

## ISOQUINOLINE DERIVATIVES

### XXII. SYNTHESIS OF 1- AND 2-ALKYL-6,7-DIMETHOXY-1,2,3,4-TETRAHYDRO-ISOQUINOLINE-4-SPIRO-4'-CYCLOHEXANOLS

A. A. AGHEKIAN, L. Sh. PIRJANOV and E. A. MARKARJAN

The corresponding amides have been prepared by the interaction of 6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline-4-spiro-4'-cyclohexanol with acetic and propionic acid chlorides. The amides thus obtained have been reduced to amines with lithium aluminum hydride.

Dihydroisoquinoline has been obtained by the reaction of Bischler-Napieralski and subsequently reduced to tetrahydroisoquinoline.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. Shiral, T. Yashiro, T. Sato, Chem. Pharm. Bull., 17, 8, 1564 (1969).
2. Э. А. Маркарян, Ж. С. Арутюнян, Арм. хим. ж., 27, 779 (1974).
3. Э. А. Маркарян, Ж. С. Арустамян, С. С. Васильян, Арм. хим. ж., 28, 829 (1975).
4. А. А. Агекян, Л. Ш. Пирджанов, Э. А. Маркарян, Арм. хим. ж., 31, 9 (1978).
5. А. А. Агекян, С. В. Восканян, Л. Ш. Пирджанов, Э. А. Маркарян, Арм. хим. ж., 34, 6 (1981).

*Армянский химический журнал, т. 37, № 8, стр. 508—512 (1984 г.)*

УДК 678.744+66.022.38: 53

### ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННО НАПОЛНЕННОГО ПЕРЛИТОМ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

Э. В. ПОКРИКЯН, С. М. АЙРАПЕТЯН, Л. А. АКОПЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 III 1984

Исследованы физико-механические свойства материалов на основе полимеризационно наполненного перлитом поливинилацетата в зависимости от метода наполнения, гранулометрического состава наполнителя и структурирующих добавок.

Табл. 4, библиограф. ссылок 7.

Поливинилацетат (ПВА) широко используется в виде водных дисперсий в качестве клея [1], однако из-за низкой температуры стеклования он не нашел применения как пластик. По патентным данным, ПВА может использоваться в композициях с неорганическими наполнителями [2, 3]. В смеси со вспученным перлитовым песком и триметилолмеламином (модификатор) ПВА предложен в качестве легкого, пористого термоизоляционного материала [4]. Изготовление пресс-материалов на основе указанной смеси затруднено из-за выделения воды в процессе термообработки.

Ранее нами была разработана методика полимеризационного наполнения ПВА перлитовым песком [5], позволяющая получать порошкообразные композиты с широким интервалом соотношений полимер-наполнитель. Исследования показали, что материалы, полученные горячим прессованием наполненных пресс-порошков, полученных указанным методом, имеют приемлемые для конструкционных материалов физико-механические свойства, причем эти показатели выше, чем у материалов из пресс-порошков того же состава, полученных механическим смешением перлитового песка и поливинилацетатных готовых дисперсий (табл. 1). Это объясняется более равномерным распределением наполнителя в полимерной матрице при полимеризационном наполнении.

Таблица 1

Некоторые физико-механические свойства материалов, полученных из ПВА (50 масс. %)-перлитовых (50 масс. %) композитов, наполненных разными методами

Метод наполнения	Прочность на изгиб, кг/см <sup>2</sup>	Предельный угол изгиба, град	Удельная ударная вязкость, кг·см/см <sup>2</sup>	Твердость по Бринеллю, кг/мм <sup>2</sup>	Теплостойкость по Вика, °С
Полимеризационное наполнение	410	10	5,9	12,8	47
Механическое смешение дисперсии и наполнителя	200	8	2,8	—	53

Известно, что полимеры, полученные в присутствии неионогенных эмульгаторов, имеют более высокие физико-механические показатели, чем полученные в присутствии ионогенных. Такая же картина наблюдается и в случае материалов на основе полимеризационно наполненного перлитом ПВА (табл. 2), причем в данном случае это может быть обусловлено как пластифицирующим действием олеата натрия (ионогенный эмульгатор), так и возможностью вхождения поливинилового спирта (неионогенный защитный коллоид) в состав полимера путем акта передачи цепи с частичным структурированием [6].

Таблица 2

Некоторые физико-механические свойства материалов на основе ПВА-перлитовых композитов, полученных полимеризационным наполнением в присутствии разных эмульгаторов

Соотношение ПВА : перлит, масс. %	Эмульгатор	Прочность на изгиб, кг/см <sup>2</sup>	Предельный угол изгиба, град	Удельная ударная вязкость, кг·см/см <sup>2</sup>	Твердость по Бринеллю, кг/мм <sup>2</sup>
25 : 75	олеат Na	9	—	1,7	5,5
то же	ПВС	116	8,5	2,5	8,9
35 : 65	олеат Na	98	12,0	6,1	9,2
то же	ПВС	327	9,0	6,1	18,1
50 : 50	олеат Na	107	21,0	3,0	13,6
то же	ПВС	410	10,0	5,9	12,8
60 : 40	ПВС	311	21,0	3,2	17,3

Из табл. 2 видно также, что оптимальным соотношением ПВА-перлит является 35—50 : 65—50.

На физико-механические свойства пресс-материалов слабо влияет гранулометрический состав используемого при полимеризационном наполнении перлитового песка, при этом некоторое повышение свойств материалов наблюдается при уменьшении размеров частиц наполнителя (табл. 3).

Таблица 3

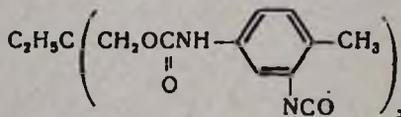
Зависимость физико-механических свойств пресс-материалов от гранулометрического состава вспученного перлитового песка. Состав компонента 50ПВА — 50 перлит

Размер частиц перлита, <i>мм</i>	Прочность на изгиб, <i>кг/см<sup>2</sup></i>	Предельный угол изгиба, <i>град</i>	Удельная ударная вязкость, <i>кг·см<sup>1/2</sup>/см<sup>2</sup></i>	Теплостойкость по Вика, <i>°С</i>
—50	485	12	4,9	42
50—75	482	12	4,0	38
80—100	460	16	4,3	40
150—200	395	15	3,8	39

Дальнейшего улучшения свойств материалов на основе наполненного ПВА можно добиться путем структурирования полимера в процессе прессования или в готовом материале. Как известно, ПВА трудно поддается структурированию. Наши попытки осуществить структурирование наполненного материала радиационным методом не увенчались успехом; увеличение дозы радиации ( $Co^{60}$ ) до 22 *Мрад* на воздухе и в атмосфере азота не влияло ни на растворимость, ни на физико-механические свойства.

Сшивку удается проводить добавлением к пресс-материалу перекиси бензоила [7], однако при этом резко падают физико-механические свойства из-за появления микродефектов (трещин и пустот) вследствие выделения легколетучих и газообразных продуктов.

Положительные результаты были получены при использовании в качестве модификатора



Модифицирование указанным триизоцианатом значительно повышает физико-механические показатели пресс-материалов. Исследования показали, что роль триизоцианата сводится не только к созданию собственной сетки, но и к вовлечению в трехмерную структуру основного полимерного связующего—ПВА на 40—60% (судя по растворимости). Такой эффект можно объяснить наличием в композите поливинилового спирта (табл. 4).

Физико-механические свойства пресс-материалов на основе наполненного перлитом ПВА, модифицированного триизоцианатом

Состав композита		Прочность на изгиб, кг/см <sup>2</sup>	Предельный угол изгиба, град	Удельная ударная вязкость, кг-см/см <sup>2</sup>	Твердость по Бриггелю, кг/мм <sup>2</sup>	Теплостойкость по Вика, °С
ПВА	35,0					
перлит	65,0	370	10	5,5	12	59
триизоцианат	6,7					
ПВА	35,0					
перлит	65,0	445	9	6,8	26	80
триизоцианат	13,4					
ПВА	50,0					
перлит	50,0	833	12	7,8	22	74
триизоцианат	20,0					

### Экспериментальная часть

*Полимеризационное наполнение ПВА вспученным перлитовым песком* в присутствии защитного коллоида—поливинилового спирта проводили по ранее описанной методике [5]. Полимеризационное наполнение с использованием олеата натрия в качестве эмульгатора осуществляли аналогично с заменой поливинилового спирта тем же количеством олеата натрия.

*Наполнение ПВА вспученным перлитовым песком из готовой дисперсии.* В реактор загружали 10 масс. ч. аппретированного хлорсиланами перлитового песка, добавляли 20 масс. ч. воды и перемешивали до получения равномерной суспензии. Затем медленно добавляли в условиях перемешивания 75 масс. ч. 13,3% заранее приготовленной водной дисперсии ПВА (готовили по ранее описанной для полимеризационного наполнения рецептуре без перлита). В суспензии доля ПВА составляет 10 масс. ч. После часового перемешивания добавляли коагулянт (40 мл 10% водного раствора хлористого натрия), перемешивали еще 20 мин, фильтровали и сушили готовый композит при 54° и 12 тор.

*Пресс-материал готовили следующим образом.* В предварительно нагретую до 140° пресс-форму загружали пресс-порошок, создавали давление 100 кг/см<sup>2</sup> и выдерживали при этих условиях 30 мин. Затем температуру понижали до 50° и вынимали из пресс-формы готовый материал.

Испытания на физико-механические свойства проведены в СПКБ Ереванского политехнического института по соответствующим ГОСТ.

ՊԵՐԼԻՏՈՎ ՊՈԼԻՄԵՐԻԶԱՑԻՈՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ ԼՑՈՆՎԱԾ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ  
ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՊԱՏՐԱՍՏՎԱԾ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Է. Վ. ՓՈՔՐԻԿՅԱՆ, Ս. Մ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Լ. Ա. ՀԱԿՈՔՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՏՈՅԱՆ

*Ուսումնասիրված են փրեցված պերլիտի փոշով պոլիմերիզացիոն եղանակով լցոնված պոլիվինիլացետատի հիման վրա պատրաստված նյութերի մի շարք ֆիզիկա-մեխանիկական հատկությունների կախվածությունը լցոնման եղանակից, օգտագործվող էմուլգատորի տեսակից, պերլիտի մանրահատիկությունից և մոդիֆիկատորի բնույթից:*

INVESTIGATION OF PROPERTIES OF MATERIALS  
PREPARED ON THE BASIS OF POLYVINYLACETATE  
IMPREGNATED WITH PERLITE

E. V. POKRIKIAN, S. M. AYRAPETIAN, L. A. AKOPIAN and S. G. MATSOYAN

Certain physico-mechanical properties of materials prepared on the basis of polyvinylacetate dilled by a polymerization method with perlite powder, depending of the filling technique, the kind of the emulsifier used, the perticle size of the perlite powder and the nature of the modifier have been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности, Изд. «Химия», М., 1976, стр. 202.
2. Пат. Австрия № 174468; С. А. 47, 5660 (1953).
3. Пат. ГДР № 102612; РЖХим, 20С680 (1974).
4. Авт. свид. СССР № 532594. Бюлл. изобр. № 39 (1976).
5. Л. А. Акопян, Э. В. Покрикян, С. М. Айрапетян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 35, 754 (1982).
6. F. D. Hartley, J. Polymer. Sci., 34, 397 (1959).
7. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, Изд. АН СССР, М.-Л., 1960, т. 1, стр. 258.

*Армянский химический журнал, т. 37, № 8, стр. 512—517 (1984 г.)*

УДК 615.462 : 615.451.35/0,3 : 617

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК, СОДЕРЖАЩИХ  
МАСЛОРАСТВОРИМЫЕ ПРЕПАРАТЫ

Г. А. ЧУХАДЖЯН, Ф. Л. САРҚИСЯН, С. А. ҚАРАПЕТЯН և Э. С. ГАБРИЕЛЯՆ

Ереванский медицинский институт

Поступило 22 VII 1983

Получены гомогенные эмульсии с облепиховым маслом, прополисом, цереброзидом и жирорастворимыми витаминами. На их основе получены биосовместимые самоклеющиеся полимерные пленки направленного действия.

Библ. ссылок 11.