

танолита, 3 г (0,06 моля) гидразингидрата и 10 мл этилового спирта кипятят на водяной бане 2 ч и отгоняют спирт. Кристаллический остаток промывают эфиром и сушат на воздухе (табл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1650 ($\text{C}=\text{O}$ амидн.), 1260 (COC), 1140 (CO в гидроксиле), 3300—3100 (OH и NH), δ_{NH} , 1630, δ_{NH} 1540. Для XI и XII также $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1600 $\nu_{\text{C-H}}$ 3050.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. М. Tabor, Н. Tabor, S. M. Roseatal, J. Biol. Chem, 208, 645 (1954).
- 2 Р. Р. Сафразбекян, Р. С. Сукасян, Фармакол. и токсикол., 1964, 213.
3. В. С. Арутюнян, Т. В. Кочикян, М. Г. Залинян, Арм. хим. ж., 35, 669 (1982).

Армянский химический журнал, т. 38, № 8, стр. 525—527 (1985 г.)

УДК 641.64.182.4/6

ИЗМЕНЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ЭМУЛЬСИИ ПРИ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

А. В. ГУКАСЯН, Г. С. АРУТЮНЯН, Г. А. МАНУКЯН и А. А. ОГАНЕСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 III 1985

Исчезновение мицелл [1, 2], отрыв микрокапель эмульсии от капель мономера [3, 4] и ряд других физико-химических процессов, сопутствующих полимеризации в эмульсиях, позволяют думать о том, что по ходу реакции существенно должна изменяться стабильность эмульсии и это изменение особенно резко должно наблюдаться в начальной стадии эмульсионной полимеризации.

В настоящей работе исследовано изменение скорости расслоения водно-стирольной эмульсии во времени при наличии и в отсутствие в системе реакции полимеризации. В качестве эмульгатора применялся алкилсульфат натрия (Е-30).

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Стабильность эмульсии к расслоению исследовалась в цилиндрической термостатируемой ячейке, снабженной вертикально-конусообразно вращающейся магнитной мешалкой, при температуре 50°. Ячейка загружалась мономером и водной фазой в соотношении 1 : 3, система интенсивно перемешивалась. В разные промежутки времени мешалка останавливалась, и измерялась скорость передвижения межфазной границы снизу вверх. Кинетические кривые, полученные для разных составов водной фазы, приведены на рис. 1, из которого видно, что в отсутствие полимеризации Е-30 в количестве до 15% по отношению к водной фазе не способен стабилизировать эмульсию (кр. 1 и 2). Падение скорости расслоения при увеличении концентрации эмульгатора от 8

до 15%, очевидно, связано с уменьшением размеров капель мономера и с увеличением вязкости среды. При наличии в водной фазе персульфата калия (0,5% по отношению к массе мономера) стабилизация эмульсии во времени носит качественно иной характер (кр. 3 и 4). Как видно из рис. 1, по истечении определенного времени (в зависимости от концентрации Е-30) расслоения эмульсии не наблюдается. Конверсия,

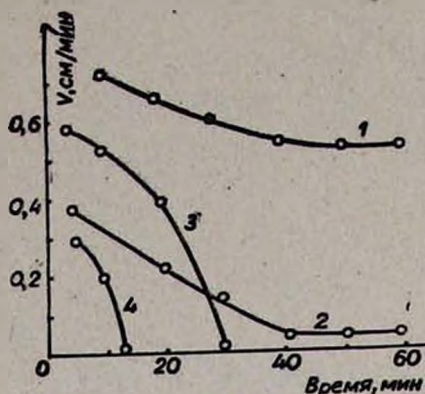


Рис. 1. Изменение скорости расслоения водно-стирольной эмульсии во времени при различных составах водной фазы: в 1 и 3 — Е-30, 8%, в 2 и 4 — 15%, $K_2S_2O_8$ в 1 и 2 отсутствует, в 3 и 4 — 0,5% по весу мономера.

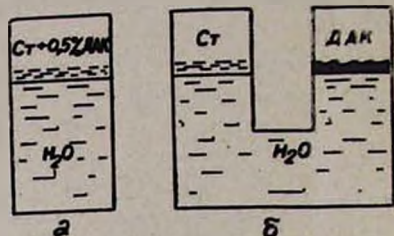
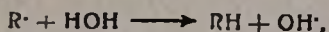


Рис. 2. Схемы статических опытов.

при которой эмульсия становится устойчивой, равна 9% и не зависит от концентрации эмульгатора (в пределах 8—15%). Полученные результаты позволяют предположить, что элементарные акты полимеризации, протекающие на межфазной границе, могут привести к дроблению системы, не связанному с наличием в системе эмульгатора. Для экспериментальной проверки этого предположения необходимо исключить из системы процессы дробления, обусловленные действием ПАВ и механическим перемешиванием. Этого можно добиться, проводя безэмульгаторную полимеризацию [5, 6] в статических условиях в присутствии маслорастворимого инициатора (исключая тем самым образование в воде поверхностно-активных олигомеров [6]). В качестве инициатора применялся динитрил азонизомасляной кислоты (ДАК). Схема опыта представлена на рис. 2а. В такой системе при 50° в статических условиях водная фаза превращается в неустойчивую полимерную дисперсию. В другой серии опытов, проведенной в трехфазной системе стирол (Ст)—вода—ДАК (рис. 2б), инициирование полимеризации осуществлялось на самой границе раздела фаз. В такой системе доставка инициатора к межфазной поверхности осуществляется диффузией его молекул через водную фазу. В этой серии опытов более наглядно можно наблюдать за процессом помутнения водной фазы, которое в начале локализовано у межфазной границы и постепенно распространяется по всему объему водной фазы. В отличие от двухфазной в трехфазной си-

стеме получается довольно устойчивая дисперсия, что, возможно, связано с реакцией первичных радикалов с водой



приводящей к образованию олигомеров с OH концевыми группами. По данным светорассеяния, дисперсные частицы, полученные в трехфазной системе, имеют диаметр порядка 2500 Å.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Юрженко, С. М. Минц, ДАН СССР, 47, 106 (1945).
2. W. D. Harkins, J. Am. Chem. Soc., 69, 522 (1947).
3. А. Б. Таубман, С. А. Никитина, В. И. Пригородов, Колл. ж., 27, 291 (1965).
4. И. А. Грицкова, Л. Н. Седякова, Д. С. Мурадян, А. Н. Проведников, ДАН СССР, 238, 607 (1978).
5. A. Kotera, K. Furusawa, I. Takeda, Koll-Zeitschr. u. Zeitschr. Polymere, 239, 677 (1970).
6. А. А. Оганесян, В. Г. Бояджян, А. В. Гукасян, С. Г. Мацоян, И. А. Грицкова, А. Н. Проведников, ДАН СССР, 281, 1145 (1985).

Армянский химический журнал, т. 38, № 8, стр. 527—528 (1985 г.)

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.655.6+615.32

ШИКОНИН И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ ИЗ КОРНЕЙ ОНОСМЫ ЩЕТИНИСТОЙ

Виды оносмы и некоторых других родов растений семейства бурачниковых привлекают внимание в качестве источников нафтохиноновых пигментов, в частности шиконина [1—4], проявляющих разностороннюю биологическую активность, в первую очередь антимикробную и противовоспалительную [5—7].

Продолжая исследования лекарственных растений Армении, мы изучили состав липофильных пигментов корней оносмы щетинистой (*Onosma setosum* Ledeb.), распространенной на территории республики [8].

Высушенные измельченные корни (734 г) экстрагировали бензол-ом, экстракт упарили, остаток—темно-бордовое масло разделили на колонке с силикагелем (200 г, марка КСК, фракция 100—40μ). Элюированием петролейным эфиром получили три вещества (I—III), однородных по ТСХ (силуфол, система—петролейный эфир—ацетон, 10 : 1).

Вещество I, C₁₆H₁₆O₆, т. пл. 147—148° (из гексана), R_f 0,20, идентифицировали по т. пл., [α]_D, УФ, ИК, ПМР, масс-спектрам как 5,8-диокси-2-(4-метил-1-окси-3-пентенил)-1,4-нафтохинон, известный как шиконин (I). Выход 0,07%. Ранее уже отмечалось наличие шиконина в корнях этого растения [4].