

ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱԶԱՆԳՎԱԾԱՅԻՆ
ԲԱՇԽՄԱՆ ԿԱՐԳԱՎՈՐՈՒՄԸ

Ա. Զ. ԲԱՐՍԵԳՅԱՆ, Ռ. Վ. ԲԱԴԴԱՍԱՐՅԱՆ, Գ. Ք. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ,
Ս. Հ. ԶԱԽԱՐՅԱՆ և Ն. Մ. ԴԱՎԹՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ քլորոպրենի էմուլսիոն պոլիմերացման պրոցեսում որպես մոլեկուլային զանգվածի և մոլեկուլազանգվածային բաշխման կարգավորիչ հաշոգոթյամբ կարելի է կիրառել մոնոիզոթիուրոնիումի աղեր, իսկ որպես ստրուկտուրացնող ազենտ՝ բիս-իզոթիուրոնիումային աղեր:

REGULATION OF POLYCHLOROPRENE MOLECULAR-WEIGHT
DISTRIBUTION

A. J. BARSEGHIAN, R. V. BAGHDASSARIAN, G. T. MARTIROSIAN,
S. O. ZAKHARIAN and N. M. DAVTIAN

It has been established that in emulsion polymerization of chloroprene as a regulator of molecular weight and molecular-weight distribution monoisothiouonium salts can be used, as to bisisothiouonium salts, the latter can be used as structure-forming reagents.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Барсегян А. Дж., Багдасарян Р. В., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 9, с. 581.
2. Мелконян Л. Г., Багдасарян Р. В., Бунатянц Ж. В. — Арм. хим. ж., 1966, т. 19, № 6, с. 402.
3. Цветков В. Н., Сказка В. С. — Оптика и спектроскопия, 1959, т. 7, № 6, с. 808.
4. Шатенштейн А. И., Вырский Ю. П., Правикова Н. А., Алиханов П. П., Жданов К. Н., Изюмников А. Л. — Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весагового распределения полимеров. М., Химия, 1964, с. 188.
5. Геворкян А. В., Багдасарян Р. В., Мелконян Л. Г. — Арм. хим. ж., 1966, т. 19, № 4, с. 245.

Армянский химический журнал, т. 41, № 10, стр. 649—654 (1988 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 549.674 : 542.65

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
КЛИНОПТИЛОЛИТА В ПРОЦЕССЕ
ЩЕЛОЧНОЙ ОБРАБОТКИ

М. Н. КОСТАНДЯН, С. Г. БАБАЯН и М. А. БАЛАЯН

Армянский филиал ВНИИ ИРЕА «Рвахром», Ереван

Поступило 1 X 1986

Известно, что при щелочной обработке природных алюмосиликатов могут происходить полиморфные превращения минералов, сущность ко-

торых заключается в перегруппировке кремнеалюмоокислородных тетраэдрических блоков и изменении распределения связи Si—Al [1].

Для исследования фазовых превращений в процессе щелочной обработки продукта использовали природный цеолит—клиноптилолит Номберянского месторождения Армянской ССР (фр. < 500 мкм).

Процесс модифицирования клиноптилолита осуществляли путем варьирования концентрации натриевой щелочи в пределах 0,5÷12 н. Щелочную обработку клиноптилолита производили при 371±2 К в термостате в условиях тщательного перемешивания ($n = 300 \pm 50$ об/мин) в течение 5 ч. Твердую фазу отделяли от жидкой на вакуум-фильтре. Отмывку конечного продукта производили дистиллированной водой комнатной температуры. Продукт сушили при 393±5 К в течение 4 ч.

Образцы клиноптилолита, подвергнутые щелочной обработке, анализировали химическим методом. Результаты химического анализа клиноптилолита представлены в табл. 1.

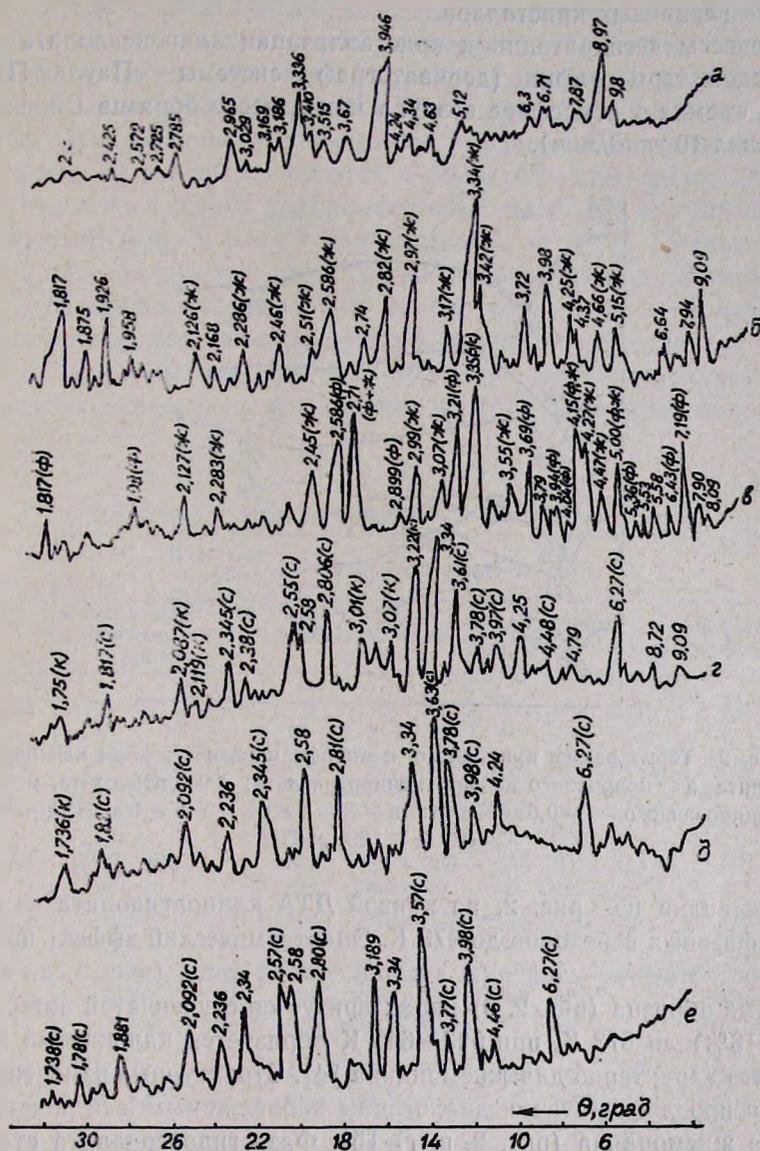
Таблица 1
Химический состав модифицированных форм клиноптилолита

№ обр.	Концентрация NaOH, н	Окисидные компоненты, масс. %						$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	
а.	—	68,70	12,08	4,44	0,95	1,45	2,12	9,70
б.	0,5	68,10	13,10	4,76	1,89	1,64	1,95	8,87
в.	3,0	55,90	18,87	6,00	2,81	4,50	2,29	5,03
г.	6,0	48,80	20,25	7,25	3,20	6,00	2,20	4,11
д.	9,0	46,00	20,45	7,70	3,34	8,87	2,24	3,83
е.	12,0	45,00	21,85	7,74	3,50	9,12	2,35	3,50

Рентгенофазовый анализ образцов клиноптилолита проводили на дифрактометре ДРОН-2 со скоростью сканирования 2 град/мин в CoK α -излучении. Исследования показали, что при обработке клиноптилолита 0,5 н раствором NaOH в течение 5 ч образуются кристаллы жисмондина (рис. 1, б). При увеличении концентрации натриевой щелочи процесс полиморфизма заметно усложняется. Так, при обработке клиноптилолита 3 н раствором NaOH наблюдали наложение двух фаз филлипсита и жисмондина (рис. 1, в), причем обе фазы относятся к первой структурной группе классификации цеолитных систем [2]. Сравнение моделей структур филлипсита и жисмондина показало их большое сходство. Большинство межплоскостных расстояний в кристаллах совпадает, что приводит к близкому подобию рентгенограмм. При этом число тетраэдров SiO₄ в единице объема одинаково, вследствие чего значения плотностей и доля свободного объема также идентичны.

Рентгенографические исследования показали, что увеличение концентрации раствора NaOH способствует превращению клиноптилолита в фельдшпатонды. При использовании 6 н раствора NaOH образуется канкринит и гидросодалит (рис. 1, г). Концентрации раствора NaOH 9 и 12 н приводят к образованию фазы основного содалита (рис. 1, д, е).

Параметр элементарной ячейки полученного цеолита ($a=8,843 \pm 0,006 \text{ \AA}$) идентичен по своему значению с цеолитом HS или Zh ($a=8,86 \text{ \AA}$) [3].



Гис. 1. Диффрактограммы природно-о и модифицированных форм клиноптилолита: а — природный цеолит-клиноптилолит; б — клиноптилолит, модифицированный 0,5 M раствором NaOH; в — 3 M раствором NaOH; г — 6 M раствором NaOH; д — 12 M раствором NaOH ($T=371 \pm 2 \text{ K}$, $\tau=5 \text{ ч}$).

Кристаллооптические и рентгеноструктурные исследования показали на частичное превращение кристаллической фазы клиноптилолита в основной содалит. Для увеличения содержания гидросодалита в общей массе цеолита длительность процесса щелочной обработки бы-

ла увеличена до 24 ч. Продление процесса кристаллизации продукта способствует качественному улучшению новообразованного минерала. Дифрактограммы после 120 ч процесса подтверждают отсутствие посторонних фаз, кроме основного содалита, и достаточную полноту реконструкции первичных кристаллов.

Процессы дегидратации и кристаллизации клиноптилолита изучали методом термографии (дериватограф системы «Паулик-Паулик-Эрдей», съемка в атмосфере воздуха при навеске образца 1 г, скорость нагревания 10 град/мин).

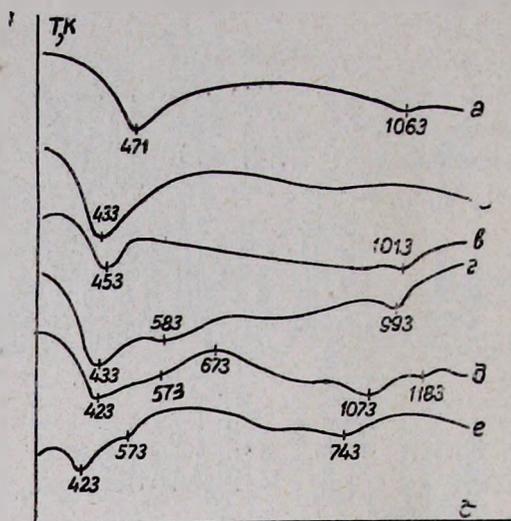


Рис. 2. Термограммы природного и модифицированных форм клиноптилолита: а — природного цеолита-клиноптилолита; клиноптилолита, модифицированного: б — 0,5 н NaOH; в — 3 н NaOH; г — 6 н NaOH; д — 9 н NaOH; е — 12 н NaOH.

Как видно из рис. 2, на кривой ДТА клиноптилолита не наблюдается фазовых переходов до 973 К. Эндотермический эффект при 423—453 К соответствует удалению адсорбционной воды (рис. 2, а—е). Термограмма образца (рис. 2, б) характеризуется ступенчатой потерей массы (~18%) до 573 К, при 623—648 К образуется кальциевый полевой шпат, что характерно для жисмондина [4]. Структурные изменения филлипсита при дегидратации аналогичны наблюдаемым для родственного цеолита жисмондина (рис. 2, в, г) [5]. Фаза гидросодалита стабильна до 1173 К, выше указанной температуры образуется его высокотемпературная форма [6] (рис. 2, д, е).

Дополнительная информация о сохранении кристаллической структуры клиноптилолита, влияния состава на изменения его структурных характеристик при модифицировании была получена при изучении спектров поглощения минерала в ИК области. Колебательные спектры снимали в области частот 400—1200 см^{-1} на спектрометре UR-20 (суспензия в вазелиновом масле). Значения колебательных частот сведены в табл. 2, из которой видно, что ИК спектры модифицированных форм

клиноптилолита претерпевают существенные изменения при постепенном разрушении кристаллической структуры цеолита. Корреляция полосы поглощения в области 580 см^{-1} с атомной долей Al в кристаллической структуре клиноптилолита является мерой контроля за изменением соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в структуре цеолита. Изменение соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в каркасе цеолита значительно влияет на интенсивность и положение полосы $650\text{--}820\text{ см}^{-1}$, характерные для валентных колебаний TO_4 . При увеличении содержания тетраэдрических координированных атомов Al полосы смещаются в область низких частот. На положение полос поглощения деформационных колебаний при $420\text{--}500\text{ см}^{-1}$ отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ влияет в значительно меньшей степени. Причем по мере кристалличности цеолита указанная полоса колебаний уширяется. Исследованиями показано полное совпадение результатов ИК-спектроскопического анализа с рентгеноструктурными данными по выявлению наблюдаемых изменений в структуре клиноптилолита (рекристаллизации клиноптилолита в новый цеолит) в процессе щелочной обработки.

Таблица 2

ИК спектры модифицированных форм клиноптилолита

№ обр.	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Полосы поглощения, см^{-1}										
		антисимметричные валентные колебания			симметричные валентные колебания			колебания слвоенных колец			деформационные колебания T—O	
а.	9,70	1200	1110	1010	800	790	730	670	600	515	470	420
		сл.	плечо		сл.	сл.	ср.	сл.	с.	сл.	с.	ср. сл.
б.	8,87	1180	1010		805	785	740	700	595	525	475	420
		плечо			сл.	дуплет	ср.	690	ср.	сл.	ср. с.	сл.
								680	сл.			
								тр.	сл.			
в.	5,03	1100	1010		805	785	735	685	580	520	460	440
		плечо			сл.	дуплет	ср.	сл.	ср.	ср. сл.	ср.	сл. сл.
г.	4,11	1030	980		805	785	730	665	580	520	470	445
		сл.	пл		дуплет	ср.	ср.	сл.	ср.	ср.	ср.	сл. сл.
					с.	с.	с.			сл.		
д.	3,83	1020	990		805	785	730	665	580	—	470	435
		сл.	пл.		сл.	дуплет	ср.	сл.	сл.		ср.	сл. сл.
							сл.					
е.	3,50	1096	986		805	785	729	660	585	—	460	433
		сл. пл.	с.		сл.	дуплет	ср.	ср.	сл.		ср. с.	ср. с.

Обозначения: с — сильная; ср. с. — умеренно сильная; ср. — средняя; ср. сл. — умеренно слабая; сл. — слабая; пл. — плечо; тр. — триплет.

Таким образом, изучение фазовых превращений клиноптилолита в процессе щелочной обработки позволяет заключить, что в зависимости от концентрации минерализирующего агента кристаллизуется тот или иной тип минерала. Механизм, вероятно, включает в себя не выделение реакционноспособного кремнезема при последующей кристаллизации, а перестройку твердого компонента с образованием нового вида кристаллов с низким содержанием кремнезема и их количественным накоплением во времени за счет постепенного расходования первичной струк-

туры минерала. Аналогичный вывод о перестройке структуры клиноптилолита в процессе щелочной обработки был сделан в работе [7].

ЛИТЕРАТУРА

1. Донней Г., Виар Ж., Сабатье Г. — Структурный механизм термических и концентрационных превращений в силикатах. — В сб.: Физика минералов. М., Мир, 1964.
2. Брек Д. — Цеолитовые молекулярные сита. М., Мир, 1976, с. 152, 168.
3. Жданов С. П., Бунтарь Н. Н. — ДАН СССР, 1962, т. 147, № 5, с. 1118.
4. Reeuwijk L. P. — Amer. Mineral., 1971, v. 56, № 5, p. 165
5. Peterson D. L., Helfferich F., Blizny G. C. — J. Phys. Chem. Solids, 1965, v. 26, № 3, p. 835.
6. Жданов С. П., Бунтарь Н. Н., Егорова Е. Н. — ДАН СССР, 1964, т. 154, № 2, с. 419.
7. Крупенникова А. Ю., Мамулашвили М. В., Цицишвили Г. В. — Фазовые переходы при перекристаллизации клиноптилолита. Клиноптилолит. Труды симпозиума по вопросам исследования и применения клиноптилолита. Тбилиси, Мецнереба, 1977, с. 68.

Армянский химический журнал, т. 41, № 10, стр. 654—656 (1988 г.)

УДК 547.831.212.214.823.825

3-АЛКИЛ-4-МЕТИЛКАРБОСТИРИЛЫ И ИХ СЕРНЫЕ АНАЛОГИ

Л. В. ГЮЛЬБУДАГЯН и И. Л. АЛЕКСАНЫН

Ерванский государственный университет

Поступило 21 1 1987

Исследования в области производных карбостирила продолжают оставаться в центре внимания многих химиков-органиков. В последнее время запатентовано множество соединений этого класса, обладающих интересными биологическими свойствами [1]. В этой связи определенный интерес представляют тио-аналоги карбостирила—2-тиоксохинолины [2]. С целью получения новых потенциально биологически активных производных этого ряда нами разработан препаративный метод синтеза 3-замещенных 2-тиоксо-4-метилхинолинов на основе соответствующих 2-оксохинолинов, полученных циклизацией анилидов α -алкилацетоуксусных кислот, по схеме:

