проводили в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, термометром и обратным холодильником. Смесь 6,6 г диэтиламина, 10 мл воды, 5 г глицидилового эфира (I) и диоксана (около 20 мл) нагревали при 50° в течение 3 часов. Опыт обработан, как описано выше. Получено 6,9 г (95,8%) 1-диметилвинилэтинилметокси-3-диэтиламинопропанола-2 (III, R=C₂H₅) с т. кип. 96—97° при 1 мм; n_D^{20} 1,4718; d_4^{20} 0,9229. MR_D найдено 72,60, вычислено 71,49. Найдено %: N 6,04. C₁₄H₂₅O₂N. Вычислено %: N 5,85.

Реакция с хлористым водородом. К 5 г глицидилового эфира (I) добавляли эфирный раствор, содержащий теоретическое количество (1,1 г) хлористого водорода. На следующий день при разгонке продукта получено 4,8 г (78,7%) 1-диметилвинилэтинилметокси-3-хлорпропанола-2 (IV) с т. кип. 80° при 1,5 мм; n_D^{20} 1,4845 [3].

Реакция с кетонами. К 25 г ацетона, содержащего 0,2 мл эфирата трехфтористого бора, добавляли 5 г глицидилового эфира (I); при этом наблюдали небольшое повышение температуры. После суточного стояния реакцию смесь тщательно обрабатывали 10 мл насыщенного водного раствора поташа, отделяли ацетонный слой, сушили сернокислым магнием и разгоняли в вакууме. Получено 4,5 г (66,7%) 2,2-диметил-4-диметилвинилэтинилметоксиметил-1,3-диоксолана (V, R=CH₃) с т. кип. 84—85° при 1 мм; n_D^{20} 1,4615; d_4^{20} 0,9665. MR_D найдено 63,74, вычислено 62,49. Найдено %: C 69,52; H 8,95. C₁₃H₂₀O₃. Вычислено %: C 69,61; H 8,99.

Аналогично, из 25 г метилэтилкетона, содержащего 0,2 мл эфирата трехфтористого бора и 5 г глицидилового эфира (I), получено 4,2 г (58,6%) 2-метил-2-этил-4-диметилвинилэтинилметоксиметил-1,3-диоксолана (V, R=C₂H₅) с т. кип. 91—92° при 1 мм; n_D^{20} 1,4638; d_4^{20} 0,9637. MR_D найдено 68,22, вычислено 67,11. Найдено %: C 70,48; H 9,40. C₁₄H₂₂O₃. Вычислено %: C 70,56; H 9,30.

Взаимодействие глицидилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола с тиомочевинной. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещали раствор 5 г глицидилового эфира (I) в 50 мл метанола и 5 г тиомочевины. Реакционную смесь перемешивали при 50° в течение 3 часов, затем обрабатывали водой и тщательно экстрагировали эфиром. После отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме. Получено 3,5 г (63,9%) тиоокиси диметилвинилэтинилметоксипропилена (VI) с т. кип. 73° при 1 мм; n_D^{20} 1,5117; d_4^{20} 0,9911. MR_D найдено 55,16,

вычислено 53,35. Найдено %: S 17,68. $C_{10}H_{14}OS$. Вычислено %: S 17,59.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 4 XII 1964

ՍԻՆՅԵԶՆԵՐ ԴԻՄԵԹԻԼՎԻՆԻԼԷԹԻՆԻԼԿԱՐԲԻՆՈԼԻ ԳԼԻԾԻԴԻԼԱՅԻՆ ԵՔԵՐԻ α -ՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՕՂԱԿԻ ՄԱՍՆԱԿՑՈՒԹՅԱՄԲ

Ս. Գ. Մացոյան և Լ. Ս. Հակոբյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նպատակ ունենալով ստանալ վինիլացետիլենալին նոր մոնոմերներ, առումնասիրել ենք դիմեթիլվինիլէթինիլկարբինոլի գլիցիդիլալին կթերի ռեակցիաները մեթիլալին և էթիլալին ալկոհոլների, դիմեթիլամինի, դիէթիլամինի, քլորջրածնի, ացետոնի, մեթիլէթիլկետոնի և թրոմիզանյութի հետ: Ստացված և բնութագրված են այդ ռեակցիաների պրոդուկտները՝ գլիցերինի α, γ -մեթիլ-դիմեթիլվինիլէթինիլմեթիլկետոնը, գլիցերինի α, γ -էթիլդիմեթիլվինիլէթինիլմեթիլկետոնը, 1-դիմեթիլվինիլէթինիլմեթոքսի-3-դիմեթիլամինապրոպանոլ-2-ը, 1-դիմեթիլվինիլէթինիլմեթոքսի-3-դիմեթիլամինապրոպանոլ-3-ը, 1-դիմեթիլվինիլէթինիլմեթոքսի-3-քլորպրոպանոլ-2-ը, 2,2-դիմեթիլ-4-դիմեթիլվինիլէթինիլմեթոքսիմեթիլ-1,3-դիօքսոլանը, 2-մեթիլ-2-էթիլ-4-դիմեթիլվինիլէթինիլմեթոքսիմեթիլ-1,3-դիօքսոլանը, 2-մեթիլ-2-էթիլ-4-դիմեթիլվինիլէթինիլմեթոքսիմեթիլ-1,3-դիօքսոլանը, դիմեթիլվինիլէթինիլմեթոքսիպրոպիլենի թրոքսիդը:

Ստացված վինիլացետիլենալին միացութիւններն ընդունակ են պոլիմերանալու, առաջացնելով գծալին պոլիմերներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. А. Акоюн, М. Г. Аветян, С. Г. Мацюян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 703 (1964).
2. М. С. Малиновский, Окиси олефинов и их производные, Госхимиздат, Москва, 1961.
3. С. Г. Мацюян, Л. А. Акоюн, Арм. хим. ж., 19, 275 (1966).

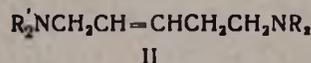
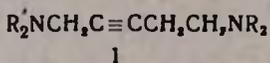
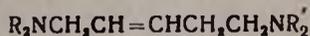
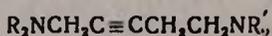
Исследования в области аминов и аммониевых соединений

XXXVIII. Синтез 1,5-диаминов, содержащих кратную связь в 2,3-положении

А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян, Э. С. Ананян и Г. Т. Бабаян

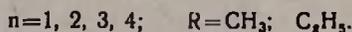
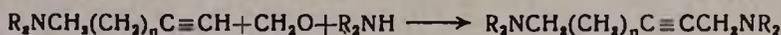
Синтезирован ряд диаминов с пентин-2 и пентен-2-иленовыми общими группами. Усовершенствован метод получения 1-диалкиламинобутинов-3 из 1-диалкиламинобутинов-2.

В ходе работ по расщеплению четвертичных аммониевых соединений нам понадобились 1,5-диамины общей формулы I и II, содержащие кратную связь в положении-2,3 общей группы.



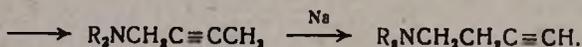
Синтез этих диаминов может представить интерес и с точки зрения их физиологической активности. Известно, что аналоги этих диаминов обладают гипотензивным и парасимпатомиметрическим действием [1, 2].

Синтез ацетиленовых диаминов проведен по реакции Манниха [3].



III

1-Диалкиламинобутины-3, необходимые для получения интересовавших нас 1,5-диаминов (I), получены по схеме [4—6]:



IV

Основными недостатками этого способа являются продолжительность реакции изомеризации и низкие выходы при $R=C_2H_5$ и высших алкильных группах. Нам удалось в значительной степени устранить эти недостатки, заменив растворитель — эфир — на диоксан и проводя реакцию при температуре 80—90°.

Восстановление ацетиленовых 1,5-диаминов (I) до этиленовых 1,5-диаминов (II) проводилось двумя путями [7]. Каталитическим гидрированием в присутствии палладия были получены 1,5-диалкиламинопентены-2 *цис* строения. Восстановлением с помощью натрия в

жидком аммиаке получены соответствующие 1,5-диалкиламинопентены-2 *транс* строения. Амины, описываемые впервые, приведены в таблице. Строение *цис*- и *транс*-изомеров 1,5-диалкиламинопентенов-2 подтверждается данными ИК-спектров и спектров комбинационного рассеяния. В спектре комбинационного рассеяния для валентных колебаний C=C связей *цис*- и *транс*-изомеров получены частоты 1655 см^{-1} и 1666 см^{-1} , а в ИК-спектрах 1657 см^{-1} и 1673 см^{-1} соответственно. Первая частота характеризуется средней интенсивностью, вторая — слабой, что полностью совпадает с литературными данными [8]. У *транс* формы наряду с поглощением в области 1673 см^{-1} обнаружена также слабая полоса поглощения при 1650 см^{-1} , свидетельствующая о наличии примеси *цис* формы. Действительно, полученные спектральные данные подтверждают тот факт [7], что во время каталитического гидрирования получается *цис* форма, а при восстановлении в жидком аммиаке наряду с *транс* формой частично образуется также вещество *цис* строения.

Согласно предварительным данным, полученные диамины действительно обладают гипотензивным действием.

Экспериментальная часть

Получение N-(3-хлорбутен-2-ил)пиперидина. Смесь 125 г (1 моль) свежеперегнанного 1,3-дихлорбутена-2, 92 г (1 моль) пиперидина и 77 г (1 моль) 30% водного раствора едкого натра интенсивно перемешивалась в течение 4 часов при постоянном охлаждении водой. На следующий день верхний слой отделен, прибавлен к эфирному экстракту водного слоя, высушен над сульфатом магния и перегнан. Получено 134 г (77%) N-(3-хлорбутен-2-ил)пиперидина. Т. кип. 80—81 при 4 мм; n_D^{20} 1,4870, d_4^{20} 0,9912. M_{RD} найдено 50,20; вычислено 49,91. Найдено %: С 62,18; Н 9,63; N 8,06. $C_9H_{16}NCl$. Вычислено %: С 62,25; Н 9,62; N 8,07. Т. пл. пикрата (из спирта) 135—136°.

N-(Бутин-2-ил)пиперидин. 120 г (0,88 моля) N-(3-хлорбутен-2-ил)пиперидина, 100 мл диэтиленгликоля и 84 г (1,5 моля) едкого кали кипятилась с обратным холодильником в течение 8 часов. Выпавший осадок хлористого калия отфильтрован, фильтрат высушен сульфатом магния и после удаления эфира перегнан в вакууме. Получено 60 г (63%) N-(бутин-2-ил)пиперидина, т. кип. 84—85° при 8 мм; n_D^{20} 1,4805, d_4^{20} 0,89613. M_{RD} найдено 43,50; вычислено 43,47. Найдено %: С 79,19; 79,31; Н 11,29; 11,31. N 10,48; 10,62. $C_9H_{15}N$. Вычислено %: С 78,82; Н 10,95; N 10,23. Т. пл. пикрата (из спирта) 133—134°. Найдено %: N 15,33. $C_{15}H_{18}N_4O_7$. Вычислено %: N 15,30.

N-(Бутин-3-ил)пиперидин. В 50 мл абсолютного диоксиана при постоянном перемешивании внесено 3 г (0,13 моля) натрия и 27,4 г (0,2 моля) N-(бутин-2-ил)пиперидина. Реакция проводилась при температуре 80—90° в течение 9 часов. Образовавшийся ацетиленид от-
Армянский химический журнал, XIX, 5—4

фильтрован через слой тщательно высушенного песка, промыт эфиром и в эфирной среде разложен водой. Эфирный слой высушен сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 14 г (50%) N-(бутин-3-ил)пиперидина, т. кип. 71—72° при 10 мм, n_D^{20} 1,4748, d_4^{20} 0,8811. M_{RD} найдено 43,76; вычислено 43,47. Найдено %: С 77,30, 77,30; Н 10,60, 10,90; N 10,35, 10,02. $C_9H_{15}N$. Вычислено %: С 78,82; Н 10,85, N 10,23; Т. пл. пикрата (из спирта) 125—126°. Найдено N 15,76. $C_{15}H_{18}N_4O_2$. Вычислено %: N 15,30.

Тем же путем получен 1-диэтиламино-бутин-3, что привело к повышению выхода и уменьшению продолжительности реакции.

1-Диэтиламино-5-диметиламинопентин-2. Смесь 97 г (0,1 моль) диметилбутин-3-иламина, 80,3 г (1,1 моля) диэтиламина, 40 г параформа, 2 г ацетата меди и 250 мл диоксана в течение 45 часов нагревалась на кипящей водяной бане в герметично закрывающемся металлическом баллоне; затем смесь подкислена и многократно экстрагирована эфиром, остаток при охлаждении нейтрализован слабым раствором щелочи. К отделившемуся масляному слою прибавлен эфирный экстракт водного слоя, высушен сульфатом магния и после удаления эфира перегнан в вакууме. Получено 100 г (55%) 1-диэтиламино-5-диметиламино-пентина-2. Т. кип. 102—104° при 10 мм, n_D^{20} 1,4562, d_4^{20} 0,8502, M_{RD} найдено 58,22, вычислено 58,87. Найдено %: С 72,90; Н 12,48; N 15,50. $C_{11}H_{22}N_2$. Вычислено %: С 72,53; Н 12,10; N 15,37. Т. пл. пикрата (из спирта) 186—187°.

Этим же путем были получены 1-пиперидино-5-диметиламинопентин-2, 1-пиперидино-5-диэтиламинопентин-2, 1-диметиламино-5-диэтиламинопентин-2 и 1-диметиламино-5-пиперидинопентин-2.

цис-1-Диэтиламино-5-диметиламинопентен-2. В смесь 100 мл этилового спирта, 18,2 г (0,1 моля) 1-диэтиламино-5-диметиламинопентина-2, двух капель свежеперегнанного хинолина и 0,01 г 25% палладиевого асбеста пропущен водород при комнатной температуре. Подача прекращена после поглощения эквимолекулярного количества водорода. Реакционная смесь отфильтрована, фильтрат высушен сульфатом магния и после удаления спирта перегнан в вакууме. Получено 16,6 г (90%) *цис*-1-диэтиламино-5-диметиламинопентена-2. Т. кип. 88—90° при 8 мм, n_D^{20} 1,4520, d_4^{20} 0,8280. M_{RD} найдено 59,95; вычислено 60,63. Найдено %: С 71,82; Н 13,03, N 14,96. $C_{11}H_{22}N_2$. Вычислено %: С 71,74; Н 13,04; N 15,22. Т. пл. пикрата (из спирта) 139—140°.

Тем же способом получены 1-диметиламино-5-диэтиламинопентен-2, 1-диметиламино-5-пиперидинопентен-2, 1-пиперидино-5-диметиламинопентен-2, 1-пиперидино-5-диэтиламинопентен-2. Данные помещены в таблице 1.

транс-1-Диэтиламино-5-диметиламинопентен-2. В 150 мл жидкого аммиака было внесено 4 г (0,174 г-атома) натрия и 18,2 г

| А м п л н ы | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | Данные анализа | | | | | | Т. пл. в градусах С |
|---|----|---|------------------|--------|--------|--|----------------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|---------------------|
| | | | | | | | С | | Н | | N | | |
| | | | | | | | найдено | вычислено | найдено | вычислено | найдено | вычислено | |
|  $\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2$ | 77 | | 80—81 (4) | 1,4870 | 0,9912 | $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NCl}$ | 62,18 | 62,25 | 9,63 | 9,22 | 8,06 | 8,07 | 136 |
|  $\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2$ | 63 | | 84—85 (8) | 1,4805 | 0,8961 | $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}$ | 79,19 | 78,82 | 11,29 | 10,95 | 10,48 | 10,23 | 131 |
|  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ | 50 | | 71—72 (10) | 1,4748 | 0,8811 | $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}$ | 78,30 | 78,82 | 10,90 | 10,95 | 10,35 | 10,43 | 126 |
|  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ | 35 | | 112—113 (9) | 1,4589 | 0,8510 | $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_2$ | 72,00 | 72,53 | 12,20 | 12,10 | 15,20 | 15,37 | 151—152 |
|  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ | 55 | | 102—104 (10) | 1,4562 | 0,8502 | $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_2$ | 72,90 | 72,53 | 12,48 | 12,10 | 15,50 | 15,37 | 186—187 |
|  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{N}$ | 35 | | 114—115 (4—5) | 1,4875 | 0,9090 | $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2$ | 74,18 | 74,23 | 11,30 | 11,34 | 14,21 | 14,43 | 156 |
|  $\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ | 35 | | 118—120 (4) | 1,4855 | 0,9060 | $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2$ | 74,22 | 74,23 | 10,73 | 11,34 | 14,10 | 14,43 | 183 |
|  $\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ | 35 | | 128—129 (4) | 1,4820 | 0,8957 | $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2$ | 75,62 | 75,68 | 11,50 | 11,71 | 12,56 | 12,61 | 163 |
|  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (уис) | 90 | | 101—104 (9) | 1,4490 | 0,8280 | $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_2$ | 71,60 | 71,74 | 12,98 | 13,04 | 14,98 | 15,22 | 120—121 |

Продолжение таблицы 1

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
|---|----|-------------------|--------|--------|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|
| $(C_2H_5)_2NCH_2CH=CHCH_2CH_2N(CH_3)_2$ (цис) | 90 | 88—89 (7) | 1,4520 | 0,8280 | $C_{11}H_{24}N_2$ | 71,82 | 71,74 | 13,03 | 13,04 | 14,96 | 15,22 | 140 |
| $(C_2H_5)_2NCH_2CH=CHCH_2CH_2N(CH_3)_2$ (транс) | 95 | 90—91 (8) | 1,4510 | 0,8179 | $C_{11}H_{24}N_2$ | 71,18 | 71,74 | 13,38 | 13,04 | 15,21 | 15,22 | 159 |
| $(CH_3)_2NCH_2CH=CHCH_2CH_2N$  (цис) | 95 | 99—100 (6) | 1,4750 | 0,8785 | $C_{12}H_{24}N_2$ | 74,03 | 73,47 | 12,15 | 12,24 | 14,43 | 14,28 | 133—134 |
|  $NCH_2CH=CHCH_2CH_2N(CH_3)_2$ (цис) | 98 | 120—121 (10,5) | 1,4738 | 0,8736 | $C_{12}H_{24}N_2$ | 72,80 | 73,47 | 12,50 | 12,24 | 14,23 | 14,28 | 131 |
|  $NCH_2CH=CHCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ (цис) | 91 | 120—122 (6) | 1,4743 | 0,8723 | $C_{14}H_{28}N_2$ | 74,70 | 75,00 | 12,42 | 12,50 | 12,50 | 12,50 | 132 |

(0,1 моля) 1-диэтиламино-5-диметиламинопентина-2. Смесь при комнатной температуре перемешивалась в течение двух часов, после чего в реакционную смесь добавляли нитрат аммония до исчезновения синей окраски. После прибавления концентрированного водного раствора аммиака реакционную смесь многократно экстрагировали эфиром. Экстракт высушен сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 17,5 г (95%) *транс*-1-диэтиламино-5-диметиламинопентина-2; т. кип. 90—91° при 8 мм, n_D^{20} 1,4510, d_4^{20} 0,8179; M_{RD} найдено 60,55, вычислено 60,63. Найдено %: С 71,18; Н 13,38; N 15,21. $C_{11}H_{24}N_2$. Вычислено %: С 71,74; Н 13,04; N 15,22. Т. пл. пикрата 159°.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 13 II 1965

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱԾԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXXVIII. 2,3-Դիրքում չմագնցած կապ պարունակող 1,5-դիամինների սինթեզ

Ս. Թ. Բաբայան, Կ. Մ. Թահմազյան, Է. Ս. Սեմեյան և Գ. Թ. Բաբայան

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Չորրորդային ամոնիումային աղերի ճեղքման օրինաչափությունների ուսումնասիրմանը նվիրված աշխատանքի ընթացքում հարկ եղավ սինթեզել մի շարք I և II ընդհանուր կառուցվածքով դիամիններ: Այդ դիամինների սինթեզը հետաքրքրություն էր ներկայացնում նաև այն տեսակետից, որ նրանց համամասնները հալոնի են որպես ֆիզիոլոգիապես ակտիվ նյութեր:

Գրական տվյալների համաձայն, նման կառուցվածքով երկամինների սինթեզն հիմնականում իրագործվում է երկու տարբեր ուղիներով: Անհրաժեշտ դիակիրություն-3-իլ-ամինների սինթեզն իրագործել ենք մեր լաբորատորիայում մշակված եղանակով (IV), կատարելագործելով իզոմերացման ստադիան:

Առաջին անգամ նկարագրվող ամինների վերաբերյալ փորձնական տվյալները զետեղված են աղյուսակում:

Ստացված նախնական տվյալների համաձայն, սինթեզված նյութերն ունեն հիպոտենսիվ հատկություն:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. H. Blel, F. Diplerro, J. Am. Chem. Soc., 80, 4609 (1958).
2. J. Jacob, I. Marszak, S. Cruik, C. r., 239, 1561 (1954).
3. R. Epsztein, M. Olumiski, I. Marszak, Bull. soc. chim. France, 1953, 952.
4. A. T. Бабаян, Н. Г. Вартамян, ЖОХ, 26, 2789 (1956).
5. A. T. Бабаян, А. Г. Терзян, ДАН АрмССР, 9, № 3, 105 (1948).
6. A. T. Бабаян, Г. М. Мкрян, Н. Г. Вартамян, ДАН АрмССР, 19, 83 (1954).
7. J. H. Blel, F. Diplerro, J. Am. Chem. Soc., 80, 4616, (1958).
8. R. Hellman, G. Gaudemaris, P. Arnaud, Bull. soc. chim. France, 1957, 112.

Изучение совместной полимеризации 1,1,2,3-тетрахлорбутадиена-1,3 со стиролом, метилметакрилатом и хлоропреном

Г. Е. Крбекия, Э. Г. Синянян и А. Н. Акопян

Исследована совместная полимеризация 1,1,2,3-тетрахлорбутадиена-1,3 со стиролом, метилметакрилатом и хлоропреном. Изучена скорость сополимеризации мономеров при различных молярных соотношениях и определены константы относительных активностей мономеров. Установлено, что в реакциях сополимеризации с указанными мономерами тетрахлорбутадиен является неактивным компонентом ($r_1=0$).

Отмечено сильное ингибирующее действие тетрахлорбутадиена на скорость полимеризации стирола, метилметакрилата и — в меньшей степени — хлоропрена.

1,1,2,3-Тетрахлорбутадиен-1,3 (ТХБ) был синтезирован, независимо друг от друга, Акопяном с сотрудниками [1] и Стюартом [2] дегидрохлорированием 1,1,2,2,3,4-гексахлорбутана. Это соединение оказалось неспособным к отдельной полимеризации. После длительного нагревания мономер превращается в димер как в присутствии, так и в отсутствии инициатора [1]. Однако, наши работы показали, что он может участвовать в реакциях сополимеризации с другими мономерами. В запатентованной работе Стюарта сообщается о получении сополимеров этого вещества со стиролом и хлоропреном, обладающих высокой прочностью и морозостойкостью.

Целью настоящей работы являлось изучение закономерностей сополимеризации ТХБ со стиролом (С), хлоропреном (Х) и метилметакрилатом (ММА).

Экспериментальная часть

1,1,2,3-Тетрахлорбутадиен-1,3 получен по разработанной в лаборатории методике [1]. Продукт подвергали двукратной перегонке в вакууме и отбирали фракцию с т. кип. $64^\circ/19$ мм; n_D^{20} 1,5255.

Стирол—промышленный продукт—очищали двукратной перегонкой и отбирали фракцию с т. кип. $60^\circ/40$ мм; n_D^{20} 1,5462.

Метилметакрилат—промышленный продукт—подвергали двукратной перегонке и отбирали фракцию с т. кип. $96^\circ/680$ мм; n_D^{20} 1,4150.

Хлоропрен—промышленный продукт—очищали двукратной перегонкой и отбирали фракцию с т. кип. $55,5^\circ/680$ мм; n_D^{20} 1,4588.

Перекись бензоила с т. пл. 103° очищали переосаждением из хлороформного раствора добавлением двукратного количества метанола.

Для изучения совместной полимеризации смеси мономеров, взятых в различных молярных соотношениях, содержащие 0,1 мол. % перекиси бензоила, помещали в ампулы из стекла пирекс, из которых перед запаиванием эвакуировали воздух и заменяли азотом, свободным от кислорода. Сополимеризацию проводили в термостате при температуре 80°. Образовавшиеся сополимеры осаждали из реакционной смеси спиртом, после чего очищали двукратным осаждением спиртом из бензольного раствора и высушивали в вакууме при 45—50° до постоянного веса. Состав сополимеров определяли по результатам элементарного анализа на хлор и углерод. Результаты опытов приведены в таблицах 1, 2, 3.

Таблица 1

Сополимеризация тетрахлорбутадиена (M_1) со стиролом
(время сополимеризации 25 час.)

| №№ оп. | Состав исходной смеси | | | Конверсия, %/час | Содержание хлора в со- полимере, % | Мол. доля ТХБ в со- полимере, m_1 |
|-----------|-----------------------|--------|-----------------------------|---------------------|---|--|
| | ТХБ, г | С, г | мол. доля ТХБ, (M_1) | | | |
| 1 | 0,8605 | 4,0458 | 0,106 | 0,38 | 14,64 | 0,118 |
| 2 | 1,5156 | 3,5222 | 0,189 | 0,319 | 20,24 | 0,169 |
| 3 | 2,4371 | 3,0433 | 0,303 | 0,37 | 27,70 | 0,2555 |
| 4 | 3,1792 | 2,5604 | 0,402 | 0,374 | 31,00 | 0,281 |
| 5 | 3,9519 | 2,1408 | 0,500 | 0,389 | 36,00 | 0,344 |
| 6 | 5,3770 | 1,2539 | 0,698 | 0,260 | 41,66 | 0,412 |
| 7 | 6,9683 | 0,4161 | 0,9008 | 0,016 | 53,26 | 0,582 |

Таблица 2

Сополимеризация тетрахлорбутадиена (M_1) с метилметакрилатом

| №№ оп. | Состав исходной смеси | | | Время сополи- мериза- ции, час. | Конверсия, %/час | Содержа- ние хлора в сополи- мере, % | Мол. доля ТХБ в сополи- мере, m_1 |
|-----------|-----------------------|--------|-----------------------------|---------------------------------------|---------------------|---|---|
| | ТХБ, г | ММА, г | Мол. доля ТХБ, (M_1) | | | | |
| 1 | 0,9279 | 4,1883 | 0,103 | 40 | 0,41 | 8,7 | 0,065 |
| 2 | 1,7402 | 3,6853 | 0,197 | 40 | 0,183 | 14,73 | 0,1133 |
| 3 | 2,5178 | 3,0792 | 0,297 | 40 | 0,123 | 22,2 | 0,182 |
| 4 | 3,2642 | 2,5875 | 0,396 | 40 | 0,036 | 26,46 | 0,225 |
| 5 | 4,0553 | 2,1645 | 0,494 | 175 | 0,00954 | 29,34 | 0,255 |
| 6 | 5,4497 | 1,2201 | 0,703 | 175 | с л е д ы | | |
| 7 | 6,800 | 0,3718 | 0,905 | 175 | с л е д ы | | |

Сополимеризация тетрахлорбутадиена (M_1) с хлоропреном

| №№ оп. | Состав исходной смеси | | | Время сополимеризации, час. | Конверсия, %/час. | Содержание хлора в сополимере, % | Мол. доля ТХБ в сополимере, m_1 |
|--------|-----------------------|--------|--------------------------|-----------------------------|-------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| | ТХБ, г | Х, г | Мол. доля ТХБ, (M_1) | | | | |
| 1 | 1,0268 | 4,1367 | 0,103 | 0,5 | 36,2 | 43,62 | 0,0462 |
| 2 | 2,7888 | 2,9528 | 0,303 | 0,5 | 28,2 | 45,18 | 0,075 |
| 3 | 4,3121 | 2,4611 | 0,447 | 0,5 | 17,38 | 48,03 | 0,123 |
| 4 | 4,9579 | 1,5320 | 0,602 | 0,5 | 8,52 | — | — |
| 5 | 5,7659 | 1,1778 | 0,700 | 0,5 | 5,62 | 52,50 | 0,210 |
| 6 | 6,2101 | 0,7378 | 0,802 | 2,0 | 2,5 | 56,97 | 0,314 |
| 7 | 6,9201 | 0,3729 | 0,895 | 28 | 0,103 | 60,49 | 0,411 |

На рисунках 1 и 2 изображены зависимости скорости сополимеризации и состава полученных сополимеров от исходного соотношения мономеров.

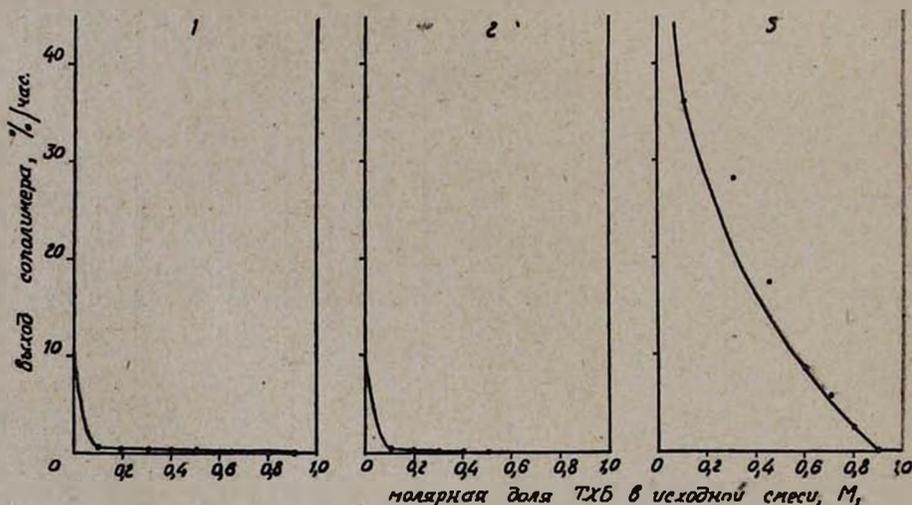


Рис. 1. Кривые зависимости скорости сополимеризации от состава исходной смеси мономеров для систем: ТХБ—С (1), ТХБ—ММА (2) и ТХБ—Х (3).

Константы относительных активностей мономеров r_1 и r_2 определяли графическим решением известного уравнения Майо и Льюнса [3]:

$$r_2 = \frac{M_1}{M_2} \left[\frac{m_2}{m_1} \left(1 + \frac{M_2}{M_1} r_1 \right) - 1 \right],$$

а также методом Файнмана и Росса. Результаты приведены в таблице 4.

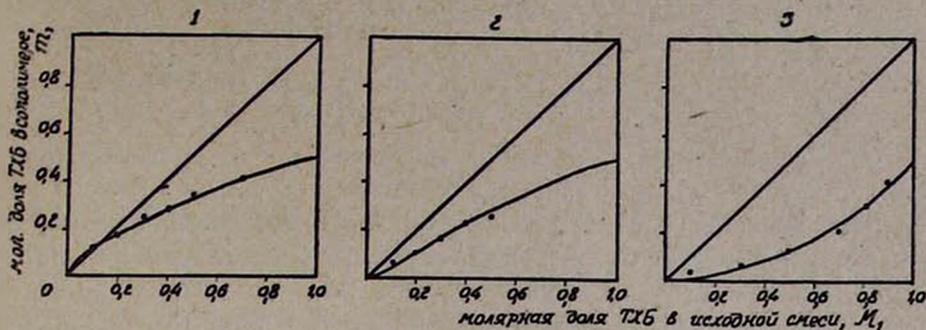


Рис. 2. Кривые зависимости состава сополимеров от состава исходной смеси для систем: (ТХБ—С (1), ТХБ—ММА (2) и ТХБ—Х (3).

Таблица 4

Значение относительных активностей

| Мономерная пара M_1 M_2 | Метод Майо и Льюиса | | Метод Файнмана и Росса | |
|--------------------------------|---------------------|-------|------------------------|-------|
| | r_1 | r_2 | r_1 | r_2 |
| ТХБ—С | 0 | 0,70 | 0 | 0,68 |
| ТХБ—ММА | 0 | 1,65 | 0 | 1,70 |
| ТХБ—Х | 0 | 5 | 0 | 5 |

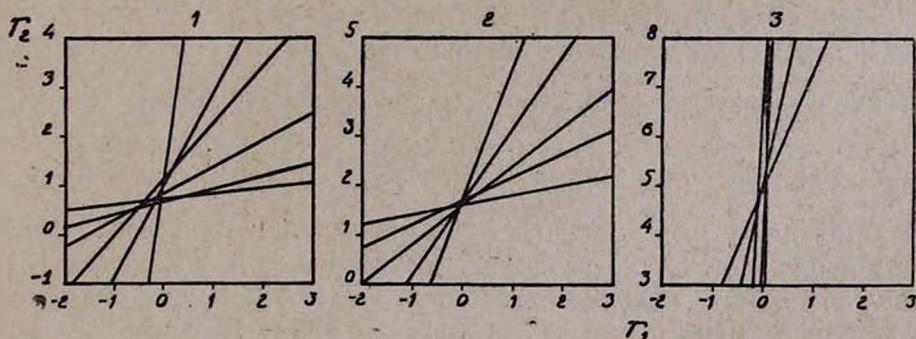
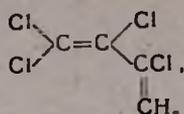


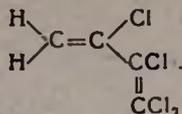
Рис. 3. Определение относительных активностей мономерных пар ТХБ—С (1), ТХБ—ММА (2) и ТХБ—Х (3).

Обсуждение результатов

Неспособность к полимеризации 1,1,2,3-тетрахлорбутадиена-1,3 легко объяснить, исходя из его структуры. ТХБ является ненасыщенным соединением с двумя сопряженными двойными связями; в одном конце имеет свободную метиленовую группу, в другом — водороды метиленовой группы замещены атомами хлора. Если рассмотреть каждую двойную связь в отдельности, то мономер принимает вид четырехзамещенного (I) и двухзамещенного (II) этиленов:



I



II

Соединения указанных типов неспособны к отдельной полимеризации по механизму 1,2 и 3,4 из-за стерических затруднений [4], вследствие большого объема заместителей. Полимеризация не может происходить и в 1,4 положении, так как двойная связь становится очень устойчивой ввиду экранирующего действия атомов хлора, и сопряженность не играет почти никакой роли в процессе отдельной полимеризации.

Однако, ТХБ, как показывают наши опыты, способен к совместной полимеризации. При 80° в присутствии 0,1 мол. % перекиси бензоила образуются сополимеры со стиролом и метилметакрилатом, но скорость сополимеризации резко уменьшается по сравнению со скоростями отдельной полимеризации этих мономеров.

При 0,1 молярной доле ТХБ в исходной смеси выход сополимера со стиролом составляет 0,38%/час и с ММА—0,41%/час. При молярной доле ТХБ в исходной смеси, равной 0,5 и более, смесь желтеет с заметным выделением хлористого водорода. Получение лучших выходов при сополимеризации с хлоропреном объясняется очень высокой скоростью отдельной полимеризации хлоропрена, хотя и в этом случае сильно сказывается замедляющее действие ТХБ, и кривая зависимости скорости от состава исходной смеси сильно падает.

Константы относительных активностей показывают, что скорость присоединения мономера ТХБ к своему радикалу равна 0 ($r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = 0$) у всех изученных систем, что свидетельствует о неспособ-

ности мономера к отдельной полимеризации. Из анализа состава сополимеров (рис. 2) и значений относительных активностей (табл. 4) видно, что все эти мономеры являются гораздо более активными, чем ТХБ, и сополимеры обогащаются вторым компонентом при всех соотношениях исходных смесей для систем ТХБ—ММА и ТХБ—Х. При сополимеризации со стиролом имеется момент азеотропии при молярной доле ТХБ, равной 0,17.

Известно [5], что мономеры с сопряженными двойными связями, а именно, хлорсодержащие соединения, являются очень активными компонентами в реакциях совместной полимеризации, а мономеры винилового типа — менее активными. Малая активность ТХБ указывает на то, что этот мономер в реакциях сополимеризации ведет себя как виниловое соединение. Колесников с сотрудниками [6] показали, что 1,1,2-трихлорбутadiен-1,3 также имеет низкую активность ($r_1 = 0,07$; $r_2 = 1,18$) при сополимеризации со стиролом. Структурное

сходство этого мономера с ТХБ очевидно, и значения относительных активностей для обоих мономеров хорошо согласуются.

Институт органической химии
АН АрмянССР

Поступило 1 VII 1965

1,1,2,3-ՏԵՏՐԱՔԼՈՐԲՈՒՏԱԴԻԵՆ-1,3-Ի ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ ԱՏԻՐՈԼԻ, ՄԵԹԻԼՍԵՏԱԿՐԻԼԱՏԻ ԵՎ ՔԼՈՐԱՊՐԵՆԻ ՀԵՏ

Գ. Ե. Կրբեկյան, Է. Հ. Սիբանյան և Ա. Ն. Հակոբյան

Ա մ փ ո փ ու մ

1,1,2,3-Տետրաքլորբուտադիեն-1,3-ը (ՏՔԲ) առանձին պոլիմերացման չի ենթարկվում, բայց դիտված է, որ ընդունակ է այլ մոնոմերների հետ համատեղ պոլիմերվելու: Այս աշխատանքում ուսումնասիրված են նրա համատեղ պոլիմերման օրինաչափությունները ստիրոլի, մեթիլմեթակրիլատի և քլորապրենի հետ 80°-ում, ընդունված, 0,1% բենզոլի պերքսիդի ներկայությամբ:

Դիտված է, որ քլորապրենի և մեթիլմեթակրիլատի հետ համատեղ պոլիմերիչիս, ստացված պոլիմերները հարստանում են վերոհիշյալ կոպոլիմերներով՝ վերցրած ամեն մի սկզբնական հարաբերության նկատմամբ, իսկ ստիրոլով հարստանում է վերջինիս 16 մոլային տոկոսից բարձր կոնցենտրացիաների դեպքում:

Որոշվել են հետազոտված սիստեմաներում մոնոմերների հարաբերական ակտիվության գործակիցները: Երեք դեպքում էլ տետրաքլորբուտադիենի հարաբերական ակտիվությունը հավասար է 0-ի, իսկ ստիրոլի, մեթիլմեթակրիլատի և քլորապրենի համար՝ համապատասխանորեն 0,7, 1,65 և 5-ի:

Այս տվյալներից երևում է, որ չնայած իր զուգորդված դիենային կապերին, տետրաքլորբուտադիենն իր ակտիվությամբ նման է վինիլային մոնոմերներին:

Ուսումնասիրված է նաև ՏՔԲ-ստիրոլ, ՏՔԲ-մեթիլմեթակրիլատ և ՏՔԲ-քլորապրեն մոնոմերային սիստեմների համատեղ պոլիմերման սկզբնական արագությունների կախվածությունը մոնոմերների սկզբնական կոնցենտրացիայից և դիտված է, որ ՏՔԲ-ն խիստ արգելակում է ստիրոլի և մեթիլմեթակրիլատի պոլիմերացումը, իսկ քլորապրենի պոլիմերման արագությունն աստիճանաբար նվազում է ՏՔԲ-ի կոնցենտրացիայի մեծացման հետ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Н. Акопян, А. М. Саакян, Э. А. Джавадян, ЖОХ, 33, 2965 (1963).
2. С. А. Stewart, Патент США, 3058, 960, (1962), С. А.: 58, 3583, (1963).
3. F. M. Lewis, F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., 66, 1594, (1950).
4. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений. Москва, 1958, 178.
5. T. Alfrey, Y. Bohrer, H. Mark, Copolymerization, N. Y., 1952.
6. Г. С. Колесников, А. П. Сунрун, Т. А. Соболева, В. А. Ершова, В. А. Бондарева, Высокомоле. соед., 4, 743 (1962).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 547.361.2+661.731.9+66.095.262.3

**Влияние некоторых примесей
 на эмульсионную полимеризацию винилацетата**

А. Е. Акопян, М. Б. Ордян, Г. М. Беляева и М. А. Маркосян

Введение в систему эмульсионной полимеризации винилацетата альдегидов алифатического и ароматического рядов (масляный альдегид и бензальдегид) приводит к снижению скорости полимеризации и уменьшению молекулярного веса получаемого полимера. Наличие 1—1,5% бензола в винилацетате незначительно влияет на процесс полимеризации, наличие же указанного количества пара-ксилола приводит к уменьшению как скорости полимеризации, так и молекулярного веса поливинилацетата.

Установлено, что ацетальдегид является лишь переносчиком цепи, а кротоновый альдегид оказывает ингибирующее действие на полимеризацию.

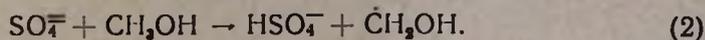
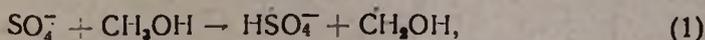
Ранее при участии одного из нас было разработано несколько систем для эмульсионной полимеризации [1—4].

Одна из этих систем состоит из воды, винилацетата, поливинилового спирта, бикарбоната натрия и персульфата аммония. Эта система дает поливинилацетат, пригодный для получения из него поливинилового спирта, применяющегося как эмульгатор и как продукт для получения ацеталей. Вторая система для эмульсионной полимеризации винилацетата отличается от первой системы тем, что бикарбонат натрия заменяется примерно эквивалентным количеством уксусной кислоты. Эта система дает более высокомолекулярный поливинилацетат и, следовательно, высокомолекулярный поливиниловый спирт, который используется для получения синтетического волокна „Еранит“.

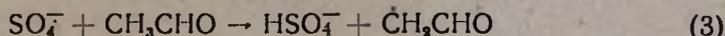
Хроматографический анализ состава винилацетата, выпускаемого ереванским заводом „Поливинилацетат“, показал наличие в винилацетате различных количеств примесей, основными из которых являются карбонильные соединения. Поэтому представляло определенный интерес изучение влияния небольших количеств этих примесей на скорость эмульсионной полимеризации винилацетата и на молекулярный вес получаемого при этом поливинилацетата, тем более, что небольшие количества этих соединений могут содержаться и в исходном мономере.

Прежде всего необходимо было выяснить, являются ли изученные нами системы эмульсионной полимеризации винилацетата иници-

ирующими системами? Применение персульфатов в процессах иницированной полимеризации различных мономеров в водных эмульсиях известно уже давно. Некоторыми исследователями установлен также механизм иницирования мономеров персульфатами [5]. Кроме того, иницированная полимеризация мономеров возможна также за счет свободных радикалов, возникающих при реакциях между персульфатом или сульфатными радикалами и примесями. Еще в 1903 году Мари и Бюеле [6] опубликовали данные относительно процесса разложения персульфатов в присутствии примесей. Было показано, что наличие метанола ускоряет процесс распада персульфата. В дальнейшем было установлено [5], что при этом происходит реакция не между персульфатом и метанолом, а между сульфатными ионами (радикалами) и метанолом.

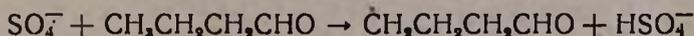


Аналогичным образом могут вести себя также карбонильные соединения:



Хотя результаты наших исследований показывают, что альдегиды при эмульсионной полимеризации винилацетата проявляют себя как переносчики цепи и приводят к снижению степени полимеризации поливинилацетата, они не могут служить основанием для отрицания возможности течения реакции (3). Наоборот, разница между поведением ацетальдегида и масляного альдегида при эмульсионной полимеризации винилацетата указывает на возможность течения реакции (3). Как показывают результаты проведенных нами опытов, наличие небольших количеств ацетальдегида приводит к снижению степени полимеризации поливинилацетата и совершенно не влияет на скорость полимеризации винилацетата. Наличие же эквивалентного количества масляного альдегида снижает как степень полимеризации поливинилацетата, так и скорость полимеризации винилацетата. Аналогично ведет себя и бензальдегид. Кротоновый альдегид, по сравнению с ацетальдегидом, замедляет процесс полимеризации примерно в 7—8 раз, таким образом, проявляя ингибирующее действие не только при полимеризации винилацетата в растворителях [7], но и при эмульсионной полимеризации винилацетата.

Снижение скорости полимеризации винилацетата в присутствии указанных выше соединений, возможно, объясняется сравнительно малой активностью возникающих при реакции радикалов



или потерей их активности за счет побочных реакций, протекающих при полимеризации винилацетата.

Эмульсионная полимеризация винилацетата проводилась по двум рецептам, первый из которых заключался в следующем: винилацетата 46,2; поливинилспирта 3,4; персульфата аммония 0,1; бикарбоната натрия 0,3; воды 50,0 весовых частей.

Второй рецепт отличался тем, что бикарбонат натрия был заменен эквивалентным количеством уксусной кислоты. Необходимые количества примесей добавлялись к исходному винилацетату, который был получен многократной ректификацией и имел следующие характеристики: температура кипения $72,2^{\circ}$ 680 мм, содержание ацетальдегида — следы, полимеризационная активность 0,7.

Экспериментальная часть

В целях определения влияния искусственно добавленных примесей (ацетальдегид, кротоновый и масляный альдегиды, бензальдегид, бензол, *n*-ксилол) на скорость эмульсионной полимеризации винилацетата и степень полимеризации поливинилацетата проводилось несколько серий опытов.

В полулитровую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой, термометром и механической мешалкой, сначала подавались водный раствор поливинилового спирта, бикарбонат натрия или уксусная кислота. Смесь нагревалась до 60° при перемешивании, затем к ней добавлялись часть винилацетата (25%) и водный раствор персульфата аммония. Остальная часть винилацетата добавлялась в течении 4 часов из капельной воронки. Процесс полимеризации считался законченным, когда содержание свободного мономера в получаемой поливинилацетатной водной дисперсии снижалось до 0,5%. Добавка определенных количеств вышеупомянутых соединений к исходному винилацетату не нарушала нормального хода течения эмульсионной полимеризации, не приводила ни к коагуляции системы, ни к уменьшению стойкости получаемых дисперсий. В зависимости от природы и количества добавок изменялась только продолжительность процесса, обеспечивающая полную конверсию мономера.

Полученные результаты приведены в таблице 1.

Первая серия опытов была посвящена влиянию альдегидов алифатического ряда — ацетальдегида и масляного альдегида; вторая серия — влиянию альдегида ароматического ряда — бензальдегида; третья серия опытов — влиянию бензола и *n*-ксилола на скорость полимеризации винилацетата и степень полимеризации поливинилацетата. Из полученных данных видно (оп. 2—6), что увеличение содержания ацетальдегида от 0,25 до 1,5% от веса винилацетата приводит к уменьшению степени полимеризации получаемого полимера в 7 раз, не оказывая какого-либо влияния на скорость полимеризации. При использовании же масляного альдегида, который имеет более длинный гидрофобный радикал, чем ацетальдегид (оп. 7—11), в количестве от

Таблица 1

Влияние примесей на процесс полимеризации винилацетата

| № оп- тов | Концентрация примеси от веса винилаце- тата в %-х | Продолжи- тельность реакции в часах | Содержание остаточного мономера в % | Степень полимери- зации |
|--------------------------|--|--|--|-------------------------------|
| 1 | 0,00 | 5,0 | 1,0 | 967 |
| Ацетальдегид | | | | |
| 2 | 0,25 | 5,0 | 2,0 | 735 |
| 3 | 0,50 | 5,0 | 1,2 | 463 |
| 4 | 0,75 | 5,0 | 1,0 | 243 |
| 5 | 1,00 | 5,0 | 1,1 | 177 |
| 6 | 1,50 | 5,0 | 0,7 | 106 |
| Масляный альдегид | | | | |
| 7 | 0,25 | 7,5 | 0,5 | 735 |
| 8 | 0,50 | 8,0 | 0,7 | 669 |
| 9 | 0,75 | 9,0 | 0,7 | 442 |
| 10 | 1,00 | 10,0 | 0,5 | 436 |
| 11 | 1,50 | 11,0 | 0,9 | 432 |
| Бензальдегид | | | | |
| 12 | 0,25 | 11,0 | 1,5 | 610 |
| 13 | 0,50 | 13,0 | 3,1 | 412 |
| 14 | 0,75 | 19,0 | 2,8 | 336 |
| 15 | 1,00 | 22,0 | 5,2 | 292 |
| 16 | 1,50 | — | — | — |
| Бензол | | | | |
| 17 | 0,25 | 13,0 | 0,7 | 732 |
| 18 | 0,50 | 14,0 | 0,6 | 717 |
| 19 | 0,75 | 15,0 | 0,3 | 732 |
| 20 | 1,00 | 16,0 | 0,5 | 735 |
| 21 | 1,50 | 17,0 | 0,8 | 700 |
| л-Ксилол | | | | |
| 22 | 0,25 | 6,0 | 0,8 | 955 |
| 23 | 0,50 | 7,0 | 1,2 | 824 |
| 24 | 0,75 | 8,0 | 0,9 | 700 |
| 25 | 1,00 | 9,0 | 0,8 | 654 |

0,25 до 1,5% от веса винилацетата, степень полимеризации поливинилацетата уменьшается всего лишь в 1,7 раза, а скорость полимеризации винилацетата — 1,4 раза. Увеличение содержания бензальдегида (оп. 12—16) в реакционной смеси от 0,25 до 1% от веса винилацетата приводит к уменьшению скорости полимеризации винилацетата и степени полимеризации полимера в два раза. При повышении содержания бензальдегида в винилацетате выше 1,5% происходит коагуляция системы.

Увеличение содержания бензола в исходном винилацетате от 0 до 1,5% (оп. 17—21) оказывает лишь незначительное влияние на молекулярный вес получаемого поливинилацетата. Содержание же примерно таких же количеств *n*-ксилола приводит к снижению как скорости полимеризации, так и молекулярного веса полимера почти в 1,5 раза.

Аналогичные результаты были получены при изучении влияния ацетальдегида на процесс эмульсионной полимеризации винилацетата при использовании второй системы.

Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2

Зависимость полимеризации винилацетата от содержания ацетальдегида

| №№ опы- тов | Содержание ацетальдегида в % от моно- мера | Содержание мономера в % | Вязкость в пуазах | Содержание сухого остатка в % | Степень полимери- зации |
|----------------|---|-------------------------------|----------------------|-------------------------------------|-------------------------------|
| 1 | 0,00 | 1,0 | 6,0 | 44,0 | 2325 |
| 2 | 0,25 | 1,00 | 3,5 | 41,0 | 2070 |
| 3 | 0,50 | 0,70 | 7,0 | 42,0 | 1930 |
| 4 | 0,75 | 0,90 | 6,0 | 43,5 | 992,5 |
| 5 | 1,00 | 0,95 | 5,0 | 43,8 | 733 |
| 6 | 1,50 | 0,90 | 5,0 | 43,0 | 394 |
| 7 | 2,00 | 0,90 | 5,0 | 44,0 | |

Эти данные показывают, что ацетальдегид является эффективным регулятором эмульсионной полимеризации винилацетата при использовании второй системы. Наличие незначительных количеств ацетальдегида в исходном винилацетате позволяет получить поливинилацетат с заданным молекулярным весом, не влияя при этом на скорость эмульсионной полимеризации винилацетата.

Результаты, полученные при изучении влияния кротонового альдегида на полимеризацию винилацетата, показывают, что наличие последнего в системе сильно замедляет процесс полимеризации.

Так например, при введении 0,2; 0,4; 0,6 и 1% кротонового альдегида конверсия винилацетата через 10 часов составляет всего лишь 86,3; 79,7; 79,9 и 79,0% соответственно. При продолжении же процесса конверсия винилацетата не увеличивается.

Таким образом, кротоновый альдегид, в отличие от масляного, оказывает ингибирующее действие на эмульсионную полимеризацию винилацетата.

ՄԻ ՔԱՆԻ ԽԱՌՆՈՒՐԴՆԵՐԻ ՆԵՐԳՈՐԾՈՒԹՅՈՒՆԸ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՎՐԱ

Հ. Ե. Հակոբյան, Ս. Բ. Օրդյան, Գ. Մ. Բելյանև և Ն. Ա. Մարկոսյան

Ա մ փ ո փ ու մ

Մի քանի ալիֆատիկ և արոմատիկ ալդեհիդներ, ինչպես օրինակ՝ կարադալդեհիդի և բենդալդեհիդի, առկալուծվումը վինիլացետատի էմուլսիոն պոլիմերացման սիստեմում իջեցնում է ինչպես վինիլացետատի պոլիմերացման արագությունը, այնպես էլ ստացվող պոլիմերի մոլեկուլային կշիռը: Վինիլացետատում աննշան է ($1-1,5^0/0$) բենզոլի առկալուծված ազդեցությունը պոլիմերացման պրոցեսի վրա, իսկ նուլնպիսի քանակությամբ պարա-քսիլոլի առկալուծվածն, ընդհակառակը, իջեցնում է ինչպես պրոցեսի արագությունը, այնպես էլ ստացվող պոլիմերի մոլեկուլային կշիռը:

Ցույց է տրված, որ ուսումնասիրվող սիստեմի համար քացախալդեհիդը աճող շղթայի կարգավորիչ է, իսկ կրոտոնալդեհիդը գործում է որպես պրոցեսի ինհիբիտոր:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Е. Акопян, В. А. Дадоян, В. Х. Ростомбекян, НТС ГНТК, Химия и химическая технология, № 1, 13 (1962).
2. А. Е. Акопян, В. А. Дадоян, НТС ГНТК, Химия и химическая технология, № 2, 3 (1962).
3. А. Е. Акопян, Л. С. Григорян, Н. А. Маркосян, ЖПХ, 37, 408 (1964).
4. А. Е. Акопян, „Синтетическое волокно на основе поливинилового спирта“, Госиздат АрмССР, 1961 г.
5. J. M. Kolthoff, J. K. Millor, J. Am. Chem. Soc., 74, 4419 (1952).
6. C. Marté, L. Bunei, Bull. soc. chim. France, 29, 930 (1903); J. Hermans, J. Appl. Chem., 5, № 1, 2, 147 (1962).
7. M. Matsumoto, H. Iwasaki, Chem. High. polymers (Japan), 4, 402 (1950); [C. A. 46, 6426 (1952)].

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.945.245.2+547.622+547.628.1

**Удобный метод сульфирования *n*-терфенила
 и дифенила**

С. А. Варданян и В. М. Айвазян

В одном из предыдущих сообщений [1] было показано, что 4-метокси-*n*-терфенил по своей сцинтилляционной активности превосходит *n*-терфенил приблизительно на 50—60%. В поисках нового метода синтетического получения 4-метокси-*n*-терфенила мы изучили реакцию сульфирования *n*-терфенила и разработали удобный способ получения *n*-терфенил-4-сульфокислоты. Пригодность этого метода была подтверждена также получением дифенил-4-сульфокислоты. Осуществить превращение *n*-терфенил-4-сульфокислоты в соответствующее окси-производное нам пока не удалось.

Экспериментальная часть

Сульфирование *n*-терфенила. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и механической мешалкой, вливается раствор 11,5 г *n*-терфенила в 250 мл дихлорэтана. К охлажденному ледяной водой раствору при перемешивании в течение 10—15 минут приливается раствор 6 г хлорсульфоновой кислоты в 50 мл дихлорэтана. Приливание сопровождается обильным выделением хлористого водорода, и вскоре прозрачный раствор превращается в белую кашицеобразную массу. После двухчасового стояния реакционная смесь отфильтровывается и 2—3 раза промывается небольшими количествами дихлорэтана. Отжатые белые кристаллы *n*-терфенил-4-сульфокислоты высушиваются на воздухе. Выход 15,5 г. (97,2%, теоретического количества). При нагревании выше 120° вещество постепенно чернеет и плавится в интервале 200—205°.

Попытки перевода сульфокислоты в окси-соединение путем сплавления и с едкими щелочами оказались безуспешными. По-видимому, при сплавлении происходит диспропорционирование, в результате чего из сплава сублимируется чистый *n*-терфенил.

Сульфирование дифенила. К охлажденному ледяной водой раствору 7,7 г дифенила в 50 мл дихлорэтана при перемешивании добавлено 5,8 г хлорсульфоновой кислоты в 25 мл дихлорэтана. Белый осадок отфильтровывается, 2—3 раза промывается небольшим коли-

чеством дихлорэтана и высушивается на воздухе. Выход составляет 11,1 г (95% теоретического количества), т. пл. 140°.

4-Оксидифенил. Хорошо измельченная смесь 32 г сухой калиевой соли дифенил-4-сульфокислоты и 96 г едкого кали сплавлена в сосуде из нержавеющей стали. На поверхности сплава постепенно накапливается маслянистый слой расплавленной калиевой соли 4-оксидифенила. После охлаждения сплав растворяется в воде, щелочной раствор фильтруется через стеклянный фильтр и подкисляется соляной кислотой. Белый осадок 4-оксидифенила отфильтровывается, промывается водой и перекристаллизуется из 50%-ного спирта. Выход 15,8 г (78% теоретического количества), т. пл. 159—161°, что соответствует литературным данным [2].

Институт физики
АН АрмССР

Поступило 28 XII 1964

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Варданян, А. Г. Варданян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 428 (1964).
2. Н. Suzumura, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 108 (1962).

Ընդհանուր և ֆիզիկական բիմիա

- Ա. Ն. Մամյան — Նատրիումի օքսալատ և կալիումի պերսուլֆատ առանցիայի նկատմամբ կուպրո և կուպրի իոնների կատալիտիկ ակտիվության վերաբերյալ 319
- Ա. Ա. Մարգարյան, Կ. Ա. Նվտրոպի — Ցերիումի խմբի հաղմայրու հոգերի ֆտորիդների հաճելուբաներով ֆտորաբերիլատային ապակիների ինֆրակարմիր սպեկտրները 323
- Կ. Ա. Կոստանյան, Է. Մ. Ալվտիայան — Կադմիումի և ցինկի օքսիդների ազդեցությունը հալած նատրիում-սիլիկատային ապակիների էլեկտրահաղորդականության վրա 330
- Լ. Գ. Մելքոնյան — Էմուլսիոն պոլիմերիզացիայի օրինաչափությունների մասին 338

Անօրգանական և անալիտիկ բիմիա

- Ա. Ն. Ավագյան, Ի. Ա. Կարապետյան — Երկարժեք մասնաձևի, նիկելի, պղնձի և ցինկի քլորիդների կոպուլեքսային միացությունները 2-քլորբուտան-2-ի հետ 351

Օրգանական բիմիա

- Գ. Մ. Մկրյան, Շ. Լ. Մճջոյան, Ն. Հ. Փափագյան, Ս. Մ. Գասպարյան — Չհագեցած ուղիղկալներ պարունակող եթերների առանցիաները. V. Բուտին-2-իլակիլ-եթերների կատալիտիկ ճեղքումը և 1,3-դիքլորբուտան-2-ի շեֆիզոքլորոացումը 355
- Ա. Գ. Մոցոյան, Լ. Ա. Հակոբյան — Սինթեզներ գիմեթիլվինիլեթիլիլկարբիմոլի գլիցիդիլային եթերի α-քսիդային օդակի մասնակցությամբ 362
- Ա. Թ. Բաբայան, Կ. Մ. Թամմագյան, Է. Ա. Անանյան, Գ. Թ. Բաբայան — Հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների քննադատումում XXXVIII. 2,3-Դիբրուլ շահեցած կապ պարունակող 1,5-դիամինների սինթեզ 366
- Գ. Ն. Կրբեյան, Է. Հ. Սիմանյան, Ա. Ն. Հակոբյան — 1,1,2,3-Տետրաքլորբուտադիեն-1,3-ի համատեղ պոլիմերման հետազոտումը ստիրոլի, մեթիլմետակրիլատի և քլորապրենի հետ 372

Քիմիական օեխնություն

- Հ. Ն. Հակոբյան, Մ. Բ. Օրդյան, Գ. Մ. Բելյուսև, Ն. Ա. Մարկոսյան — Մի քանի խառնուրդների ներգործությունը վինիլացետատի էմուլսիոն պրիմերացման վրա 378

Կարճ հաղորդումներ

- Ա. Ա. Վարդանյան, Վ. Մ. Այվագյան — պ-Տերֆենիլի և դիֆենիլի սուլֆիդացման հարմար մեթոդ 384

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

| | |
|--|-----|
| <i>А. И. Мамян</i> — О каталитической активности купро- и купри-ионов в отношении реакции оксалата натрия с персульфатом калия | 319 |
| <i>А. А. Маргарян, К. С. Евстропьев</i> — Инфракрасные спектры фторобериллатных стекол с малыми добавками фторидов редких земель цериевой группы | 325 |
| <i>К. А. Костянин, Э. М. Аветисян</i> — Влияние окислов кадмия и цинка на электропроводность расплавленных натрий-силикатных стекол | 330 |
| <i>Л. Г. Мелконян</i> — О закономерностях эмульсионной полимеризации | 338 |

Неорганическая и аналитическая химия

| | |
|--|-----|
| <i>С. Н. Авакян, Р. А. Карапетян</i> — Комплексные соединения хлоридов двухвалентного марганца, цинка, никеля и меди с 2-хлорбутеном-2 | 351 |
|--|-----|

Органическая химия

| | |
|---|-----|
| <i>Г. М. Мкрян, Ш. Л. Миджоян, Н. А. Папазян, С. М. Гаспарян</i> — Реакции простых эфиров с ненасыщенными радикалами. V. Каталитическое расщепление бутин-2-алкиловых эфиров и дегидрохлорирование 1,3-дихлорбутена-2 | 355 |
| <i>С. Г. Мацюни, Л. А. Акоюн</i> — Синтезы с участием α -окисного кольца глицидилового эфира диметилвинилэтилкарбинола | 362 |
| <i>А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян, Э. С. Ананян, Г. Т. Бабаян</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. XXXVIII. Синтез 1,5-диаминов, содержащих кратную связь в 2,3-положении | 366 |
| <i>Г. Е. Крбекия, Э. Г. Синанян, А. Н. Акоюн</i> — Изучение совместной полимеризации 1,1,2,3-тетрахлорбутадиена-1,3 со стиролом, метилметакрилатом и хлоропреном | 372 |

Химическая технология

| | |
|--|-----|
| <i>А. Е. Акоюн, М. Б. Ордян, Г. М. Беляева, М. А. Маркосян</i> — Влияние некоторых примесей на эмульсионную полимеризацию винилацетата | 378 |
|--|-----|

Краткие сообщения

| | |
|---|-----|
| <i>С. А. Вирданян, В. М. Айвазян</i> — Удобный метод сульфирования <i>p</i> -терфенила и дифенила | 384 |
|---|-----|

