

1. А. Л. Миджоян, Э. А. Маркарян, Р. С. Балаян, О. М. Авакян, А. С. Цатикян, Арм. хим. ж., 24, 791 (1971).
2. Э. А. Маркарян, Р. С. Балаян, О. М. Авакян, А. С. Цатикян, Арм. хим. ж., 29, 37 (1976).
3. Э. А. Маркарян, Р. С. Балаян, Арм. хим. ж., 32, 673 (1979).
4. А. Д. Гребенюк, В. М. Виноградова, ЖОрХ, 9, 85 (1973).
5. Э. А. Маркарян, Р. С. Балаян, Авт. свид. СССР № 572045 (1977), Бюлл. изобр. № 4 (1979); Англ. пат. 1532191 (1979); Франц. пат. 2377994 (1979).
6. Э. А. Маркарян, Р. С. Балаян, О. М. Авакян, А. А. Калтрикян, Авт. свид. СССР № 696009 (1979), Бюлл. изобр. № 41 (1979); Англ. пат. 1541197 (1979); Франц. пат. 2381021 (1981).

Армянский химический журнал, т. 57, № 8, стр. 525—527 (1984 г.)

УДК 531.10+661.494

ВЛИЯНИЕ ВСПУЧЕННОГО ПЕРЛИТА НА РАСПАД ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ

Э. В. ПОКРИКЯН, И. С. ЦАТУРЯН, С. М. АИРАПЕТЯН, Л. А. АКОЦЯН
и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 III 1984

Полимеризационное наполнение полимеров—удобный метод получения наполненных композитов с равномерным распределением наполнителя в полимере. Ранее нами было сообщено о полимеризационном наполнении поливинилацетата (ПВА) вспученным перлитом в присутствии защитного коллоида—поливинилового спирта (ПВС) [1, 2]. Для контролируемого проведения полимеризационного наполнения необходимо выяснение закономерностей процесса, в частности, влияния наполнителя на скорость отдельных актов полимеризации и на молекулярную массу наполненного полимера.

Настоящая статья посвящена изучению влияния аппретированного вспученного перлитового песка на распад инициатора полимеризации—персульфата калия (ПК). Показано, что аппретированный триметилхлорсиланом перлитовый песок существенно не влияет на скорость распада ПК, причем гранулометрический состав перлитового песка в интервале размеров частиц $50 \div 125$ мкм не играет роли (рис., кр. 2,3) (размельчение в указанных пределах из-за вспученности перлита не приводит к резкому увеличению удельной поверхности) и поэтому дальнейшие исследования проводились с одной фракцией наполнителя размером 50 мкм.

Как отмечалось выше, полимеризационное наполнение ПВА проводилось с использованием в качестве эмульгатора ПВС. В литературе имеются противоречивые данные по влиянию ПВС на распад ПК. В сообщениях [3, 4] показано, что ПВС ускоряет распад ПК, причем концентрация ПВС входит в общее уравнение в степени 0,5. Позже авторы

работы [5] приводят аналогичную цепную схему взаимодействия ПК с ПВС. Согласно другим авторам, изучившим реакцию спектрофотометрически с использованием дифенилпикрилгидразида, ПВС не влияет на распад ПК [6].

Результаты наших экспериментов показали, что в условиях полимеризационного наполнения в присутствии ПВС скорость распада ПК также возрастает (кр. 4); при добавлении стабильного радикала (СР) — 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиридилдоксила — кинетика распада ПК описывается кривой (кр. 5), начальный участок которой по наклону ближе к кинетической кривой распада ПК в отсутствие ПВС, а второй участок симбиотен кривой распада ПК в присутствии ПВС. В присутствии СР его реакция с ПК преобладает над реакцией ПК+ПВС, и ПК распадается со скоростью, близкой к скорости распада в отсутствие ПВС. По израсходованию СР начинает доминировать цепная реакция ПК+ПВС, и скорость распада ПК возрастает, приближаясь к скорости распада в присутствии ПВС.

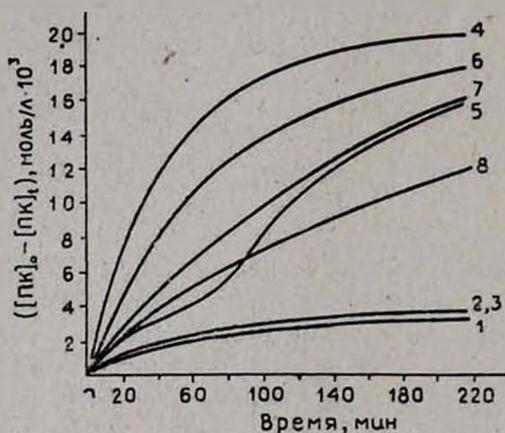
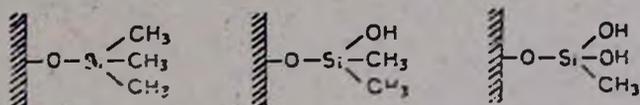


Рис. Кинетические кривые распада персульфата калия в водном растворе: 1 — в отсутствие ПВС и перлита, 2, 3 — в присутствии перлитового песка размером частиц — 50 и 100–125 мкм, аппретированных $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$, 4 — в присутствии ПВС. 5 — в присутствии ПВС с добавкой стабильного радикала, 6 — в присутствии ПВС и перлитового песка, аппретированного $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$, 7, 8 — то же, аппреты $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ и Cl_3SiCH_3 , соответственно; $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 0,021$ моль/л, $[\text{ПВС}] = 0,26$ моль/л, $[\text{СР}] = 0,0055$ моль/л, количество перлита 142,8 г/л, температура 60°C.

Интересно отметить, что в присутствии ПВС аппретированный перлитовый песок приводит к снижению скорости распада ПК (кр. 6). Наблюдаемое явление может быть обусловлено уменьшением однородной концентрации ПВС вследствие его адсорбции на поверхности аппретированного перлита, т. е. частичной гетерогенизацией. В пользу такого объяснения говорит усиление замедляющего действия перлитового песка при использовании в качестве аппретов $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ и Cl_3SiCH_3 (кр. 7,8) вместо $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ (кр. 6), когда на приобретенной органической поверхности перлита возможно образование гидроксильных

групп (за счет гидролиза атомов хлора, не участвовавших в образовании связи с перлитом),



дополнительно способствующих адсорбции ПВС путем образования водородных связей:

Экспериментальная часть

Аппретирование вспученного перлитового песка проводили по ранее описанной методике [1].

Кинетику распада ПК (3-кратно перекристаллизованного [7]) исследовали методом йодометрического титрования [8]. Условия проведения экспериментов приводятся под рисунком.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. А. Акопян, Э. В. Покрикян, С. М. Айрапетян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 35, 754 (1982).
2. Л. А. Акопян, Э. В. Покрикян, А. Е. Сардарян, И. С. Цатурян, С. Г. Мацоян, С. М. Айрапетян, Арм. хим. ж., 36, 262 (1983).
3. Н. М. Бейлерян, А. Л. Самвелян, О. А. Чалтыкян, Л. А. Варданян, Арм. хим. ж., 20, 338 (1967).
4. А. Л. Самвелян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, ДАН Арм. ССР, 43, 32 (1966).
5. Y. Jochito, N. Jasuko, S. Ichiro, J. Polym. Sci., Polym. chim. Ed., 12, 1829 (1974); РЖХим., 4С235 (1975).
6. A. S. Dupp, C. J. Tonge, Nuova chim., 49, 77 (1973).
7. А. М. Торонцева, В. М. Белгородская, В. М. Бондаренко, Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений, Изд. «Химия», Л., 1972, стр. 83.
8. С. А. Маширо, М. А. Шапиро, Аналитическая химия, Изд. «Высшая школа», М., 1963, стр. 288.

Армянский химический журнал, т. 37, № 8, стр. 527—530 (1984 г.)

УДК 547.94

МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУР АЛКАЛОИДОВ

Х. ГИДРИРОВАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ФУГАПАВИНА

В. А. МНАЦАКАНЯН и М. А. МАНУШАКЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мяндожяна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 VIII 1983

Алкалоид проапорфинового типа—фугапавин (I) [1, 2] (синоним — мекамбрин) [3], одно из главных оснований мака легучего, обладает антинаркотической активностью и относительно высокой токсичностью