

т. е. обладают свойствами, характерными для пластиков конструкционного назначения (табл.). Применение эмульгаторов приводит к снижению прочностных характеристик материалов, что связано с их пластифицирующим действием.

Материалы на основе наполненных смешанных поливинилацеталей—поливинилбутиральфурфуралей (ПВФБ), содержащих терморезистивные функциональные группы, способные в процессе прессования образовывать пространственную структуру, как и следовало ожидать, обладают более высокими прочностными характеристиками. Дополнительная термообработка этих пресс-материалов в термошкафу при 150° в течение 2 ч приводит лишь к небольшому возрастанию прочности материала на изгиб, что, возможно, связано с дальнейшим структурированием за счет непрореагировавших за время прессования функциональных групп. Еще большего повышения прочностных свойств материалов на основе наполненных поливинилацеталей можно достичь структурированием за счет свободных гидроксильных групп полиизоцианатами.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Акопян Л. А., Покрикян Э. В., Абрапетян С. М., Мацюян С. Г. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 11, с. 754.
2. Авт. свид. 958433 (1982), СССР/Микаелян Ю. А., Зурабян М. А., Вилесова М. С., Карамян Р. С. — Бюлл. изобр. 1982, № 34.
3. Тяжло Н. И., Успенская Э. Р., Пиастро О. В. — ЖПХ, 1974, т. 47, № 10, с. 2285.
4. Шапиро С. А., Шапиро М. А. — Аналитическая химия. М., Высшая школа, 1963, 596 с.
5. Розенберг М. Э. — Полимеры на основе винилацетата. Л., Химия, 1983, с. 142, 143.

Армянский химический журнал, т. 41, № 11, стр. 720—722 (1988 г.)

УДК 541.138:542.952

АДСОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ АНОДНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА И ТРИАКРИЛОИЛГЕКСАГИДРО-симм-ТРИАЗИНА

К. С. МАРГАРЯН, С. А. САРГИСЯН и Г. М. ПОГОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 XII 1987

Известно, что при высоких анодных потенциалах (2-3В) в растворах серной кислоты при электроокислении сульфат-ионов генерируются оксо-радикалы (HSO_4), которые обуславливают возможность радикального инициирования при полимеризации виниловых мономеров [1].

Для выяснения механизма электрохимической инициированной полимеризации важное значение имеет оценка возможности адсорбции мономеров в условиях реакции, что предполагает высокую вероятность гетерогенного характера стадий инициирования и роста цепи. Одна-

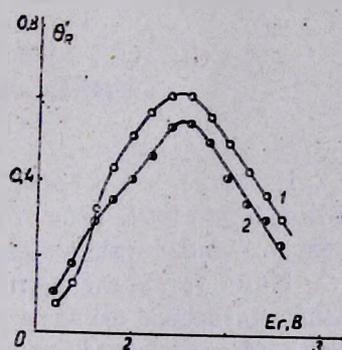
ко в большинстве работ в этой области адсорбция мономеров не учитывается, а возбуждение полимеризационного процесса трактуется как следствие десорбции активных частиц, образующихся на поверхности электрода в объеме раствора [2].

Целью настоящей работы является возможность получения сополимера акриламида (АА) и триакрилоилгексагидро-*с.м.м.*-триамина (ТГГТ) на поверхности платинового электрода при высоких анодных потенциалах и изучение процесса адсорбции.

Нами при проведении электрохимической сополимеризации АА и ТГГТ на поверхности платинового электрода при высоких анодных потенциалах в растворах серной кислоты (2—3 М) получена прочно сцепленная с поверхностью сополимерная пленка. ИК спектры полимеров, полученных этим способом, не отличаются от спектров полимеров, полученных на катоде при использовании в качестве инициатора и электролита хлористого цинка [3]. Следует отметить, что при изучении влияния различных факторов на сополимеризацию указанной системы увеличение концентрации серной кислоты приводит к увеличению массы полимера на поверхности.

Поскольку предполагали гетерогенный механизм инициирования и роста цепи, с помощью быстрых потенциодинамических импульсов по методике [4] изучали адсорбцию АА и ТГГТ при высоких анодных потенциалах в 0,5 М H_2SO_4 .

Рис. Зависимост. степени заполнения поверхности электрода адсорбатом от потенциала при $C_{доб.} = 10^{-4}$ М в 0,5 М H_2SO_4 : 1 — акриламид, 2 — триакрилоилгексагидро-*с.м.м.*-триамин.



Изученные мономеры проявляют адсорбционную активность уже при малых концентрациях $C \geq 10^{-7} - 10^{-6}$ М. На рисунке приведены кривые зависимости степени заполнения поверхности (θ_p) от потенциала E_r при концентрации АА и ТГГТ 10^{-4} М. Адсорбция АА и ТГГТ в этой области потенциалов происходит на сформированном слое первого кислородного соединения PtO_2 за счет полного или частичного размыкания двойной связи $C=C$ с образованием новых связей $C-O-Pt$ и сопровождается вытеснением хемосорбированного кислорода преимущественно второй формы. Более глубокой деструкции адсорбирующейся молекулы при этом обычно не происходит в этой области потенциалов, т. к. в полимерных продуктах не удается обнаружить осколков молекулы АА или ТГГТ. Адсорбция мономеров в этой области носит необратимый характер, т. к. если АА или ТГГТ адсорбировать при $E_r = 2,2$ В, а затем потенциал электрода скачком изме-

нить до любого значения от 2,1 до 1,0В, то заполнение поверхности уменьшается в очень незначительной степени.

Таким образом, высокая адсорбируемость изученных мономеров в области потенциалов генерирования оксо-радикалов позволяет предположить, что стадия инициирования и роста цепи локализована на поверхности как для платины, так и для других металлов восьмой группы и не является гомогенной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Веселовский В. И., Раков А. А., Касаткин Э. В., Яковлева А. А. — В кн.: Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии. М., Наука, 1972, с. 132.
2. Шаповал Г. С., Липатова Т. Э. — В кн.: Электрохимическое инициирование полимеризации. Киев, Наукова думка, 1977, 235 с.
3. Маргарян К. С., Саргисян С. А., Погосян Г. М., Висильев Ю. Б. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 8, с. 511.
4. Бигоцкий В. С., Васильев Ю. Б. — В кн.: Успехи электрохимии органических соединений. М., Наука, 1972, с. 132.

Армянский химический журнал, т. 41, № 11, стр. 722—723 (1988 г.)

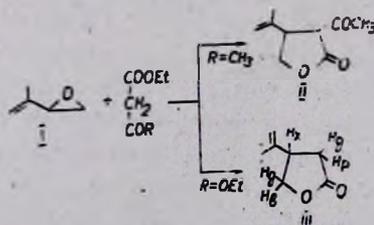
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.475

СИНТЕЗ 3-ИЗОПРОПЕНИЛБУТАНОЛИДОВ НА ОСНОВЕ 2-МЕТИЛ-3,4-ЭПОКСИ-1-БУТЕНА (ОКСИДА ИЗОПРЕНА)

Известно, что 3,4-эпоксид-1-бутен [1, 2] и 3-метил-3,4-эпоксид-1-бутен [3] с малоновым и ацетоуксусным эфирами образуют почти исключительно 4-винилбутанолиды.

Нами установлено, что 2-метил-3,4-эпоксид-1-бутен (I) в отличие от вышеуказанных оксидов 1,3-диенов с ацетоуксусным и малоновым эфирами (в абсолютном этиловом спирте в присутствии натрия) в результате изменения региохимии атаки аниона по оксирановому кольцу образует не 4-, а 3-изопропенилбутанолиды—2-ацетил-3-изопропенил-4-бутанолид (II) и 3-изопропенил-4-бутанолид (III), соответственно. Следует отметить, что при увеличении продолжительности реакции (8 ч вместо 4) бутанолид (II) полностью переходит в бутанолид (III) (ГЖХ, ПМР).



Бутанолид II, т. кип. 115—117°/3 м.м, n_D^{20} 1,4788, d_4^{20} 1.1063. Выход 70%. ИК спектр: 1160, 1228 (C—O), 1654 (C=C), 1725 (C=O), 1772.