

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПЕРЕНОСА ЦЕПИ  
ДОДЕКАНТИОЛОМ-1 ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ  
ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРОПРЕНА**

*P. B. Багдасарян*

В данной работе изучено влияние передатчика цепи — додекантиола-1 (ДТ) как регулятора молекулярного веса при эмульсионной полимеризации хлоропрена (ХП).

**Экспериментальная часть**

Кинетику полимеризации ХП изучали дилатометрическим методом [1] при 10—55°. Инициатором служил персульфат калия (0,6% от мономерной фазы). ДТ вносили в мономерную фазу из расчета 1 моль на моль ХП (0,02 г-экв/1000 г ХП). Эмульгатором служил алкилсульфонат натрия (Е-30). Концентрацию непрореагированного меркаптана [ДТ] определяли амперометрическим титрованием [2], а концентрацию непрореагированного мономера [М] — из данных выхода полимера (измеренных по сухому остатку); значения  $\bar{C} = k_p/k_{nep}$  определяли графически по наклону кривых зависимости  $\lg [\text{ДТ}]$  от  $\lg [M]$ .

Исходные вещества: двойной ректификат ХП, полученный на заводе, повторно ректифицировали на колонке с числом теоретических тарелок 12. Очищенный ХП имел следующие показатели:  $d_{20}^{20}$  0,9583 г/см<sup>3</sup>;  $n_D^{20}$  1,4583; т. кип. 59,4°. Чистоту ХП проверяли хроматографически [3]. Надсернокислый калий марки х.ч. предварительно перекристаллизовывали. Дисперсионная среда — дистиллированная вода.

**Результаты и их обсуждение**

Из рис. 1, а видно, что с увеличением температуры увеличивается скорость полимеризации.

Скорость расходования ДТ уменьшается с уменьшением температуры (рис. 1, б). Из рисунка видно, что с увеличением температуры полимери-

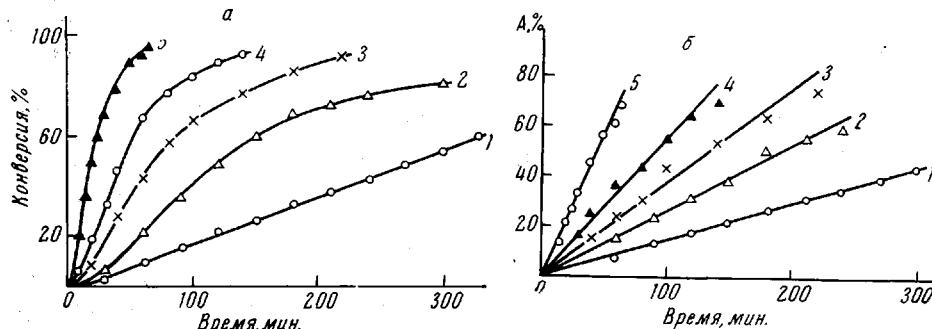


Рис. 1

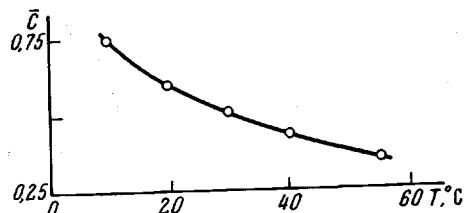


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость конверсии ХП (а) и расхода ДТ (б) от времени эмульсионной полимеризации при 10 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4) и 55° (5)

Рис. 2. Зависимость константы  $\bar{C}$  для ДТ от температуры эмульсионной полимеризации ХП

зации примерно в два раза увеличивается скорость расходования ХП по сравнению с расходом ДТ, что приводит к ухудшению регулирующей способности применяемого меркаптана. Из рис. 2 видно, что при эмульсионной полимеризации ХП по мере увеличения температуры полимеризации константа переноса  $\bar{C}$  цепи уменьшается от 0,75 при 10° до 0,36 при 55°, т. е. примерно в два раза.

Из данных измерений следует, что для регулирования молекулярно-весового состава полихлоропрена ДТ целесообразно использовать его при низкотемпературной полимеризации ХП.

ВНИИПолимер

Поступила в редакцию  
21 VIII 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Д. Бережной, Диссертация, 1962.
2. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Ж. В. Бунатянц, Арм. химич. ж., 19, 402, 1966.
3. Л. Г. Мелконян, К. А. Кургинян, И. Б. Хачваниан, Научно-технический сборник ГНТК СМ АрмССР, серия химия и химич. технол., 1962, № 3, 11.

УДК 541.49:542.973:678.664

### КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НЕКОТОРЫХ $\beta$ -ДИКЕТОНАТОВ И ИХ АДДУКТОВ В РЕАКЦИИ 1,6-ГЕКСАМЕТИЛЕНДИИЗОИДИАНАТА С ПОЛИДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬДИПИНАТОМ

**М. С. Федосеев, Д. Г. Батыр, Ю. Л. Белов,  
В. Е. Зубарева, В. Т. Балан**

Уретановые полимеры на основе алифатических диизоцианатов обладают рядом преимуществ перед полимерами на основе ароматических ди- и триизоцианатов [1].

Однако алифатические диизоцианаты менее активны в реакции образования полиуретанов, чем диизоцианаты ароматического ряда, что заставляет прибегать к катализитическому ускорению реакции. Наибольшее практическое применение в качестве катализаторов получили оловоорганические соединения и третичные амины, в частности карбоксилаты диалкилолова, некоторые производные олова(II) и высших жирных кислот [2] и триэтилендиамин [3].

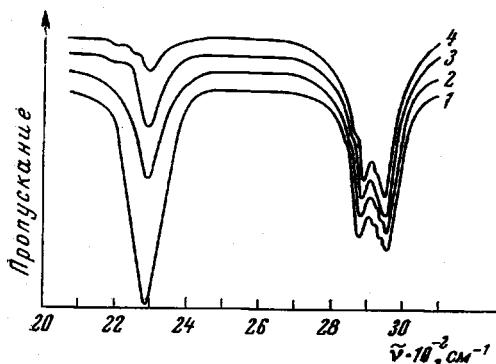


Рис. 1

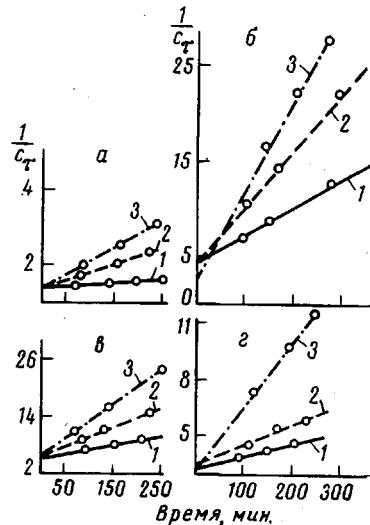


Рис. 2

Рис. 1. Изменение полосы поглощения NCO-групп во времени ( $\nu = 2280 \text{ см}^{-1}$ ) в ходе реакции ПДЭГА с ГМДИ в присутствии  $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$  при  $40^\circ$ : 1 - 20; 2 - 40, 3 - 50, 4 - 80 мин.

Рис. 2. Временная зависимость обратной концентрации NCO-групп для некatalитической реакции ПДЭГА - ГМДИ (a) и каталитической реакции в присутствии  $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$  (б),  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  (в) и ДБЛО (г) при 20 (1), 40 (2) и  $60^\circ$  (3)

Будучи сравнительно активными катализаторами, указанные соединения в то же время имеют ряд существенных недостатков - понижают термическую и гидролитическую устойчивость продуктов [4], ускоряют начальную стадию реакции уретанообразования, что приводит к резкому повышению вязкости реагирующей системы и создает трудности в технологических процессах. Поэтому представляется целесообразным отыскание новых специфических катализаторов с индукционным периодом, обладающих в то же время высокой каталитической активностью в данной реакции.