

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS
CXXXVI. REGIOCHEMISTRY OF (Z)-3-CHLORO-2-METHYL-1,3-ALKADIEN-5-ONES REDUCTION

G. G. MELIKIAN, E. B. BABAYAN, A. A. TOSSUNIAN and Sh. H. BADANIAN

Regiochemistry of (Z)-3-chloro-2-methyl-1,3-alkadien-5-ones reduction by zinc-acetic acid and zinc-copper couple has been investigated. It has been shown that hydrogenolysis of C—Cl bond and subsequent 3,4- and 1,4-reductions of dienic moiety result the formation of 2-methyl-1-alken-5-ones and 2-methyl-2-alken-5-ones. These products have been obtained in equal amounts when zinc-copper couple was employed, whereas the product of 3,4-reduction was found to be prevailed in the case of zinc-acetic acid. By detailed investigations of (Z)-3-chloro-2-methyl-1,3-hexadien-5-one reduction dynamics with zinc-copper couple certain conditions for isolation of reaction intermediate-(E)-2-methyl-1,3-hexadien-5-one have been found.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рыбинская М. И., Несмеянов А. Н., Кочетков Н. К. — Усп. хим. 1969, т. 38, с. 961.
2. Fieser L. F., Rajagopalan S., Wilson E., Tishler M. — J. Am. Chem. Soc., 1951 vol. 73, p. 4133.
3. Howe R., McQuilln F. J. — J. Chem. Soc., 1956, part V, p. 2670.
4. Меликян Г. Г., Бабаян Э. В., Баданян Ш. С. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, с. 375.

Армянский химический журнал, т. 40, № 7, стр. 458—463 (1987 г.)

УДК 54/541.64+678.6:674

СВОЙСТВА ПЛЕНОК И ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ
СИММ-ТРИАЗИНСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИАРИЛАТА

В. К. ПЫЖОВ, В. Е. СНЕГИРЕВ, А. Г. ГОЛЬНИК, Н. И. АСАТРЯН,
В. Н. ЗАПЛИШНЫЙ и Г. М. ПОГОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван
Всесоюзный научно-исследовательский институт
медицинской промышленности, Москва

Поступило 19 III 1986

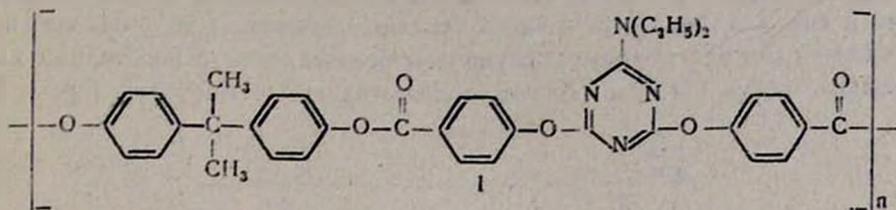
Исследованы некоторые физико-химические свойства пленок и покрытий на основе симм-триазинсодержащего полиарилата. Изучена устойчивость пленок к воздействию γ -излучения на воздухе и в инертной атмосфере; получены покрытия на металле и изучены их физико-механические свойства.

Табл. 2, рис. 1, библиограф. ссылки 6.

Ввиду комплекса ценных свойств полимеры, содержащие симм-триазинный цикл в составе макромолекул (политриазины), привлекают внимание исследователей [1, 2]. Длительное время не удавалось получить поликонденсационного типа политриазины с мол. массой, пре-

вышающей значения 10000 [1], а низкомолекулярность препятствовала проявлению хороших пленкообразующих свойств таких полимеров.

Недавно [3] нами сообщено о возможности получения триазинсодержащих полиарилатов со среднемассовой мол. массой, достигающей 95000, изучении их свойств и склонности к пленкообразованию. Настоящая работа посвящена изучению свойств пленок и покрытий на основе сим-триазинсодержащего полиарилата I строения:



Методом полива на целлофановые подложки 2—4% растворов полиарилата I в органическом растворителе с последующим высушиванием в течение 48 ч при 20° и 48 ч при 90—100° получали бесцветные эластичные пленки толщиной 40—60 мкм. Некоторые свойства полученных таким образом пленок представлены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства пленок на основе полиарилата I

Растворитель, из которого сформована пленка	d_4^{20} , кг/м ³	σ_{20} , МПа	$\sigma_{тек}$, МПа	ϵ_{25}	$tg \delta_{25}$	Относиг. удлинение, %	Многократный изгиб, циклы
Хлороформ	1218	9,3	3,7	2,73	0,006	12	660
Диоксан	1204	11,7	4,8	2,90	0,023	20	860
Бензол	~	36,3	14,1	—	—	26	2570

Как видно из таблицы, свойства пленок сильно зависят от типа растворителя, из которого сформована пленка.

В пленках, полученных из раствора полимера I в бензоле, при помощи рентгеноструктурного анализа выявлены следы кристалличности; в случае других растворителей структура пленок полностью аморфная. Судя по прочностным характеристикам (табл. 1), лучшим растворителем для получения пленок является бензол.

Пластифицирующий эффект остаточного растворителя в пленке, по видимому, вносит свой вклад в изменение ее свойств. Действительно, специальными опытами было установлено, что при высушивании пленок вышеописанным способом в их состав входит около 20% (от массы пленки) остаточного растворителя. Длительное (более 50 ч) дополнительное высушивание при 100°/10 мм позволяет снизить содержание растворителя в пленке до 5%. При уменьшении содержания остаточного растворителя в пленке значения максимума тангенса угла диэлектрических потерь ($tg \delta$) и диэлектрической проницаемости (ϵ), следовательно, и признаки сегментальной подвижности макромолекул, проявляются

при более высокой температуре (рис.). Это является прямым следствием снижения пластифицирующего эффекта остаточного растворителя, в результате которого внутри- и межмакромолекулярное взаимодействие в пленке усиливаются. Так, при содержании растворителя в пленке около 20% максимум групповой подвижности (первый максимум на кривой температурной зависимости $\text{tg } \delta$) находится в области 0°; по мере уменьшения содержания растворителя максимум сдвигается в область положительных температур (кр. 2, 3). Не безразличен в этом отношении и тип остаточного растворителя: при одинаковом 20% содержании диоксан сдвигает максимум групповой подвижности относительно хлороформа почти на 20° в область положительных температур (кр. 1, 2).

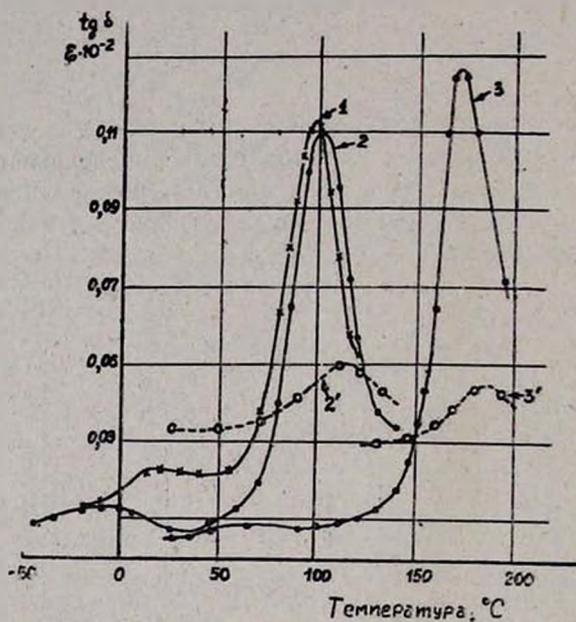


Рис. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ (1—3) и ϵ (2', 3') для пленок полиарилата I, полученных из раствора в диоксане (1) и хлороформе (2, 3) при остаточном содержании растворителя 20 (1, 2, 2') и 5% (3, 3').

Учитывая, что некоторые полиарилаты (например полифенолфталеинтерeftалат [4]) зарекомендовали себя как радиационнoстойкие материалы, представлялось целесообразным изучить на примере полиарилата I устойчивость симм-триазинсодержащих полиарилатов к воздействию γ -излучения. С этой целью сформованные из раствора в бензоле и высушенные до 5% содержания растворителя пленки I подвергали воздействию γ -излучения при температуре образцов пленки, не превышающей 50°. Облучению подвергали пленки, помещенные в стеклянные ампулы, которые заполняли гелием или воздухом и запаивали.

Как видно из данных табл. 2, облучение пленок, находящихся в атмосфере гелия в дозах от 50 до 300 *Мрад*, не приводит к заметному изменению их прочности. Небольшое снижение относительного удлинения могло быть вызвано структурными изменениями пленок. Однако даже после увеличения дозы облучения до 500 *Мрад* цвет пленок, раствори-

мость и вязкостные характеристики их растворов остаются неизменными. Не обнаружено никаких изменений и в ИК спектрах облученных пленок по сравнению с необлученными. После вскрытия ампул с облученными пленками газообразных продуктов разложения (по данным ГЖХ) не обнаружено. Следовательно, полиарилат I в инертной атмосфере устойчив к воздействию γ -излучения в дозах до 500 *Мрад* и более.

Таблица 2

Влияние γ -облучения на физико-механические свойства пленок
на основе полиарилата I

Доза облучения, <i>Мрад</i>	Толщина пленок, <i>мкм</i>	Относительное удлинение, %, после облучения в среде		σ_p , <i>МПа</i> , после облучения в среде	
		гелия	воздуха	гелия	воздуха
0	50	7,0	7,0	37,0	37,0
50	40	5,6	—	38,6	—
150	50	5,6	3,7	36,0	15,0
200	50	5,6	1,2	36,0	6,2
250	60	5,2	—	36,8	—
300	50	5,0	—	37,8	1,2

При облучении же в воздушной среде (табл. 2) уже при дозе в 150 *Мрад* происходит заметное уменьшение прочности пленок, что, вероятно, связано с протеканием окислительной деструкции. Согласно данным ИК спектроскопии, при облучении в воздушной среде в дозе до 150 *Мрад* существенных структурных изменений в строении полимера I не наблюдается. При дозе облучения, превышающей 200 *Мрад*, наблюдается постепенное нарастание интенсивности и уширение в сторону низких частот полосы поглощения C=O группы (ν 1740 $см^{-1}$), достигающее максимума при 700 *Мрад*. При этом в ИК спектре полимера I возникает также слабой интенсивности уширенная полоса при 3400—3150 $см^{-1}$, характерная для ОН карбоксильной группы, другие области спектра остаются без заметных изменений. При дозе облучения, равной 200 *Мрад*, наблюдается 2-кратное, а при 700 *Мрад*—10-кратное уменьшение вязкости растворов облученного полиарилата I. При 700 *Мрад* на воздухе пленка становится хрупкой и слегка темнеет. Таким образом, при облучении триазинсодержащего полиарилата I на воздухе дозой более 200 *Мрад* в результате интенсивно протекающих деструктивных процессов наблюдается снижение молекулярной массы полимера и ухудшение прочности пленок на его основе. В целом, по радиационной стойкости полиарилат I приближается к полифенолфталеинтерфталату [4].

Исследована также возможность получения покрытий на основе полиарилата I. Нанесением 5% растворов этого полимера в толуоле на предварительно обработанную согласно [5] поверхность пластин стали-3 (нанесение двуслойное с интервалом в 30 *мин* с последующим вы-

сушиванием 24 ч при 20° и еще 1 ч при 100°/10 мм) получены покрытия на металле. Такие покрытия толщиной около 50 мкм имеют ровную, прозрачную и бесцветную глянцевую поверхность; их адгезия (методом решетчатых надрезов) составляет 1 балл, а прочность при ударе превышает 4,4 н. м.

Полученные таким образом данные, а также высокая тепло- и термостойкость исследованного полиарилата [3] позволяют заключить, что подобного строения политриазинны могут представлять значительный интерес в качестве основы для получения пленок и покрытий, отличающихся хорошими физико-механическими характеристиками, тепло- и термостойкостью, а также устойчивостью к воздействию γ -излучения.

Экспериментальная часть

Полиарилат I, полученный в соответствии с [3], имеет характеристики: $[\eta] = 0,61$ дл/г при 20°, $\bar{M}_w = 95000$, $T_{разл} = 300-315^\circ$, $T_c = 164^\circ$, $T_{тек} = 207^\circ$, температура начала разложения на воздухе — 320°. Вязкостные характеристики образцов пленок до и после облучения определяли в капиллярном вискозиметре Уббелоде для растворов полимера в диоксане. ИК спектры сняты на приборе UR-20 для образцов полиарилата в виде пленок на поверхности кристаллов КВг. Рентгеноструктурный анализ пленок проводили на дифрактометре ДРОН-1,5 с режимом трубки 30 кВ, 20 мА, с никелевым фильтром при 10—77°. Предел прочности пленок при растяжении, предел текучести, относительное удлинение и многократный изгиб определяли на приборах EZ-100 и ДР-5/3 по ГОСТ 11262-72. Диэлектрические характеристики пленок исследовали при помощи универсального моста Е7-4 по ГОСТ 22372-77, используя для регулирования температуры препаративный столик микронагревателя «Воэтиус». Облучение пленок полиарилата проводили от источника Со₆₀ на установке «РХ-гамма» с мощностью дозы 2 Мрад/ч. Ударную прочность покрытия определяли на приборе У-1А по ГОСТ 4765-59. Все использованные растворители предварительно высушивали и очищали общепринятыми методами [6].

սիմ-ՏՐԻԱԶԻՆ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՊՈԼԻԱՐԻԼԱՏԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ԹԱՂԱՆԹՆԵՐԻ
ԵՎ ԾԱԾԿՈՒՅԹՆԵՐԻ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Վ. Կ. ԳԵՃՈՎ, Վ. Ե. ՍԵԳԻՐՅՈՎ, Ա. Գ. ԳՈՒՆԿ, Ե. Ի. ԱՍԱՏՅԱՆ,
Վ. Ե. ԶԱՊԻՇԵՆԻ Ե Գ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է սիմ-տրիազին պարունակող պոլիարիլատի հիման վրա թաղանթների և ծածկույթների մի շարք ֆիզիկա-քիմիական հատկությունները: Թաղանթները պատրաստվել են պոլիարիլատի լուծույթներից ցելոֆանային հիմքի վրա: Ուսումնասիրված է օրգանական լուծիչի տեսակի և բնույթի ազդեցությունը թաղանթների ֆիզիկո-մեխանիկական և էլեկտրական հատկությունների վրա, ինչպես նաև նրանց կալոնույթունը γ -ճառագայթման նկատմամբ օդում և իներտ մթնոլորտում: Ստացված են ծածկույթներ մետաղի (պողպատ-3) վրա և ուսումնասիրված է նրանց հատկությունները:

THE PROPERTIES OF FILMS AND COATINGS DERIVED FROM s-TRIAZINECONTAINED POLYARYLATES

V. K. PYZHOV, V. Ye. SNEGIRIOV, A. G. GOLNIK, N. I. ASATRIAN,
V. N. ZAPLISHNY and G. M. POGHOSSIAN

Some physico-chemical properties of films and coatings derived from s-triazinecontained polyarylates have been investigated. The stability of the films to γ -irradiation on air as well as in inert medium has been studied. The coatings on metal surface have been obtained and their physico-mechanical properties have been investigated.

ЛИТЕРАТУРА

1. Панкратов В. А., Виноградова С. В. — Усп. хим., 1972, т. 41, № 11, с. 117.
2. Заплишний В. Н., Погосян Г. М. — Пласт. массы, 1983, № 4, с. 14.
3. Пызхов В. К., Заплишний В. Н., Харатян В. А., Цатурян И. С., Погосян Г. М. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 4, с. 259.
4. Коршик В. В., Ляшевац В. В., Родэ В. В., Тимофеева Г. И. — ВМС, 1975, т. 17А, № 8, с. 1684.
5. Карякина М. И. — Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий. М., Химия, 1977, с. 79.
6. Гордон А., Форд Р. — Спутник химика. М., Мир, 1976, с. 438.

Армянский химический журнал, т. 40, № 7, стр. 463—464 (1987 г.)

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.294.314.07(088.8)

ПОЛУЧЕНИЕ 5-МЕТИЛ-3-БУТИЛ-3-КАРБЭТОКСИ-5-АЦЕТИЛПИРРОЛИДОНА-2

Известно, что бромирование этиловых эфиров 2,4-дизамещенных-5-оксогоксановых кислот эквимолярным количеством брома приводит к соответствующим 4-бромпроизводным, которые при перегонке легко циклизуются, образуя 2,4-дизамещенные-4-ацетил-4-бутанолиды с высокими выходами [1, 2].

Нами найдено, что бромирование этилового эфира 4-метил-2-бутил-2-циан-5-оксогоксановой кислоты (I) в аналогичных условиях и последующая циклизация полученного бромпроизводного безводным ацетатом натрия приводят к 5-метил-3-бутил-3-карбэтоксиг-5-ацетилпирролидону-2 (II).

