

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ  
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՍ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Издаётся с 1947 г.

Խ Մ Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ե Գ Ր Ա

Հ. Գ. Բաբայան, Շ. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Հ. Իճևիկյան (գլխ. խմբագիր), Լ. Ա. Հակոբյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանգվիկյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Վ. Հ. Մնացականյան, Գ. Ա. Զուխաջյան, Ա. Հ. Վարդանյան, Ա. Ա. Տեր-Դսեգիսյան (պատ. քարտուղար), Տ. Վ. Քրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, Г. Г. Бабаян, Ш. О. Баданян (зам. главного редактора),  
С. А. Вартанян, Г. О. Григорян, М. Г. Инджикян (глав. редактор),  
Т. В. Крмоян, М. Г. Манвелян, А. А. Манташян, Э. А. Маркарян,  
Г. Т. Мартиросян, В. А. Мнацаканян, В. М. Тараян, С. А. Тер-Дасе-  
гисьян (ответ. секретарь), Г. А. Чухаджян

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամության, 24դ, հեռ. 56-08-31

Адрес редакции: Ереван-19, Барикамутьян, 24г, тел. 56-08-31

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.182,541..182.4/6

ВЛИЯНИЕ *n*-ДОДЕЦИЛМЕРКАПТАНА, ВВЕДЕННОГО В СОСТАВ МИЦЕЛЛ, НА ИХ КОМПАКТНОСТЬ И ФОРМУ

А. А. ШАГИНЯН, Ю. Е. НАЛБАНДЯН, О. М. АЙВАЗЯН,

**Л. Г. МЕЛКОНЯН** и Ш. А. МАРКАРЯН

Институт экспериментальной биологии АН Армянской ССР, Ереван  
 Ереванский государственный университет

Поступило 6 I 1976

Изучено влияние концентрации *n*-додecilмеркаптана на плотность, характеристическую вязкость и химические сдвиги протонов воды в ПМР спектрах водно-мицеллярных растворов пентадecilсульфоната натрия. Показано, что введение *n*-додecilмеркаптана в состав мицелл приводит к их компактизации и асимметризации.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 4.

Ранее нами было показано [1], что водорастворимые добавки (электролиты) приводят к увеличению компактности мицелл и их асимметризации как за счет изменения структуры водной фазы, так и непосредственного взаимодействия с мицеллами. В связи с этим представляется определенным интересом изучение изменения структуры мицелл при непосредственном воздействии на них. Для достижения этой цели часть молекул дифила была заменена молекулами более гидрофобного вещества (*n*-додecilмеркаптана). Было исследовано влияние меркаптана, введенного в состав мицелл, на их компактность, форму и число агрегации.

Для определения плотности мицелл без гидратной оболочки ( $\rho_2$ ) использованы формулы из [1]

$$\rho = \rho_1^0 + C(1 - \rho_1^0 \bar{v}) \quad (1a)$$

$$\rho_2 = \frac{\rho_1^0}{\rho_1^0 \bar{v} + \delta(1 - \rho_1^0 / \rho_2)} \quad (1b)$$

где  $\rho$ ,  $\rho_1^0$ ,  $\rho_2$  — соответственно плотности водно-мицеллярного раствора, воды при ККМ и связанной с мицеллой воды;  $\bar{v}$  — удельный парциальный объем гидратированной мицеллы,  $C$  — суммарная концен-

трация дифиля и меркаптана,  $g/cm^3$ ;  $\delta$  — степень гидратации мицелл,  $g H_2O/g$  диф.,  $\rho_1 = 1,1003 g/cm^3$  [1].

Для определения формы мицелл была использована формула Эйнштейна-Симха для характеристической вязкости дисперсных систем

$$\frac{[\eta]}{v} = \bar{v} + \frac{\delta}{\rho_1^{\delta}} \quad (2)$$

### Экспериментальная часть и обсуждение

В качестве дифильного вещества использован алкилсульфонат натрия среднего состава  $C_{15}H_{31}SO_3Na$  промышленной марки Е-30 с содержанием 3% хлористого натрия, в качестве гидрофобного вещества — *n*-додецилмеркаптан (RSH), полученный перегонкой технического продукта при 122—124° и 5 мм рт. ст.,  $n_D^{20}$  1,4587,  $d_4^{20}$  0,8462. *n*-Додецилмеркаптан вводился в состав мицелл путем подачи его в 60% водный раствор Е-30 и дальнейшим разбавлением смеси до необходимой по Е-30 концентрации. Количество вошедшего в состав мицелл RSH определялось амперометрически, рефрактометрически и денситометрически после центрифугирования полученных мицеллярных растворов при 8000 об/мин в течение 0,5 час.

Вязкость растворов измерялась вискозиметром Убеллоде со временем истечения растворителя (бидистиллированная вода) 186,2 сек. Измерения проводились при  $20 \pm 0,1^\circ$ . Степень гидратации мицелл определялась на спектрометре ЯМР высокого разрешения Hitachi-Perkin Elmer с рабочей частотой 60 Мгц для протонов при  $34 \pm 0,2^\circ$  [1].

Для определения значений  $\rho_1^{\delta} \bar{v}$  при разных соотношениях [RSH]/[Е-30] + [RSH] ( $C_{RSH}$ ) получены кривые изменения плотности водного раствора от суммарной концентрации [Е-30] + [RSH] (рис. 1).

Как видно из рисунка, эта зависимость описывается семейством прямых линий, пересекающихся в одной точке на оси ординат, соответствующей  $\rho_1^{\delta}$ . На основании уравнения (1a) по наклону прямых линий для разных значений  $C_{RSH}$  определены  $\bar{v}$ , приведенные в таблице. Как видно из этих данных, замена молекул Е-30 молекулами RSH приводит к росту парциального удельного объема мицеллы.

Кривая изменения степени гидратации  $\delta$  ( $g H_2O/g$  (Е-30 + RSH) в зависимости от  $C_{RSH}$ , полученная по методике [1] с поправкой на величину гидратации NaCl (5 и 1 мол.  $H_2O$  соответственно для ионов  $Na^+$  и  $Cl^-$  [2]) приведена на рис. 2, из которого видно, что замена части молекул Е-30 молекулами RSH приводит к уменьшению  $\delta$ , что обусловлено малой гидратирующей способностью группы SH по сравнению с  $SO_3^-$  или  $SO_3Na$ . Подставлением значений  $\rho_1^{\delta}$ ,  $\bar{v}$ ,  $\delta$  и  $\rho_1$  в формулу (1b) получена кривая изменения плотности мицеллы без гидратной оболочки от  $C_{RSH}$  (рис. 2). Замена части молекул Е-30 моле-

кулами RSH приводит к уменьшению плотности мицеллы без гидратной оболочки.

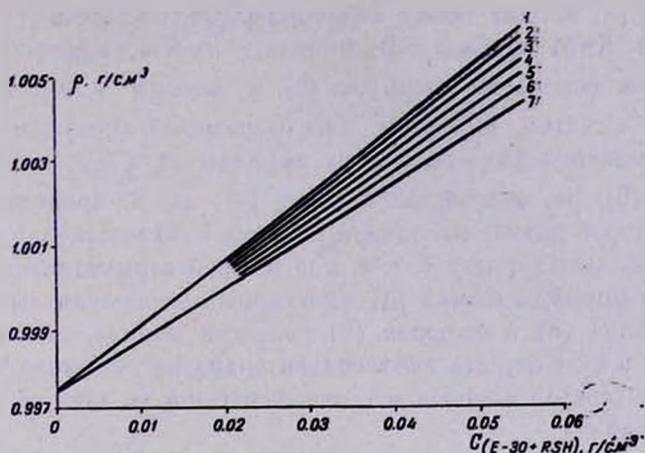


Рис. 1. Кривые изменения плотности водно-мицеллярных растворов от суммарной концентрации E-30 и RSH при  $C_{RSH}$  (вес. %), равной 1 — 0, 2 — 2,2, 3 — 4,4, 5 — 8,7, 6 — 10,8, 7 — 13,0.

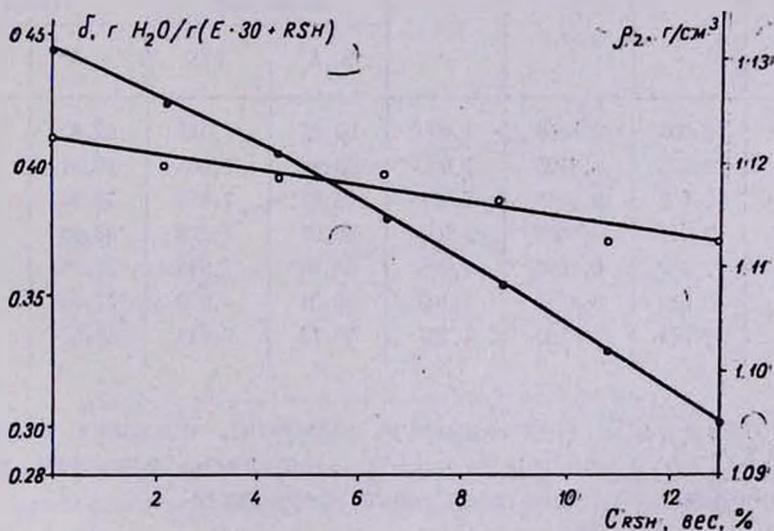


Рис. 2. Влияние концентрации *n*-додецилмеркаптана на степень гидратации (o) и плотность мицелл без гидратированной воды (●).

Для выяснения характера изменения компактности мицеллы, помимо  $\rho_2$ , необходимо знать изменение величины поверхности мицеллы, проходящейся на одну молекулу в смеси E-30+RSH ( $s$ ), для чего необходимо было знать закономерность изменения формы мицеллы от  $C_{RSH}$ .

Для исследования влияния концентрации RSH на форму мицеллы изучена закономерность изменения  $\eta_{уд}/C_{(E-30+RSH)}$  от  $C_{(E-30+RSH)}$  (рис. 3).

Как видим, состав мицеллы не влияет на величину приведенной ( $\eta_{уд}/C$ ) и характеристической ( $[\eta]$ ) вязкостей системы. Как известно, в величину  $[\eta]$  входит также величина электровязкости [1]. Учитывая то, что при ККМ и  $C_{RSH} = 0$  мицеллы имеют сферическую форму ( $\nu = 2,5$ ), на основании формулы (2) и данных  $\bar{v}$ ,  $\bar{v}$  и  $\rho_1^0$  для величины  $[\eta]$  с вычетом величины электровязкости получим  $3,18 \text{ см}^3/\text{г}$ . Данные изменения фактора формы мицеллы от  $C_{RSH}$ , полученные из уравнения (2) на основании величин  $[\eta]$ ,  $\bar{v}$ ,  $\bar{v}$ , приведены в таблице, из которой видно, что замена молекул Е-30 молекулами RSH приводит к небольшому росту  $\nu$ , т. е. к некоторой асимметризации мицелл. С помощью формулы Симха [3] по полученным данным вычислены отношения малой ( $b$ ) и большой ( $a$ ) полуосей мицелл, имеющих форму вытянутого и сплюснутого эллипсоидов вращения. Оказалось, что в полученном интервале изменения  $\nu$  отношение  $a/b$  не зависит от типа эллипсоида (табл.).

Таблица

Влияние концентрации меркаптана на структурные параметры мицелл

$C_{RSH}$ , вес. %	$n$	$\bar{v}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$a/b$	Вытянутый эллипсоид		Сплюснутый эллипсоид	
				$s, \text{Å}^2$	$V/S$	$s, \text{Å}^2$	$V/S$
0,0	2,500	0,8459	1,000	62,82	7,337	62,82	7,337
2,2	2,505	0,8505	1,052	59,69	7,663	60,31	7,585
4,4	2,509	0,8546	1,077	58,04	7,819	58,93	7,700
6,5	2,511	0,8603	1,093	56,97	7,199	58,06	7,770
8,7	2,512	0,8659	1,097	56,44	7,946	57,58	7,788
10,8	2,514	0,8722	1,105	56,51	7,898	57,03	7,826
13,0	2,514	0,8790	1,107	56,12	7,914	56,67	7,87

Объем мицелл (без гидратной оболочки), имеющих форму вытянутого ( $V_a$ ) и сплюснутого ( $V_c$ ) эллипсоидов вращения, и число их агрегации ( $n$ ) можно представить формулами

$$V_a = \frac{4}{3} \pi ab^2, \quad V_c = \frac{4}{3} \pi ba^2 \quad (3a)$$

$$n = \frac{N_A}{M_0} V \rho_2 \quad (3b)$$

где  $N_A$  — число Авогадро,  $M_0$  — среднее значение мол. веса молекул, составляющих мицеллу, зависящее от  $C_{RSH}$ . Используя значения  $b = 22,01 \text{ Å}$  [1],  $a$  и  $M_0$  — вычисленные для каждого конкретного значения  $C_{RSH}$ , а также мол. веса  $C_{15}H_{21}SO_2Na$  (314) и додецилмер-

каптана (214), на основании формул (3а) и (3б) установлена закономерность изменения числа агрегации мицелл от  $C_{RSH}$  (рис. 4).

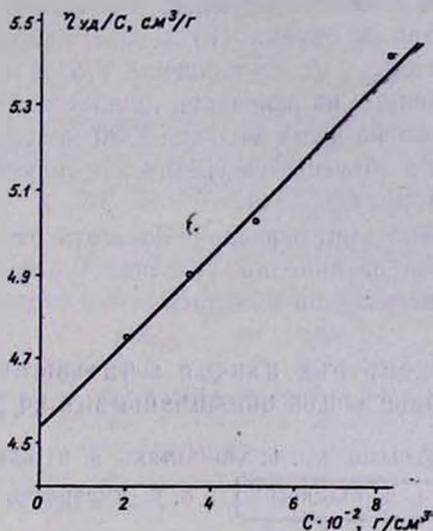


Рис. 3. Кривая изменения приведенной вязкости системы от суммарной концентрации E-30 и RSH для всех значений  $C_{RSH}$ .

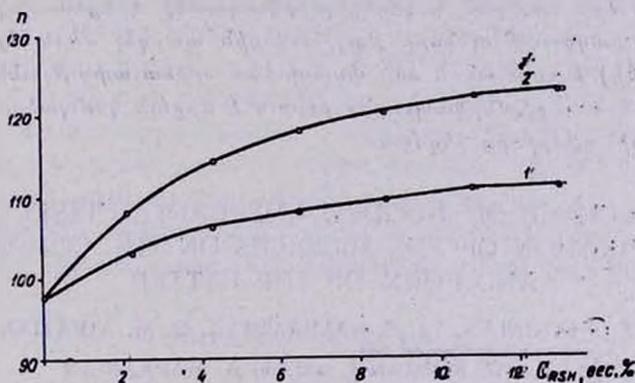


Рис. 4. Кривая изменения числа агрегации мицелл от  $C_{RSH}$ : 1 — вытянутый эллипсоид вращения, 2 — сплюснутый эллипсоид вращения.

Так как, помимо  $\rho_2$ , мерой компактности расположения молекул в мицелле является величина поверхности мицеллы, приходящаяся в среднем на одну молекулу в смеси E-30+RSH(s), то, используя формулу, связывающую площадь поверхности мицеллы формы вытянутого или сплюснутого эллипсоида вращения с  $a$  и  $b$  (формула (7) [1]), а также величины  $n$ , получим изменение  $s$  с  $C_{RSH}$ . Как видно из таблицы,  $s$  уменьшается с ростом  $C_{RSH}$ . Следовательно, замена молекул E-30 молекулами RSH вызывает компактизацию мицеллы, несмотря на то, что плотность мицеллы без гидратной оболочки падает. Уменьшение  $\rho_2$ , оче-

видно, обусловлено заменой более тяжелых молекул E-30 менее тяжелыми молекулами RSH.

Поскольку мерой солюбилизирующей способности мицеллы является величина отношения ее объема ( $V$ ) к поверхности ( $S$ ), необходимо исследовать влияние  $C_{RSH}$  на соотношение  $V/S$ . В таблице приведены величины  $V/S$ , полученные на основании данных  $a$ ,  $b$  и формул (7) [1] и (3а). Как видим, замена части молекул E-30 молекулами RSH приводит к росту  $V/S$ , чем и объясняется увеличение солюбилизирующей способности мицелл с ростом  $C_{RSH}$  [4].

Полученные данные дают основание полагать, что увеличение  $C_{RSH}$  приводит к компактизации мицеллы, увеличению степени ее агрегации и  $V/S$ , а также асимметризации мицелл.

ՄԻՑԵԼԼՆԵՐԻ ԿԱԶՄԻ ՄԵՋ ՄՏՑՎԱՍ Ե-ԴՈԴԵՑԻԼՄԵՐԿԱՊՏԱՆԻ  
ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՆՐԱՆՑ ԿՈՄՊԱԿՏՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ՋԵՎԻ ՎՐԱ

Ա. Ա. ՇԱԴԻՆՅԱՆ, ՅԱ. Ե. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ, Օ. Մ. ԱԻՎԱԶՅԱՆ,

Լ. Գ. ՄԵԼԿՈՆՅԱՆ և Շ. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ

Նատրիումի պենտադեցիլսուլֆոնատի շրամիցելային լուծույթների խտութիւնը, բնութագրական մածուցիկութիւնը և պրոտոնային մագնիսական ռեզոնանսային սպեկտրների քիմիական շեղման շափման հիման վրա, միցելի կառուցվածքի մեջ մտցված  $n$ -դոդեցիլմերկապտանի կոնցենտրացիայի ազդեցութիւնը հետազոտութիւնները թույլ տվեցին պարզել միցելների (առանց շրային շափիկի) խտութիւնը և ձևի փոփոխման օրինաչափութիւնները: Յույց է տրված, որ  $n$ -դոդեցիլմերկապտանը բերում է միցելի կոմպակտութիւնը մեծացման և ձևի սփերիկից շեղման:

THE INFLUENCE OF  $n$ -DODECYLMERCAPTAN INSERTED IN  
THE COMPOSITION OF THE MICELLES ON THE COMPACTNESS  
AND FORM OF THE LATTER

A. A. SHAHINIAN, Yu. E. NALBANDIAN, O. M. AIVAZIAN,

L. G. MELKONIAN and Sh. A. MARKARIAN

It was established that an increase in the compactness, as well as asymmetrization of sodium pentadecylsulfonate micelles takes place under the influence of  $n$ -dodecylmercaptan.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю. Е. Налбандян, А. А. Шагинян, О. М. Айвазян, Ш. А. Маркарян, Л. Г. Мелконян, Тезисы докладов III Всесоюзного симпозиума по межмолекулярному взаимодействию и конформации молекул, Пущино, 1976, стр. 27.
2. J. O'M. Bockris, M. A. V. Devathan, K. Müller, Proc. Roy Soc. (London), A274, 55 (1963).
3. R. Simha, J. Phys. Chem., 44, 25 (1940); J. W. Mehl, J. L. Oucley, R. Simha, Science, 92, 132 (1940).
4. Л. Г. Мелконян, Р. С. Арутюнян, Е. Н. Атанесян, Арм хім. ж., 29, 12 (1976).

УДК 53.083.2:539.196(547.458.2)

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ,  
ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АТОМОВ ВОДОРОДА  
С ДИСАХАРИДАМИ

Г. В. АБАГЯН и А. С. АПРЕСЯН

Институт физических исследований АН Армянской ССР, Аштарак

Поступило 11 II 1976

Методом ЭПР исследованы свободные радикалы, возникающие при взаимодействии атомов водорода и дейтерия с сахарозой, лактозой, мальтозой, целлобиозой и трегалозой в замороженных сернических растворах при 110°K. Обнаружено несколько типов свободных радикалов. При повышении температуры образцов до 140°K протекают вторичные свободнорадикальные реакции, сопровождающиеся превращением спектров ЭПР.

Рис. 3, табл. 2, библиографические ссылки 18.

Природа свободных радикалов, возникающих при  $\gamma$ - и рентгеновском облучении дисахаридов, методом ЭПР была исследована в ряде работ [1—7]. Однако неселективность воздействия  $\gamma$ -радиации приводит к появлению сложных спектров ЭПР, что затрудняет их интерпретацию. При косвенном воздействии облучения существенную роль в образовании свободнорадикальных состояний играют атомы водорода [5, 6]. Для получения дополнительной информации, необходимой при выяснении механизмов радиационного поражения, мы исследовали взаимодействие с дисахаридами тепловых атомов водорода и дейтерия, обладающих относительной селективностью воздействия [8].

## Методика экспериментов

Исследованы сахароза, лактоза, мальтоза, целлобиоза, трегалоза, а также смеси 50% галактозы с 50% глюкозы и 50% глюкозы с 50% фруктозы—препараты коммерческие, без дополнительной очистки. Реакции этих веществ с атомами водорода (дейтерия) проводили в замороженных сернических растворах по методике, предложенной в [9, 10].

Источником атомов водорода в замороженных растворах является фотохимическая реакция



характеризующаяся большим квантовым выходом ( $\sim 10^{20} \text{ g}^{-1}$ ). Атомы водорода (дейтерия) в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{D}_2\text{SO}_4$ ) устойчивы при 80°K. Диффузия становится возможной после повышения температуры до

110—120°K. В этих условиях идет быстрая реакция атомов водорода (дейтерия) с растворенным веществом.

Водный (бидистиллят) раствор исследуемого вещества ( $2 \cdot 10^{-2}$  М) смешивали с раствором  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{D}_2\text{SO}_4$ ), замораживали и освещали ультрафиолетовым светом. Во избежание протекания нежелательных реакций в растворах исследуемое вещество добавляли в заранее охлажденный сернокислотный раствор и смесь сразу же замораживали до 77°K. Получалась прозрачная бесцветная стеклообразная матрица. рН большинства исследуемых растворов 1,5. Проводили также контрольные опыты с рН 3—4, где вероятность кислотного гидролиза исследуемых соединений значительно понижена. При этих рН квантовый выход атомов водорода (дейтерия) уменьшается и спектры ЭПР исследуемых соединений малоинтенсивны. Возможность гидролиза исследуемых дисахаридов при растворении в кислоте контролировали методом Хагедорна-Иенсена [11].

Освещение ультрафиолетовым светом проводили лампой СВДШ-1000 с водяным фильтром, экспозиция 11 мин., охлаждение—жидким азотом в кварцевом сосуде Дьюара. Реакцию наблюдали методом ЭПР. После облучения растворов при 77°K ультрафиолетовым светом возникает интенсивный сигнал ЭПР атомов водорода (расщепление  $\Delta H=502$  э), при 110°K он исчезает, параллельно возникает и растет сигнал от исследуемого вещества. Атомы водорода реагируют с растворенным веществом с высокой эффективностью—30% от общего числа образовавшихся атомов водорода вступают в реакцию при 110°K.

Термоотжиг растворов проводили в термостатирующих смесях, выдержка при каждой температуре 10 мин.

### Результаты экспериментов

Структура спектров ЭПР продуктов взаимодействия атомов водорода с исследуемыми дисахаридами в условиях данного эксперимента не зависит от рН: для всех препаратов наблюдались одни и те же спектры ЭПР как при рН 1,5, так и при рН 4, в последнем случае однако сигналы были менее интенсивными. Спектры ЭПР продуктов взаимодействия атомов водорода с дисахаридами существенно отличаются от спектров ЭПР продуктов их взаимодействия с глюкозой и смесями 50% глюкозы + 50% галактозы и 50% глюкозы + 50% фруктозы. На основании идентичности спектров ЭПР, полученных при различных рН, а также несходства спектров ЭПР продуктов взаимодействия атомов Н с исследуемыми дисахаридами и смесями составляющих их компонентов можно утверждать, что структура исследуемых дисахаридов в условиях наших экспериментов не подвергалась изменению. Это подтверждают также данные, полученные методом Хагедорна-Иенсена.

Спектры ЭПР продуктов взаимодействия атомов водорода и дейтерия с исследуемыми дисахаридами приведены на рис. 1. Они состоят из суммы (в различных соотношениях) сигналов от трех различных ти-

пов свободных радикалов: тип I—это радикалы, которым соответствует спектр ЭПР—дублет дублетов ( $\Delta H_1=48\pm 1$  э и  $\Delta H_2=16\pm 1$  э), тип II—радикалы с дублетным спектром ЭПР ( $\Delta H=22\pm 1$  э) и тип III—одиночная линия ( $\Delta H=10\pm 1$  э). Более отчетливо линии, соответствующие трем типам наблюдаемых радикалов, прослеживаются в спектрах ЭПР продуктов взаимодействия атомов дейтерия с трегалозой и их последующего термоотжига (рис. 2). При  $153^\circ\text{K}$  спектр состоит из чистого дублета (рис. 2г). После графического вычитания этого дублета из спектра ЭПР при  $143^\circ\text{K}$  получаем спектр (рис. 2б), в котором можно легко проследить линии, соответствующие свободным радикалам типа I и III. Спектральные характеристики наблюдаемых радикалов приведены в табл. 1.

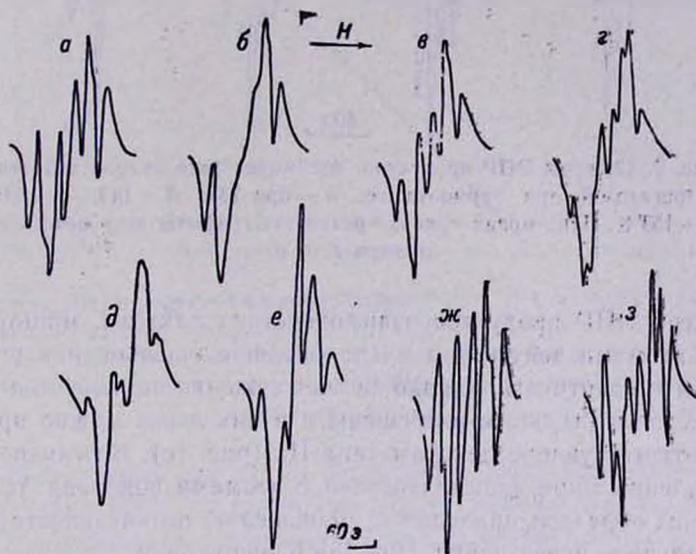


Рис. 1. Спектры ЭПР продуктов взаимодействия дихлоридов с атомами H: а — целлобиоза, б — мальтоза, в — лактоза, г — трегалоза, д — сахароза; и с атомами D: е — сахароза, ж — целлобиоза, з — трегалоза,  $t = 110^\circ\text{K}$ .

Спектры ЭПР продуктов взаимодействия атомов водорода с исследуемыми дисахаридами при  $110^\circ\text{K}$  при термоотжиге трансформируются почти одинаково: положение и интенсивность крайних линий в спектре остаются неизменными, линии же в середине спектра, соответствующие дублетному спектру ЭПР, значительно возрастают, очевидно, за счет уменьшения интенсивности одиночной линии. Наиболее четко это превращение проявляется в спектре мальтозы (рис. 1б и рис. 3). Линейная анаморфоза кривой накопления центров, соответствующих дублетному спектру ЭПР при  $143^\circ\text{K}$ , приведена на рис. 3. Это превращение, соответствующее переходу радикалов типа III в II, происходит с сохранением суммарной концентрации радикалов и описывается уравнением реакции первого порядка с константой скорости  $\sim 4 \cdot 10^{-4}$  сек<sup>-1</sup> при  $143^\circ\text{K}$ .

Дальнейшее повышение температуры образцов до 150°К приводит к уменьшению интенсивности спектров без их существенной перестройки, при 155°К суммарная интенсивность спектра резко уменьшается.

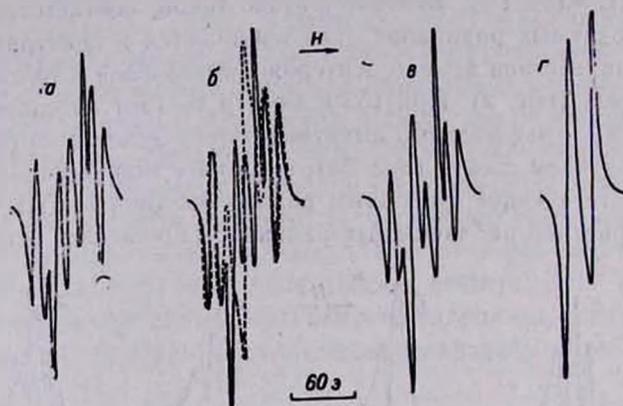


Рис. 2. Спектры ЭПР продуктов взаимодействия атомов дейтерия с трегалозой при термоотжиге: а — при 133, б — 143, в — 148, г — 153°К. Пунктирная кривая — результат графического вычитания спектра г от б.

Спектры ЭПР продуктов взаимодействия лактозы, мальтозы и сахарозы с атомами дейтерия и их дальнейшие превращения при термоотжиге почти идентичны. Однако за счет сужения ширины индивидуальных линий спектры более разрешены и в них легко можно проследить линии, соответствующие центрам типа III (рис. 1е). В отличие от спектров, полученных при взаимодействии с атомами водорода, повышение температуры образцов приводит к уменьшению интенсивности спектров без существенной перестройки. При 156°К они гибнут.

Таблица 1  
Спектральные характеристики наблюдаемых радикалов

Тип радикала	СТС	$\Delta H$ , э	$g^*$
I	Дублет дублетов 1:1:1:1	$\Delta H_1 = 48 \pm 4$ $\Delta H_2 = 16 \pm 1$	2,0019
II	Дублет 1:1	$22 \pm 1$	2,0026
III	Синглет	$10 \pm 1$	2,0033

\* Определяли с точностью  $\Delta g = 0,0006$ .

### Обсуждение

Идентичность спектров ЭПР исследуемых дисахаридов дает основание заключить, что неспаренный электрон локализован на фрагменте

молекулы, общем для всех исследуемых дисахаридов. Таким фрагментом в исследуемых дисахаридах является глюкопиранозное кольцо в С1 конформации [12].

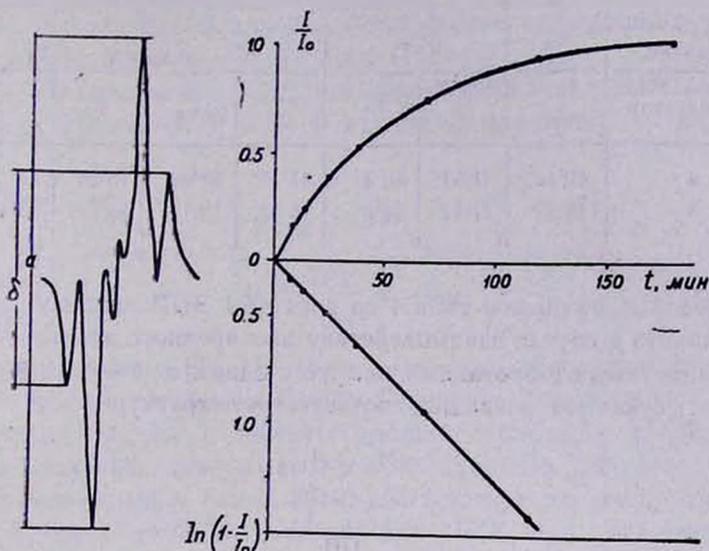


Рис. 3. Спектр ЭПР продуктов взаимодействия атомов Н с мальтозой при 110°К и последующем прогреве образца до 143°К. При 143°К компонента *a* в спектре растёт, *b* остается неизменной. Верхняя кривая—накопление радикалов, соответствующих компоненте *a* (в отн. ед.). Нижняя кривая — линейная анаморфоза кривой накопления.

Для установления структуры радикалов, соответствующих наблюдаемым спектрам ЭПР, на стереохимической модели глюкопиранозного кольца в С1 конформации, построенной на основании данных [13], были детально рассмотрены все возможные конформации радикалов, возникающих в результате разрыва С—Н и С—ОН связей последовательно у всех атомов углерода пиранозного кольца. При построении моделей радикалов принималось во внимание, что локализация неспаренного электрона на  $2p_z$ -орбитали атома углерода приводит к тому, что гибридизация поврежденного фрагмента молекулы становится ближе к  $sp^2$ , чем к  $sp^3$  [3, 14], т. е. сам радикал становится более плоским. Предполагая, что конфигурация глюкопиранозного кольца остается неизменной, вычисления угла  $\theta$  между осью  $2p_z$ -орбитали неспаренного электрона и проекцией  $C_\beta$ —Н связи на плоскость, перпендикулярную  $C_\alpha$ —С<sub>1</sub> связи, проводили для двух случаев: а) ось  $2p_z$ -орбитали неспаренного электрона, локализованного у С(*n*), перпендикулярна плоскости, проходящей через С(*n*—1), С(*n*), С(*n*+1); б) ось  $2p_z$  перпендикулярна плоскости, проходящей через С(*n*±2) и С(*n*±1).

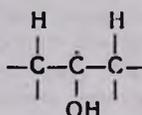
Значения конформационных углов  $\theta$ , вычисленные из стереохимических моделей (табл. 2), были сопоставлены со значениями этих углов, определенных с помощью полуэмпирических правил анализа спектров ЭПР алкилзамещенных радикалов [15].

Таблица 2

Значения угла  $\theta$  (в град.) при локализации неспаренного электрона у различных атомов углерода глюкопиранозного кольца в конформации С1

Место локализации	C <sub>2</sub>		C <sub>3</sub>		C <sub>4</sub>		C <sub>5</sub>	
	C <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>4</sub>
Атомы С, у которых определяли угол $\theta$								
Вариант а	47°10'	41°31'	32°42'	41°16'	39°48'	25°54'	24°13'	37°42'
Вариант б	15°32'	21°11'	24°6'	15°32'	10°12'	24°6'	23°41'	10°12'

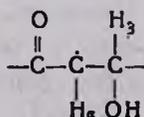
Свободные радикалы типа I со спектром ЭПР шириной в 64 э могут возникать в случае взаимодействия неспаренного электрона с двумя неэквивалентными  $\beta$ -протонами или же с одним  $\alpha$ - и одним  $\beta$ -протоном. В первом случае это, очевидно, соответствует структуре



которая может реализоваться при отрыве атома водорода у C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> или C<sub>4</sub>, соответственно. Используя значения  $\theta$ , определенные из модели согласно формуле  $a_{\text{H}\beta} = 58.6 \cdot \rho_{\alpha} \cdot \cos^2\theta$  [15], можно определить величины расщеплений  $a_{\text{H}}$  на  $\beta$ -протонах. В случае локализации неспаренного электрона у C<sub>2</sub> и C<sub>3</sub> для общей ширины спектра  $a_{\text{H}_{\beta_1}} + a_{\text{H}_{\beta_2}}$  получаем значения 47—52 и 72—78 э, соответствующие вариантам а и б. Когда же неспаренный электрон локализован у C<sub>4</sub> для обоих случаев а и б общая ширина спектра равна 72 э. Вычисленные значения для общей ширины спектра при локализации неспаренного электрона соответственно у C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> и C<sub>4</sub> в вышеприведенной структуре не соответствуют экспериментально наблюдаемым (табл. 1).

Взаимодействие с одним  $\alpha$ - и одним  $\beta$ -протоном может иметь место при разрыве С—О связи у C<sub>1</sub> или C<sub>1'</sub>. Вычисление  $a_{\text{H}\beta}$  для случаев а и б дает соответственно значения в 20 и 40 э, что также не совпадает с экспериментально определенными значениями.

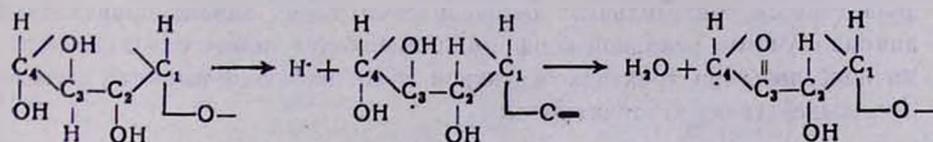
Структура типа



в которой сверхтонкая структура (СТС) спектра ЭПР также обусловлена взаимодействием с одним  $\alpha$ - и одним  $\beta$ -протоном, может возникнуть в результате вторичных процессов дегидратации [16, 17]. Для этого случая были рассмотрены структуры с локализацией неспаренного электрона соответственно у C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> и C<sub>4</sub> атомов углерода. При локализации не-

спаренного электрона у  $C_3$  и значении угла  $\theta = 15^\circ 32'$  (случай б, табл. 2) расщепление на  $\beta$ -протоне получаем равным 48,5 э, что совпадает со значением, определенным из эксперимента (табл. 1). Такие же значения ( $\sim 45$  э) получаются в случае локализации неспаренного электрона у  $C_4$ , соответствующие случаям а и б (табл. 2).

Таким образом, можно полагать, что образование радикалов, соответствующих спектру ЭПР типа I, возможно, протекает по следующей схеме:

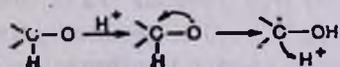


предложенной также в [7]. Наиболее вероятные места локализации неспаренного электрона—атомы  $C_3$  или  $C_4$  пиранозного кольца.

Свободные радикалы, соответствующие дублетному спектру ЭПР типа II, наблюдались нами и ранее в моносахаридах [18]. Однако в отличие от моносахаридов линии ЭПР, соответствующие этому спектру и наблюдающиеся в исходных спектрах при  $110^\circ\text{K}$ , при  $140^\circ\text{K}$  значительно возрастают, очевидно, в результате протекания вторичных свободно-радикальных реакций. Этот спектр соответствует взаимодействию неспаренного электрона с одним  $\beta$ -протоном: в дисахаридах этот случай может осуществляться при локализации свободной валентности на  $C_1$  или  $C_1'$ . На самом деле, подставляя значение угла  $\theta 47^\circ 10'$  (табл. 2) в формулу для  $a_H$ , получаем значение  $a_H = 21$  э, которое хорошо совпадает с экспериментально наблюдаемым (табл. 1).

Синглетный спектр ЭПР соответствует свободным радикалам, которые ранее нами не наблюдались в спектрах моносахаридов. Вероятнее всего, это радикалы со свободной валентностью на атоме кислорода, возникающие в результате разрыва гликозидной связи. Однако имеющихся экспериментальных данных недостаточно для того, чтобы предложить механизм радикальных реакций, предшествующих разрыву гликозидной связи.

На основании имеющихся данных можно предложить следующую схему наблюдаемого взаимного превращения свободных радикалов типа III в II:



согласно которой в кислой среде происходит протонизация карбоксильного кислорода и смещение электронной плотности на атом углерода, что приводит к отщеплению атома H с локализацией неспаренного электрона у атома углерода  $C_1$ . В растворе  $D_2O$  при повышении температуры образцов превращений в спектрах ЭПР не наблюдается, очевидно,

вследствие того, что скорость процесса дейтеризации сравнима со скоростью гибели радикалов.

Итак, свободные радикалы, соответствующие дублетному спектру ЭПР, возникают как непосредственно в результате разрыва C—H связи у C<sub>1</sub> и C<sub>1</sub>' атомов углерода, так и в результате процесса внутримолекулярной миграции свободной валентности.

В заключение следует отметить, что хотя некоторая неопределенность в выборе полуэмпирического коэффициента в формуле для  $\alpha_{H_2}$  делает менее убедительным данное рассмотрение, однако проведенный анализ с учетом реальной конформации молекул может оказаться весьма полезным при трактовке спектров ЭПР, наблюдаемых при различных воздействиях на дисахариды.

ԿԻՍԱԿԱՐԻԴՆԵՐԻ ՀԵՏ ԶՐԱՄԵՆԻ ԱՏՈՄՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ  
ԺԱՄԱՆԱԿ ԱՌԱՋԱՑՈՂ ԱԶԱՏ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ  
ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ ԷՊՌ ՄԵՔՈՂՈՎ

Հ. Վ. ԱԲԱԳՅԱՆ և Ա. Ս. ԱՊՐԵՅԱՆ

ԷՊՌ մեթոդով մինչև 110°K սառեցված ծծմբական թթվի լուծույթում հետազոտված են սախարոզայի, լակտոզայի, մալտոզայի, ցելոբիոզայի և տրեգալոզայի հետ շրածնի և դեյտերիումի ատոմների փոխազդեցությունից առաջացած ազատ ռադիկալները: Հայտնաբերված են ազատ ռադիկալների մի քանի տեսակներ: Ցույց է տրված, որ նմուշների շերմաստիճանը մինչև 140°K բարձրացնելիս տեղի են ունենում էՊՌ սպեկտրների ձևափոխամբ ուղեկցվող երկրորդային ազատռադիկալային ռեակցիաներ:

AN ESR STUDY OF FREE RADICALS RESULTING FROM THE  
INTERACTION OF HYDROGEN ATOMS WITH DISACCHARIDES

H. V. ABAGHIAN and A. S. APRESSIAN

The nature of free radicals resulting from the interaction of hydrogen and deuterium atoms with sucrose, lactose, maltose, cellobiose and trehalose in frozen solutions of sulphuric acid at 110°K have been investigated. Several types of free radicals have been detected. During a temperature increase of up to 140°K secondary free-radical reactions take place accompanied by ESR spectra transformation.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. D. Williams, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S., 45, 1740 (1959).
2. H. Shields, P. Hamrick, J. Chem. Phys., 37, 202 (1962).
3. H. Ueda, J. Phys. Chem., 67, 2185 (1963).
4. J. N. Herač, K. Adamič, R. Blinc, J. Chem. Phys., 42, 2388 (1965).

5. *Н. М. Эмануэль, В. А. Шарпатов, М. Т. Наджимиддинова, Л. И. Кудряшов, С. М. Яровая, Н. К. Кочетков*, ДАН СССР, 177, 1142 (1967).
6. *P. J. Vaugh, K. Kershaw, G. O. Phillips*, J. Chem. Soc., B, 1970, 1482.
7. *A. Gröslund, G. Löfroth*, Acta Chem. Scand., B29, 475 (1975).
8. *H. C. Heller, S. Schlück, T. Cole*, J. Phys. Chem., 71, 97 (1967).
9. *Б. Н. Шалимов, Н. Н. Бубнов, Н. В. Фок, В. В. Воеводский*, ДАН СССР, 134, 145 (1960).
10. *И. М. Бажин, Н. М. Лихачева, Н. Н. Бубнов, В. В. Воеводский*, Кия. и кат., 6, 1405 (1965).
11. *А. М. Петрунькина*, Практическая биохимия, Изд. «Медгиз», Л., 1961, стр. 202.
12. *Н. К. Кочетков, А. Ф. Бочков, Б. А. Дмитриев, А. И. Усов, О. С. Чижов, В. Н. Шибеев*, Химия углеводов, Изд. «Химия», М., 1967, стр. 37, 42.
13. *T. Taga, M. Senma, K. Osaki*, Acta Crystallogr., B28, 3258 (1972).
14. *C. Alexander, C. E. Franklin*, J. Chem. Phys., 54, 1909 (1971).
15. *П. Ю. Бутягин, А. М. Дубинская, В. А. Радциг*, Усп. хим., 38, 593 (1969).
16. *R. O. S. Norman, R. J. Pritchett*, J. Chem. Soc., B, 1967, 1329.
17. *Г. В. Абагян, А. С. Апресян*, Арм. хым., ж., 29, 144 (1976).
18. *Г. В. Абагян, А. С. Апресян, А. М. Дубинская*, ЖФХ, 50, 28 (1976).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 666.11.01:546.16

ВЛИЯНИЕ ФТОРА НА СВОЙСТВА СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ  
 $BaGeO_3-BaB_2O_4-MgF_2$

Р. М. ОГАНЕСЯН

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступило 3 XI 1975

Исследовано влияние фтора на стеклообразование, кристаллизационную способность, показатель преломления, плотность, вязкость и электропроводность стекол в системе  $BaGeO_3-BaB_2O_4-MgF_2$  путем сопоставления с изменением тех же свойств в системе  $BaGeO_3-BaB_2O_4-MgO$ .

Рис. 4, библиографических ссылок 10.

Использование фторидов элементов II и III групп в оптическом стекловарении позволило получить стекла нового класса, в частности, фторфосфатные, имеющие ряд ценных свойств [1].

Нами впервые в системах  $BaGeO_3-BaB_2O_4-RF_2$  (где R—Mg, Ca, Sr, Ba) были получены фторсодержащие боргерманатные стекла, стеклообразование и некоторые физико-химические свойства которых приведены в работе [2].

Для изучения влияния фтора на свойства полученных стекол в настоящей работе исследованы системы  $BaGeO_3-BaB_2O_4-MgF_2$  и  $BaGeO_3-BaB_2O_4-MgO$  при постоянном мольном соотношении  $BaGeO_3:BaB_2O_4=1:1$ .

Экспериментальная часть

Варку стекол в количестве 50—70 г осуществляли в атмосфере аргона в печи с карборундовыми нагревателями, в стеклоуглеродных тиглях при 1200—1250° в течение 30 мин. из реактивов  $BaGeO_3$ ,  $BaB_2O_4$ ,  $MgF_2$ ,  $MgO$  марки «ч.», «х. ч.», «ос. ч.».

Области стеклообразования определяли закалкой на воздухе 10—15 г расплава, отлитого на металлическую литу. Кристаллизационную способность стекол изучали в атмосфере аргона методом принудительной кристаллизации в градиентной печи в интервале 200—1000° в течение 30 мин. Плотность стекол определяли гидростатическим взвешиванием в толуоле, показатель преломления — иммерсионным методом на

микроскопе МИН-8. Вязкость стекол в интервале  $10^7$ — $10^{12}$  Па·сек ( $10^8$ — $10^{13}$  пз) измеряли методом вдавливания на вискозиметре ИФ-41 [3]. Энергетические параметры вязкого течения рассчитывали по формулам, предложенным в [4]. Электропроводность стекол измеряли по стандартной методике [5] на плоскопараллельных отшлифованных образцах с нанесенными серебряными электродами.

Воспроизводимость результатов измерений свойств стекол разных варок составляла: по плотности  $\pm 2 \cdot 10^{-3}$  г/см<sup>3</sup>, показателю преломления  $\pm 3 \cdot 10^{-3}$ , вязкости  $\pm 0,1 \lg \eta$  и электропроводности  $\pm 0,15 \lg \rho$ .

### Обсуждение результатов

Введение фтора приводит к увеличению области стеклообразования. Если во фторсодержащих системах стеклообразование прекращается из-за кристаллизации расплава, то в окисных область ограничивается вследствие непровара шихты даже при  $1400^\circ$  (рис. 1).

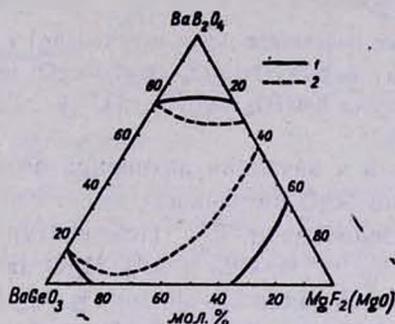


Рис. 1. Области стеклообразования в системах  $\text{BaGeO}_3$ — $\text{BaB}_2\text{O}_4$ — $\text{MgF}_2(\text{MgO})$ . Область прозрачных стекол в системе: 1 —  $\text{BaGeO}_3$ — $\text{BaB}_2\text{O}_4$ — $\text{MgF}_2$ , 2 —  $\text{BaGeO}_3$ — $\text{BaB}_2\text{O}_4$ — $\text{MgO}$ .

Стекла, содержащие  $\text{MgO}$ , обладают более сильной кристаллизационной способностью, чем стекла с фторидом магния: нижняя граница кристаллизации меняется от  $620$  (для 10 мол. %  $\text{MgO}$ ) до  $750^\circ$  (для 40 мол. %  $\text{MgO}$ ), а верхняя граница — от  $940$  до  $1000^\circ$ . В системе с  $\text{MgF}_2$  с введением фторида резко увеличивается стойкость стекол к кристаллизации, а стекло, содержащее 30 мол. %  $\text{MgF}_2$ , не кристаллизуется при выдержке 30 мин. в градиентной печи. Однако дальнейшее увеличение содержания фторида приводит к увеличению кристаллизационной способности стекол.

Показатель преломления для стекол, содержащих 0—40 мол. %  $\text{MgO}$ , изменяется в пределах 1,713—1,710. Замена  $\text{MgO}$  на  $\text{MgF}_2$  приводит к уменьшению  $n_D$  от 1,713 до 1,596 (рис. 2), что, по-видимому, связано с увеличением в структуре стекла концентрации слабо поляризуемых ионов фтора.

Плотность стекол, содержащих  $MgF_2$  (0—60 мол.%), изменяется от 4,600 до 4,186 г/см<sup>3</sup>, а стекло с  $MgO$  (0—40 мол.%) — от 4,600 до 4,200 г/см<sup>3</sup>. Такие значения плотности фторосодержащих стекол обусловлены большим молекулярным весом  $MgF_2$  и, по-видимому, более плотной упаковкой структурных единиц во фторсодержащих стеклах.

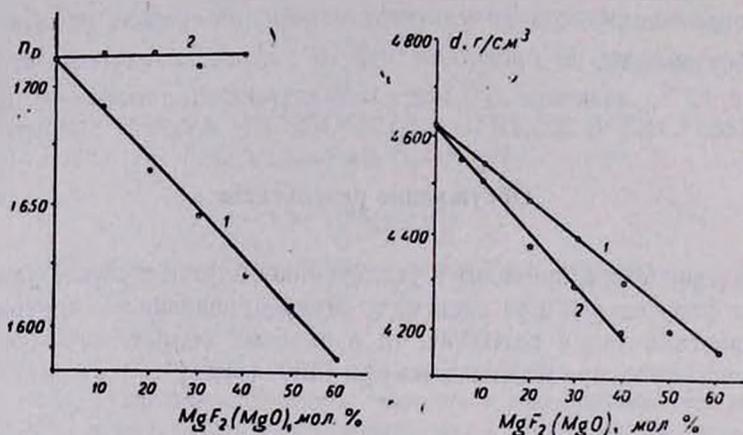


Рис. 2. Изменение показателя преломления ( $n_D$ ) и плотности ( $d$ ) в стеклах систем  $BaGeO_3$ — $BaB_2O_4$ — $MgF_2(MgO)$  при постоянном мольном соотношении  $BaGeO_3 : BaB_2O_4 = 1 : 1$ . 1 —  $MgF_2$ , 2 —  $MgO$ .

Данные по вязкости и энтропии активации вязкого течения приведены на рис. 3. Влияние  $MgO$  на вязкость имеет сложный характер: добавки до 10 мол. % увеличивают  $T_{10^{12}}$  (температуру, соответствующую вязкости  $10^{12}$  Па·сек) на 29°, при 25 мол. %  $MgO$  наблюдается минимум на кривых вязкости, в интервале 25—40 мол. %  $MgO$  имеет место повышение тугоплавкости. Первые добавки  $MgF_2$  до 5 мол. % снижают вязкость ( $T_{10^{12}}$  уменьшается с 498 до 458°). Дальнейшее увеличение содержания фторида (до 30 мол. %) практически не влияет на вязкость, а увеличение содержания свыше 30 мол. % увеличивает тугоплавкость.

Механизм влияния  $MgO$  и  $MgF_2$  на вязкость стекол различен. Можно предположить, что стекло состава (мол. %) 50  $BaGeO_3$ ·50  $BaB_2O_4$ , в которое вводятся  $MgO$  и  $MgF_2$ , химически неоднородно и состоит из боратных и германатных группировок. Кристаллические  $BaGeO_3$  и  $BaB_2O_4$  состоят соответственно из цепей пироксенового типа [6] и  $[B_3O_6]$  анионных группировок [7]. По-видимому, ионы магния в виде  $[MgO_4]$  или  $[MgO_6]$  групп [8] входят в кислородный каркас стекла, достраивая его и соединяя между собой боратные и германатные группировки, о чем свидетельствует увеличение тугоплавкости и уменьшение энтропии активации вязкого течения  $S_{\eta}^*$ .

Введение фторида приводит к образованию анионных группировок, представляющих собой более короткие цепочки пироксенового типа или группы  $[B_3O_6]$ . В результате этого может произойти ослабление связей  $B—O—B$ ,  $Ge—O—Ge$ , сопровождающееся понижением вязкости. Умень-

шение энтропии активации вязкого течения  $S_{\eta}^{\circ}$  показывает, что в данных стеклах магний фторидные группировки способствуют увеличению степени пространственной увязанности стеклообразного каркаса, соединяя между собой боратные и германатные анионные группировки.

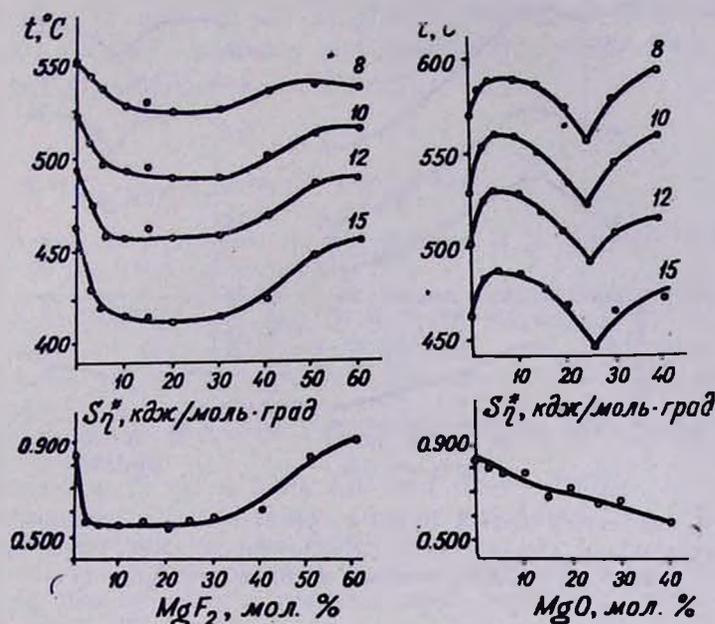


Рис. 3. Изохроны ( $\lg \eta = 8, 10, 12, 15$ ) и энтропия активации вязкого течения  $S_{\eta}^{\circ}$  (кдж/моль·град) стекол систем  $\text{BaGeO}_3\text{—BaB}_2\text{O}_4\text{—MgF}_2(\text{MgO})$  при постоянном мольном соотношении  $\text{BaGeO}_3 : \text{BaB}_2\text{O}_4 = 1 : 1$ .

Увеличение содержания  $\text{MgF}_2$  приводит к еще большему «дроблению» оксидных группировок; при концентрации свыше 30 мол. % определяющими в анионном каркасе стекла будут магнийфторидные группы. При этом происходит изменение хода кривых вязкого течения, приводящее к увеличению тугоплавкости, энтропии активации вязкого течения и кристаллизационной способности.

Согласно данным [9], можно предположить, что исходное стекло состава  $50\text{BaGeO}_3\text{—}50\text{BaB}_2\text{O}_4$  обладает катионной проводимостью, осуществляемой катионами бария.

Из рис. 4 видно, что при введении  $\text{MgO}$  ход изорезист симбатен ходу изоком, т. е. величина электросопротивления зависит от подвижности структурного каркаса стекла.

При введении  $\text{MgF}_2$  (до 15 мол. %) происходит увеличение электросопротивления. Дальнейшие добавки  $\text{MgF}_2$  уменьшают его (рис. 4). По-видимому, первоначально количество новых ионов—переносчиков тока, недостаточно, чтобы компенсировать снижение концентрации ответственных за электроперенос катионов бария. Однако, достигнув определенной концентрации, в процессе электропереноса начинают превали-

ровать ионы фтора, т. е. происходит смена характера проводимости с катионного на анионный [10].

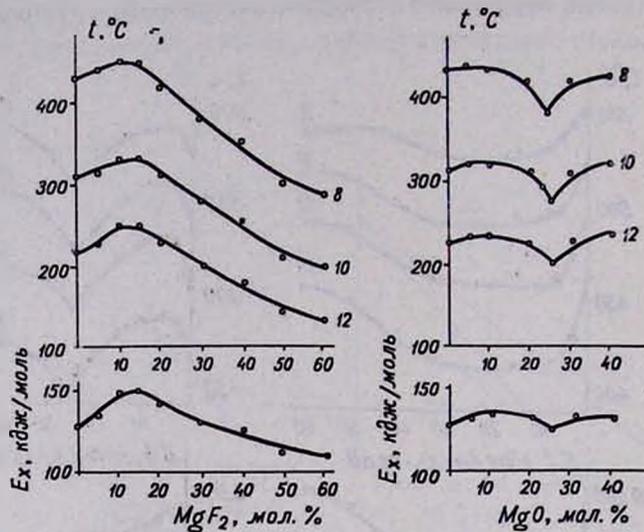


Рис. 4. Изорезисты ( $\lg \rho = 8, 10, 12$ ) и энергия активации проводимости  $E_a$  (кДж/моль) для стекол систем  $\text{BaGeO}_3\text{—BaB}_2\text{O}_4\text{—MgF}_2$  ( $\text{MgO}$ ) при постоянном мольном соотношении  $\text{BaGeO}_3 : \text{BaB}_2\text{O}_4 = 1 : 1$ .

Таким образом, замена  $\text{MgO}$  на  $\text{MgF}_2$  приводит к увеличению области стеклообразования и плотности стекол, уменьшению кристаллизационной способности и показателя преломления. Фторсодержащие стекла обладают пониженной вязкостью. Участие фтора в процессе электропереноса приводит к уменьшению электросопротивления стекол.

**ՅՏՈՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ  $\text{BaGeO}_3\text{—BaB}_2\text{O}_4\text{—MgF}_2$   
ՍԻՍՏԵՄԻ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ**

Ռ. Մ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ֆտորի ազդեցությունը  $\text{BaGeO}_3\text{—BaB}_2\text{O}_4\text{—MgF}_2$  սիստեմի ապակեգոյացման, այդ ապակիների բյուրեղացման հատկության, բեկման ցուցիչի, խտության, մածուցիկության և էլեկտրահաղորդականության վրա: Այդ ապակիների նշված հատկությունները համեմատված են  $\text{BaGeO}_3\text{—BaB}_2\text{O}_4\text{—MgO}$  սիստեմի ապակիների համապատասխան հատկությունների հետ:

THE EFFECT OF FLUORINE ON SOME PROPERTIES  
OF  $BaGeO_3$ — $BaB_2O_4$ — $MgF_2$  GLASS SYSTEM

R. M. HOVHANESSIAN

The effect of fluorine on the glass formation, devitrification, refractive index, density, viscosity, and conductivity of the glass system  $BaGeO_3$ — $BaB_2O_4$ — $MgF_2$  was investigated.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. И. Демкина, В. Н. Полухин, Л. Н. Урусовская, З. Н. Щеглова, Тр. ГОИ, 39, № 170, 10. Изд. «Машинностроение», Л., 1972.
2. Р. М. Оганесян, В. И. Вахрамеев, В. Д. Халиев, Г. И. Журалев, Неорганические стекла, покрытия и материалы, вып. 2, Рига, РПИ, 1975, стр. 89.
3. С. В. Немилов, Г. Т. Петровский, ЖПХ, 36, 222 (1963).
4. С. В. Немилов, Стеклообразное состояние, Изд. «Наука», М.—Л., 1965, стр. 64.
5. О. В. Мазурин, А. С. Левин, Изв. вузов, сер. хим., № 2, 142 (1958).
6. Р. Г. Гребеничиков, В. И. Шитова, Н. А. Торопов, Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 3, 1620 (1967).
7. A. D. Mighell, A. Perloff, S. Block, Acta cryst., 20, 819 (1966).
8. В. А. Колесова, Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 1, 2020 (1965).
9. Б. Н. Маркин, Р. Л. Мюллер, ЖФХ, 7, 592 (1936).
10. Н. Г. Артюшкина, Б. С. Кондратьева, М. Л. Петровская, Н. Г. Суйковская, НТК ЛТИ им. Ленсовета, Секция технологии неорг. веществ и силикатов, Краткие сообщения, Л., 1973, стр. 62.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.491+547.47.052+547.551.41

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТИОНИЛАНИЛИНОВ С ЦИАНГИДРИНАМИ  
 И  $\alpha$ -АМИНОИЗОБУТИРОНИТРИЛОМ

В. В. ДОВЛАТЯН и Р. С. МИРЗОЯН

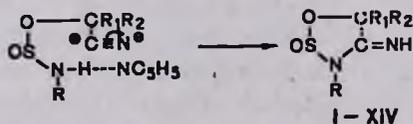
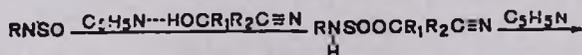
Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 4 II 1976

Показано, что в присутствии каталитических количеств пиридина конденсацией тиониланилинов с циангидринами и  $\alpha$ -аминоизобутиронитрилом образуются гетерилиминопроизводные оксатиазолидина и тиадиазолидина, соответственно. Изучены некоторые их превращения.

Табл. 5, библиограф. ссылок 7.

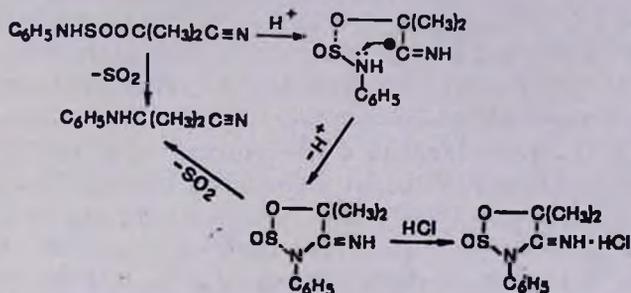
В литературе описано взаимодействие тиониланилина с карбонатом этилена, алканоксидами и эпихлоргидринами [1—4], приводящее к производным 1,2,3-оксатиазолидина. Конденсация же тиониланилинов с циангидринами и  $\alpha$ -аминоизобутиронитрилом не изучена. Известно, что конденсация арилтиониланилина с фенолами и спиртами протекает с образованием дизлکیلсульфоксидов и ароматических аминов [5]. Вопреки этому, как показали наши исследования, реакция между тиониланилинами и циангидринами, а также  $\alpha$ -аминоизобутиронитрилом в присутствии пиридина в абсолютном эфире и ацетоне при 0—60° приводит к иминооксатиазолидинам (табл. 1) и тиадиазолидинам (табл. 2), вероятно, по схеме



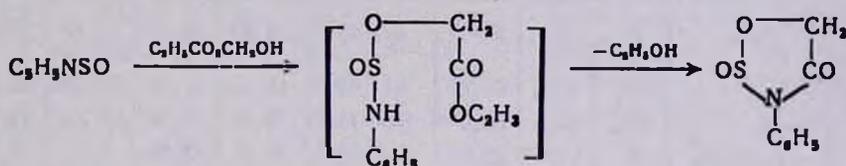
Одним из подтверждений приведенной схемы явилось выделение и гетероциклизация промежуточных цианалкил-N-ариламиносульфинатов из ацетонциангидрина и тиониланилина.

Установлено, что цианизопропил-N-фениламиносульфинат под действием эфирного раствора хлористого водорода также подвергается ге-

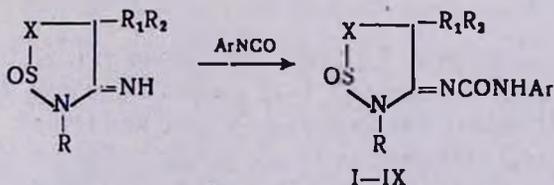
тероциклизации, образуя гидрохлорид имино-1,2,3-оксатиазолидина, который, как и его алициклический изомер, при перегонке разлагается, давая сернистый газ и нитрил N-фенилизомасляной кислоты.



Полученные гетерилимины через гидрохлориды оксатиазолидинов (I—X) (табл. 3) и тиадиазолидинов (XV—XVIII) (табл. 2) были превращены в соответствующие диоксопроизводные (I—X) (табл. 4) и (XIX—XXII) (табл. 2). Один из представителей этого ряда соединений — 2,4-диоксо-3-фенил-1,2,3-оксатиазолидин, получен также встречным синтезом — взаимодействием тиониланилина с этиловым эфиром гликолевой кислоты в присутствии пиридина.



Конденсацией гетерилиминов с арилизоцианатами в ацетоне в присутствии каталитических количеств пиридина или триэтиламина получены 2-оксо-3-*n*-хлорфенил-5-алкил (диалкил)-4-*N*-[арилкарбамоил]имино-1,2,3-оксатиазолидины I—V и *N*[арилкарбамоил]имино-1,2,5-тиадиазолидины (VI—IX) (табл. 5) ).



$\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}, \text{CH}_3$ ;  $\text{R}_1=\text{H}, \text{R}_2=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}=\textit{n}\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\textit{n}\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ ,  $\text{X}=\text{O}$ ;  
 $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\textit{n}\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\textit{n}\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ ,  $\text{X}=\text{NH}$ .

При кислотном гидролизе соединение III (табл. 1) превращается в диоксооксатиазолидин (III) (табл. 4).

В отличие от этого под действием щелочи при 50—55° оксатиазолидины I и X подвергаются более глубокому гидролизу. Нами выделены и охарактеризованы лишь ароматические амины или их гидрохлориды.

## Экспериментальная часть

ТСХ проведена на окиси алюминия II степени активности, ИК спектры сняты на приборе UR-20 (брикет с КВг в виде суспензий в вазелиновом масле), УФ спектры—в этиловом спирте на приборе Spекord, ЯМР спектр—на Вариан Т-60 (в растворе четыреххлористого углерода, в качестве внутреннего эталона использован тетраметилсилан).

2-Оксо-3-фенил-4-имино-5,5-диметил-1,2,3-оксатиазолидин (III). К 1,4 г (0,01 моля) тиониланилина в присутствии 1—2 капель пиридина при 0° прибавили 0,85 г (0,01 моля) ацетонциангидрина. Смесь оставили при комнатной температуре на 10 мин., затем нагрели при 50—55° 30 мин. и обработали 100 мл воды. Выход 1,3 г (58,0%), т. пл. 109—10°. Найдено %: N 12,38; S 14,16.  $C_{10}H_{12}N_2O_2S$ . Вычислено %: N 12,50; S 14,30. ИК спектр,  $\nu, \text{см}^{-1}$ : C=N 1609, SO 1098, аром. кольцо 1500.

Таблица 1

Иминооксатиазолидины I—X

Соединение	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %		Вычислено, %	
						N	S	N	S
I	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	57,45	52—53	14,53	16,12	14,28 13,35	16,33
II	.	H	CH <sub>3</sub>	56,72	64—65	13,14	15,41	12,50	15,25
III	.	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	58,0	109—110	12,38	14,16	17,46	14,30
IV	<i>n</i> -O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	59,0	123—124	17,64	13,50	—	13,23
V	.	H	CH <sub>3</sub>	65,3	134—135	16,43	12,32	16,50	12,55
VI	.	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	71,5	113—114	15,30	12,21	15,60	11,90
VII	<i>o</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	43,4	62—63	12,31	14,00	12,15	13,85
VIII	<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	68,3	58—59	12,30	13,54	12,15	13,85
IX	.	H	CH <sub>3</sub>	64,0	52—53	11,20	11,36	11,43	13,07
X	<i>n</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	67,2	65—66	11,12	12,10	10,80	12,40

2-Оксо-3-фенил-4-имино-1,2,3-оксатиазолидин (I). К 1,4 г (0,01 моля) тиониланилина в присутствии 1—2 капель пиридина при 0° прибавили 0,57 г (0,01 моля) гликонитрила и при комнатной температуре оставили на 2 суток. Обработали 10 мл эфира и отфильтровали. Фильтр промыли 20 мл воды и получили 1,15 г (57,45%) I, т. пл. 52—53°. Найдено %: N 14,53; S 16,12.  $C_8H_{12}N_2O_2S$ . Вычислено %: N 14,28; S 16,33. ИК спектр,  $\nu, \text{см}^{-1}$ : C=N 1605.

Аналогично получен VII (табл. 1).

2-Оксо-3-*p*-нитрофенил-4-имино-5,5-диметил-1,2,3-оксатиазолидин (VI). К смеси 1,84 г (0,01 моля) *p*-нитротииониланилина и 8 мл ацетона в присутствии 1—2 капель пиридина при 0° прикапали 0,85 г (0,01 моля) ацетонциангидрина и перемешивали при комнатной температуре 1 час. Ацетон удалили, остаток обработали водой, отфильтровали, после суш-

ки на воздухе промыли 10 мл бензола. Выход 1,9 г (71,5%), т. пл. 113—114°.

Аналогично получены IV, V, VIII—X (табл. 1).

Аналогично при перемешивании в течение 3 час. получены XII, XIII (табл. 2). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : C=N 1601—1610; NH 3380.

Таблица 2

Производные тиадiazолидина XI—XXII

Соединение	R	X	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %		
					Cl	N	S	Cl	N	S
XI	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	NH	62,7	70—71	—	18,67	14,63	—	18,85	14,35
XII	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	.	63,4	117—118	—	20,64	12,10	—	20,90	11,93
XIII	<i>n</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	.	58,7	42—43	—	16,13	12,63	—	16,33	12,42
XIV	<i>o</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	.	46,5	52—53	—	16,54	12,14	—	16,33	12,42
XV	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	NH·HCl	94,5	90—91*	13,80	16,42	12,08	13,66	16,15	12,32
XVI	<i>n</i> -O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	.	96,7	75*	11,35	18,70	10,71	11,64	18,36	10,48
XVII	<i>n</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	.	84,1	131—132*	24,46	14,62	10,71	24,12	14,30	10,90
XVIII	<i>o</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	.	85,3	64—65*	24,34	14,12	10,46	24,12	14,30	10,90
XIX	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O	89,3	80	—	12,36	14,54	—	12,50	14,28
XX	<i>n</i> -O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	.	75,8	129—130	—	15,45	11,64	—	15,62	11,90
XXI	<i>n</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	.	80,2	84—85	—	10,96	12,0	—	10,80	12,36
XXII	<i>o</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	O	64,3	75—76	—	10,67	12,0	—	10,80	12,36

\* Плавится с разложением.

*1-Оксо-2-фенил-3-имино-4,4-диметил-1,2,5-тиадiazолидин (XI)*. а) К смеси 1,39 г (0,01 моля) тиониланилина и 0,84 г (0,01 моля)  $\alpha$ -аминоизобутиронитрола прибавили при охлаждении 1—2 капли пиридина. На следующий день к реакционной смеси прибавили 15 мл ацетона и нагревали при 50—60° 3 часа. Ацетон удалили и после обработки водой и бензолом получили 1,4 г (62,7%) XI, т. пл. 70—71°. Найдено %: N 18,67; S 14,63. C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>OS. Вычислено %: N 18,85; S 14,35. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : C=N 1601—1610, SO 1095, 1310, NH 3380, аром. кольцо 740, 1500, 1540. В ЯМР спектре: аром. кольцо дает сигнал в области 7,2 м. д. (мультиплет), экзоциклическая = NH (в виде уширенного горба) — 7,0 м. д.; эндоциклическая—NH 3,85 м. д. и 6 протонов групп CH<sub>3</sub>—1,75 м. д. В УФ спектре  $\alpha_{\text{max}}$ ,  $\text{нм}$  244—250 и 286—290 [7].

Аналогично получен XIV (табл. 2). Так же стоянием при комнатной температуре в течение 6 суток с выходом 25—30% получен XI.

*Цианизопрпил-N-фениламиносульфинат*. Получен аналогично III. После стояния при комнатной температуре в течение часа реакционную смесь перегнали в вакууме и получили 2,2 г (56,4%) цианизопрпил-N-фениламиносульфината, т. кип. 73°/7—8 мм. Найдено %: N 12,15; S 14,06.

$C_{10}H_{12}N_2O_2S$ . Вычислено %: N 12,50; S 14,30. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : NH 3390, SO 1104,  $C\equiv N$  2234 и аром. кольцо 700, 1504.

*Нитрил-N-фенилизомазляной кислоты*: а) 2,24 г (0,01 моля) циан-изопропил-N-фениламиносульфината перегнали при атмосферном давлении, обработали эфиром. Выход 0,5 г (31,3%), т. пл. 91—92° [6].

б) 1,12 г (0,005 моля) III перегнали в вакууме 5—6 мм при 180° масляной бани. Полученные фракции обработали 5 мл петролейного эфира. Выход 0,3 г (37,6%), т. пл. 92° (этанол). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ :  $C\equiv N$  2245, NH 3385. Смешанная проба с образцом «а» не дала депрессии температуры плавления.

Таблица 3

Гидрохлориды оксатиазолидинов I—X

Соединение	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %	
						N	S	N	S
I	$C_6H_5$	H	H	88,7	165	12,13	13,60	12,04	13,76
II	.	H	$CH_3$	92,5	194—195	11,50	13,12	11,37	13,0
III	.	$CH_3$	$CH_3$	90,3	187—188*	10,46	12,54	10,74	12,30
IV	<i>p</i> - $O_2NC_6H_4$	H	H	87,5	142	15,32	11,33	15,14	11,52
V	.	H	$CH_3$	81,7	161—162*	14,30	10,70	14,40	10,96
VI	.	$CH_3$	$CH_3$	97,0	94—95*	13,48	10,24	13,73	10,48
VII	<i>o</i> - $ClC_6H_4$	H	H	75,0	66—67*	10,71	12,35	10,50	12,0
VIII	<i>p</i> - $ClC_6H_4$	H	H	89,8	182—184*	10,23	12,30	10,50	12,0
IX	.	H	$CH_3$	85,6	165—166*	9,80	11,72	9,97	11,40
X	<i>p</i> - $ClC_6H_4$	$CH_3$	$CH_3$	78,4	140—141*	9,74	11,40	9,50	11,23

\* Плавится с разложением.

*Гидрохлорид 2-оксо-3-фенил-4-имино-1,2,3-оксатиазолидина I* (табл. 3). К 1,96 г (0,01 моля) 2-оксо-3-фенил-4-имино-1,2,3-оксатиазолидина в 20 мл ацетона при охлаждении льдом добавили эфирный раствор хлористого водорода и отфильтровали выпавшие кристаллы. Выход 2,1 г (88,7%).

Гидрохлориды II—X (табл. 3) и XV—XVIII (табл. 2) получены аналогично.

Аналогично из 1,1 г (0,005 моля) цианизопропил-N-фениламиносульфината получено 1,1 г (85%) гидрохлорида III. Смешанная проба с образцом III (табл. 3) не дала депрессии температуры плавления.

*2,4-Диоксо-3-фенил-1,2,3-оксатиазолидин (I)* (табл. 4). а) 1,16 г (0,005 моля) гидрохлорида I (табл. 3) растворили в 10 мл воды и оставили на ночь. Отфильтровали выпавшие кристаллы и получили 0,52 г (52,6%) I, т. пл. 78—79°.

Аналогично получены II—X (табл. 4) и XIX—XXII (табл. 2). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : CO 1674, SO 1090, аром. кольцо 750, 1600.

б) К смеси 0,7 г (0,005 моля) тиониланилина и 6 мл сухого бензола при охлаждении ледяной водой прибавили 0,5 г (0,005 моля) этилового эфира гликолевой кислоты и в присутствии следов пиридина нагревали при 60—65° водяной бани 3 часа. После удаления бензола и обработки водой получили 0,2 г (16,7%) I. Смешанная проба с предыдущим образцом не дала депрессии температуры плавления.

Таблица 4

## Диоксооксатиазолидины I—IX

Соединение	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %		Вычислено, %	
						N	S	N	S
I	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	52,6	78—79	7,36	16,50	7,12	16,20
II	.	H	CH <sub>3</sub>	70,2	84—85	6,37	15,32	6,64	15,15
III	.	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	63,0	75*	6,41	14,01	6,22	14,24
IV	<i>n</i> -O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	85,6	81—82	11,82	13,36	11,57	13,20
V	.	H	CH <sub>3</sub>	78,6	178*	10,70	12,27	10,95	12,50
VI	.	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	92,7	105—106	10,63	11,64	10,37	11,86
VII	<i>o</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	52,0	92—93*	6,23	14,15	6,04	13,80
VIII	<i>n</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	53,2	80—81	6,17	13,51	6,04	13,80
IX	.	H	CH <sub>3</sub>	83,5	62	6,01	13,28	5,70	13,04
X	<i>n</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	75,0	95—96	5,62	12,61	5,38	12,30

\* Плавится с разложением.

Таблица 5

## N-[Арилкарбамоил]иминооксатиазолидины I—V и триазазолидины VI—IX

Соединение	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Ar	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %		Вычислено, %	
							N	S	N	S
I	<i>n</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	97,4	215—216	12,26	9,0	12,04	9,16
II	.	CH <sub>3</sub>	H	.	94,2	224—225	11,72	8,56	11,55	8,82
III	.	CH <sub>3</sub>	H	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	95,6	234—235	10,34	8,40	10,66	8,14
IV	.	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	93,4	234—235	11,30	8,23	11,10	8,47
V	.	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	92,4	240—241	10,51	8,10	10,30	7,84
VI	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	95,6	180—181	—	9,62	16,38	9,37
VII	.	.	.	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	94,0	221—222	15,20	—	15,0	8,60
VIII	<i>n</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	.	.	"	93,5	227—228	14,0	7,90	13,75	7,85
IX	<i>n</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	92,0	208—209	15,10	8,20	14,85	8,50

2,4-Диоксо-3-фенил-5,5-диметил-1,2,3-оксатиазолидин (III) (табл. 4). К 0,22 г (0,001 моля) иминооксатиазолидина III (табл. I) при охлаждении ледяной водой прикапали 1 мл конц. соляной кислоты в 6 мл воды и

оставили на ночь. Затем нейтрализовали карбонатом натрия и отфильтровали 0,1 г (44,5%) III (табл. 4).

2-Оксо-3-п-хлорфенил-4-N-[фенилкарбамоил]имино-1,2,3-оксатиазолдин (I) (табл. 5). К смеси 2,3 г (0,01 моля) VII (табл. 1) и 10 мл ацетона в присутствии 1—2 капель пиридина (триэтиламин) прикапали 1,2 г (0,01 моля) фенилизоцианата и оставили на ночь при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы обработали водой и отфильтровали. Получили 3,4 г (97,4%) I, т. пл. 215—16°. Найдено %: N 12,26; S 9,0.  $C_{16}H_{12}ClN_3O_3S$ . Вычислено %: N 12,04; S 9,16.

Аналогично получены II—IX (табл. 5). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : аром. кольцо 788, 1456, 1497, 1552, NH 3231—3280 и CO (амид) 1639.

ՔԻՄԻԱԿԱՆԻՏՆԵՐԻ, ՑԻԱՆԶԻԴԻՆՆԵՐԻ ԵՎ  
 $\alpha$ -ԱՄԻՆՈԻԶՈՐՈՒՏԻՐՈՆԻՏՐԻԼԻ ՓՈԽԱԶԴԻՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ Ե Ռ. Ս. ՄԻՐԶՅԱՆ

Քիմիականիինների և ցիանհիդրինների փոխազդմամբ ստացված են 4-իմինո-1,2,3-օքսաթիազոլիդինի ածանցյալներ: Քիմիականիինների և  $\alpha$ -ամինոհիդրոուտիրոնիտրիլի փոխազդմամբ սինթեզված են 3-իմինո-1,2,5-թիազոլիդինի ածանցյալներ: Իրականացված են նրանց մի շարք փոխարկումները:

INTERACTION OF THIONYLANILINES WITH CYANOHYDRINS  
 AND  $\alpha$ -AMINOISOBUTYRONITRILE

V. V. DOVLATIAN and R. S. MIRZOYAN

4-Imino-1,2,3-oxathiazolidines and their derivatives have been obtained by the interaction of thionylanilines with cyanohydrins. The corresponding 3-imino-1,2,5-thiadiazolidines have been synthesized by treating thionylanilines with  $\alpha$ -aminoisobutyronitrile. A few transformations of the synthesised compounds have been carried out too.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Tsuge Otohiko, Mamaka Shuntaro, Masashi Tashiro, Fuminori Mashiba, Bull. Chem. Soc. Jap., 40, 2709 (1967).
2. S. Etils, A. P. Sinenkov, M. E. Sergeeva, Khim. Geterotsiki Soedin., 5, 682 (1966); [C. A., 66, 55150 (1967)].
3. Yanada Fukiko, Nishiyama Tomihiro, Kinugasa Motokazu, Nakumani Masayoshi Bull. Chem. Soc. Jap., 43, 3611 (1970).
4. Nishiyama Tomihiro, Yamada Fukiko, Bull. Chem. Soc. Jap., 44, 3073 (1971).
5. C. Corpanelli, G. Leandri, Ann. Chim. (Rome), 50, 147 (1960); [C. A., 55, 2541 (1961)].
6. Словарь орг. соед. М., 1, 1949, стр. 158.
7. A. W. Richardson, Can. J. Chem., 51, 680 (1973); [C. A., 78, 135199 (1973)].

АЛКИЛИРОВАНИЕ N,N-ДИЭТИЛАМИДОВ КИСЛОТ

Г. Г. СУКИАСЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт  
 полимерных продуктов, Ереван

Поступило 7 IV 1976

Изучено  $\alpha$ -С-алкилирование N,N-диэтиламидов пропионовой (I), масляной (II), изомасляной (III) и фенилуксусной (IV) кислот стиролом в присутствии каталитических количеств натрия. Показано, что наряду с алкилированными продуктами в случае I—III образуются продукты теломеризации. Методом конкурирующих реакций изучена реакционная способность I—IV.

Табл. 2, библи. ссылки 4.

В развитие работ по алкилированию N,N-диалкиламидами кислот и лактамов непредельными соединениями [1—4] изучено взаимодействие I—IV со стиролом в присутствии каталитических количеств натрия (табл. 1).

Таблица 1  
 Взаимодействие I—IV со стиролом в присутствии натрия при 80°

Исходный амид	Соотношение амида и стирола, моли	Количество растворителя, мл	Продолжительность реакции, час	Суммарный выход продуктов, %	Моноалкилированный	Диалкилированный (соотношение изомеров по ГЖХ)
I	1:1	20	1	31	24	7 (1:1,3)
	1:3	20	1	79	55	24 (1:2)
	1:3*	—	0,2	58	38	20 (3:1)
	1:6	20	1	97	50	47 (1:14)
II	1:1	20	1	40	22	18 (1:3)
	1:3	20	1	50	24	26 (1:4)
	1:6	20	1	89	50	39 (1:5)
III	1:1	20	5	11	9	2
	1:6	20	5	90	20	70
	1:6	40	5	97	48	49
IV	1:1	20	8	40	40	—
	1:3	20	8	66	66	—
	1:1	20**	2	90	90	—

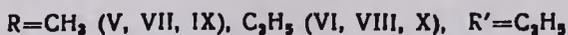
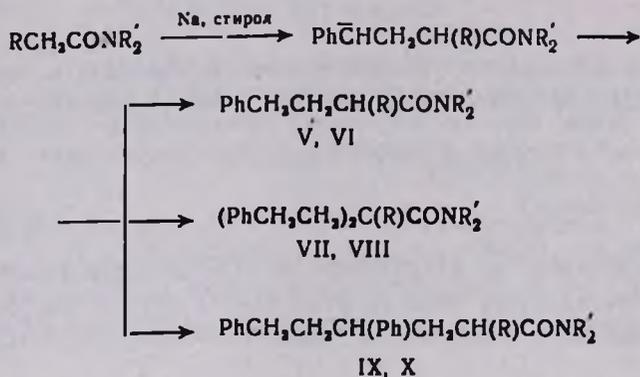
\* Наблюдали саморазогревание реакционной среды до 80°.

\*\* Смесь 10 мл бензола—10 мл ГМФТА.

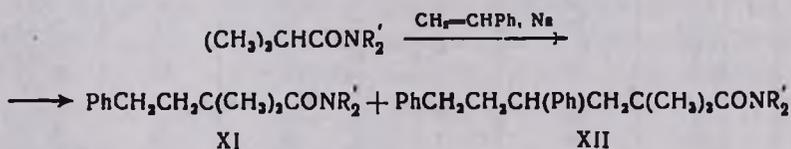
Показано, что взаимодействие I со стиролом приводит к моно- и диалкилированным продуктам. В условиях реакции стирол частично по-

лимеризуется, поэтому при мольном соотношении амида и стирола 1:1 суммарный выход продуктов реакции составляет лишь 31%. Как видно из данных табл. 1, максимальный выход продуктов получается в бензоле и при применении 6-кратного избытка стирола.

По данным ГЖХ, продукт моноалкилирования представляет собой индивидуальное вещество, а продукт диалкилирования — смесь двух изомеров. Аналогичная картина наблюдается и при алкилировании II. Можно было предположить, что продукты моноалкилирования одновременно подвергаются как дальнейшему  $\alpha$ -алкилированию с образованием продуктов ди- $\alpha$ -алкилирования, так и  $\gamma$ -алкилированию с образованием продуктов теломеризации.



Для проверки этого предположения изучено алкилирование III стиролом, в случае которого ди- $\alpha$ -алкилирование исключено. Показано, что, помимо моноалкилированного продукта, получается также продукт теломеризации — N,N-диэтиламид 2,2-диметил-4,6-дифенилкапроновой кислоты, который по ГЖХ является индивидуальным веществом.



Следует отметить, что, по данным ГЖХ, смесью двух изомеров является также продукт триалкилирования N,N-диэтилацетамида (XIII) стиролом [1].

Алкилирование IV стиролом протекает медленно и приводит к моноалкилированному продукту (XIV). Как и следовало ожидать, добавка полярного растворителя — гексаметилфосфортриамида (ГМФТА), значительно ускоряет реакцию [4].

Методом конкурирующих реакций изучена сравнительная реакционная способность I—IV и XIII в катализируемой натрием реакции со стиролом. Выведен следующий ряд уменьшения легкости алкилирования:



## THE ALKYLATION OF N,N-DIETHYL ACID AMIDES

G. G. SUKIASSIAN, A. Ts. MALKHASSIAN and G. T. MARTIROSIAN

$\alpha$ -C-Alkylation of N,N-diethylamides of propionic (I), butyric (II), isobutyric (III) and phenylacetic (IV) acids with styrene in the presence of catalytic amounts of sodium has been investigated. It was shown that in case of amides I—III telomerization products are formed together with alkylated products. The reactivity of amides I—IV has been studied by a method of competing reactions.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. А. Григорян, Г. Г. Сукиасян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 27, 872 (1974).
2. А. Ц. Малхасян, Г. Г. Сукиасян, Л. А. Меграбян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 28, 815 (1975).
3. Г. Г. Сукиасян, А. Ц. Малхасян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 29, 534 (1976).
4. А. Ц. Малхасян, Г. Г. Сукиасян, С. Г. Матинян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 29, 458 (1976).

## ХЛОРИРОВАНИЕ $\alpha$ - И $\beta$ -ХЛОРСТИРОЛОВ В N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

Ю. А. КОТИКЯН, С. М. МИРАКЯН, А. А. ГАЛСТЯН,  
 Е. А. САРУМЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных  
 продуктов, Ереван

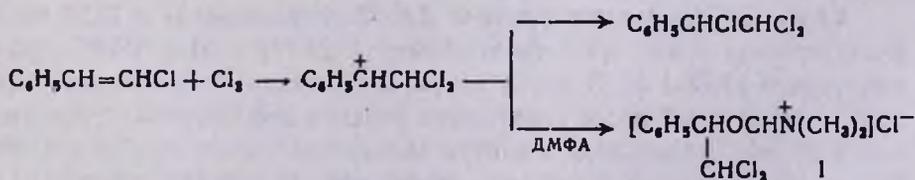
Поступило 14 XI 1975

Показано, что при хлорировании  $\alpha$ - и  $\beta$ -хлорстиролов в N,N-диметилформамиде (ДМФА), кроме основных 1,2,2- или 1,1,2-трихлорэтилбензолов, образуются иммониевые соли.

Библ. ссылок 7.

Галоидирование непредельных соединений в среде различных реакционноспособных растворителей (вода, минеральная кислота, алифатические кислоты и т. д.) обычно сопровождается присоединением галогена и фрагмента растворителя по кратной связи [1]. Недавно было показано, что при хлорировании олефинов (стирол, *m*-хлорстирол, *m*- и *p*-этилстиролы, *m*-дивинилбензол) в среде ДМФА образуются иммониевые соли, которые при нагревании превращаются в соответствующие дихлориды [2].

В настоящей работе нами исследовано хлорирование  $\alpha$ - и  $\beta$ -хлорстиролов в ДМФА. Показано, что при взаимодействии хлора с  $\beta$ -хлорстиролом в растворе ДМФА в соотношении 1:1:4, кроме основного продукта хлорирования — 1,2,2-трихлорэтилбензола (53%), образуется также N,N-диметил-(2,2-дихлор-1-фенилэтоксиметилен)иммонийхлорид (I) (40%).



I представляет собой очень гигроскопичное белое кристаллическое вещество, превращающееся при взаимодействии с водой при комнатной температуре с количественным выходом в 2,2-дихлор-1-фенилэтилформат (II), а при алкоголизе — в 2,2-дихлор-1-фенилэтанол (III).



ДМФА получили 17,5 г (40%) N,N-диметил(1,2-дихлор-1-фенилэтоксиметилен)иммоний хлорида (IV) и 18,4 г (55%) 1,1,2-трихлорбензола с т. кип. 104—105°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,5600 [5].

**Взаимодействие I с водой.** К 27,8 г (0,1 моля) N,N-диметил(2,2-дихлор-1-фенилэтоксиметилен)иммонийхлорида при интенсивном перемешивании добавили 100 мл холодной воды. Перемешивание продолжали еще 15 мин. Нижний слой отделили, водный раствор 2 раза экстрагировали хлороформом, объединенные экстракты промыли водой, высушили над  $MgSO_4$  и после отгонки хлороформа остаток перегнали в вакууме. Получили 21,2 г (98%) 2,2-дихлор-1-фенилэтилформиата (II) с т. кип. 110°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,5365. Найдено %: С 49,11; Н 3,04; Cl 32,50.  $C_9H_8O_2Cl_2$ . Вычислено %: С 49,34; Н 3,68; Cl 32,36. ИК спектр:  $\nu_{max}$  1745 (C=O)  $cm^{-1}$ .

**Взаимодействие I с метанолом.** Раствор 26 г (0,09 моля) I в 80 мл метанола интенсивно перемешивали при комнатной температуре в течение 1 часа, подняли температуру до 35—40° и продолжали перемешивание еще 1 час, затем после отгонки метанола и ДМФА остаток перегнали при небольшом разряжении (80—100 мм). Получили 15 г (85,2%) очень вязкой жидкости с т. кип. 120°/5 мм, которая постепенно затвердевала. После кристаллизации из гептана получили 2,2-дихлор-1-фенилэтанол (III) с т. пл. 54—56° [6].

**Взаимодействие иммониевой соли IV с водой.** К 17,5 г (0,065 моля) иммониевой соли IV добавляли 50 мл воды и при интенсивном перемешивании смесь слабо нагревали 20 мин. Образовавшийся органический слой отделили, водный раствор экстрагировали эфиром и объединенные экстракты высушили над  $MgSO_4$ . После отгонки эфира получили 7,8 г (81,4%)  $\omega$ -хлорацетофенона с т. пл. 58° [7]. Найдено %: С 62,59; Н 4,78; Cl 23,2.  $C_8H_7OCl$ . Вычислено: %: С 62,59; Н 4,56; Cl 22,9.

Аналогично при проведении реакции с метанолом из 14,1 г (0,05 моля) II было получено 6,9 г (89%)  $\omega$ -хлорацетофенона с т. пл. 57—58°, не дававшего депрессии с образцом, полученным при омылении IV водой.

### $\alpha$ - և $\beta$ -քլորստիրոլների քլորացումը դիմեթիլֆորմի-

Յու. Ա. ԿՈՏԻԿՑԱՆ, Ս. Մ. ՄԻՐԱՔՅԱՆ, Ա. Ա. ԳԱՍՏՅԱՆ,  
Եվգ. Ա. ՍԱՐՈՒՄՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է  $\alpha$ - և  $\beta$ -քլորստիրոլների քլորացումը դիմեթիլֆորմի-մամրդում: Ցույց է տրված, որ քլորացման ժամանակ, բացի քլորացման հիմնական պրոդուկտներից, առաջանում են նաև իմոնիումային աղեր, որոնք ջրի հետ փոխազդելիս վերածվում են համապատասխան ֆորմիլ ածանցյալների, իսկ մեթանոլի հետ՝ քլորսպիրտների կամ քլորկետոնների:

CHLORINATION OF  $\alpha$ - AND  $\beta$ -CHLOROSTYRENES  
IN DIMETHYLFORMAMIDEYu. A. KOTIKIAN, S. M. MIRAKIAN, A. A. GALSTIAN,  
E. A. SARUMIAN and G. T. MARTIROSSIAN

Chlorination of  $\alpha$ - and  $\beta$ -chlorostyrenes in dimethylformamide has been investigated. It has been shown that during chlorination besides the main products, namely 1,2,2 or 1,1,2-trichloroethylbenzenes, immonium salts are also formed. The latter were hydrolysed to the corresponding formyl derivatives and converted into chlorohydrines or chloroketones when treated with methanol.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. С. Богусловская, Усп. хим., 41, 1591 (1972).
2. A. Roocker, P. Radzinski, Bull. Soc. Chim. Belges, 79, 531 (1970).
3. W. W. Emerson, I. P. Agnew, J. Am. Chem. Soc., 67, 518 (1945).
4. В. М. Найдан, А. В. Добровский, ЖОрХ, 2, 888 (1966).
5. М. Г. Воронкоо, Э. П. Попова, Э. Э. Лиепинь, В. А. Пестунович, Л. Ф. Буленкова, М. М. Калнинь, Г. Г. Константе, ЖОрХ, 8, 1870 (1972).
6. M. C. Cabalstro, M. R. Johnson, J. Chem. Soc., 1968, 1022.
7. J. K. Kochl, J. Am. Chem. Soc., 77, 5274 (1955).

## ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ НАИРИТА ПНК С РАЗЛИЧНЫМИ СТАБИЛИЗАТОРАМИ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

И. М. ПИРОЕВА и Ю. К. КАБАЛЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов, Ереван

Поступило 31 X 1975

Изучено поведение наирита ПНК без стабилизатора и со стабилизаторами в интервале температур 24—460° в атмосфере воздуха. Показано, что температура начала разложения и продолжительность индукционного периода до начала выделения хлористого водорода зависят от типа стабилизатора и его количества. Их можно расположить в следующем порядке: неозон «Д», продукт НГ 2246, П-23, нанокс WSP. Вычислены кинетические параметры реакции.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 4.

Термическая стабильность полимеров является одним из основных свойств, играющих определенную роль при их переработке. Поэтому изучение деструкции полимеров может дать ценные сведения, позволяющие целенаправленно подходить к получению более стабильных полимеров. Поскольку реакции термической деструкции сопровождаются значительными тепловыми эффектами, для их изучения может быть использован метод ДТА [1].

Сочетание термогравиметрии (ДТГ) с дифференциальным термическим анализом (ДТА) позволяет более детально изучить процессы, происходящие при термическом разложении полимеров, сопровождающиеся выделением (образование химических связей) и поглощением тепла (выделение газообразных продуктов).

В данной работе изучалось влияние различных стабилизаторов на термостабильность нового хлоропренового каучука — наирита ПНК.

Термический анализ наирита ПНК проводили на дериватографе фирмы МОМ. Скорость нагрева 5°/мин. При проведении опыта производилась одновременная запись температуры печи (Т), кривой ДТА и дифференциальной кривой изменения веса (ДТГ).

Сняты термограммы наирита ПНК без стабилизатора (б/с) и со стабилизаторами: неозон «Д», продукт НГ 2246, нанокс WSP, П-23, добавляемыми на вальцах в количестве 1,2,3%.

\* ПНК — хлоропреновый каучук общего назначения с низкой кристалличностью.

На рис. 1 приведены исходная термограмма для наирита ПНК б/с (кр. 1 и 1') и со стабилизатором—неозоном «Д» (кр. 2 и 2'). При сопоставлении кривых ДТА и ТГ видно, что до 60° кривая ТГ не меняется, изменяется ход кривой ДТА, причем имеется пик эндотермической реак-

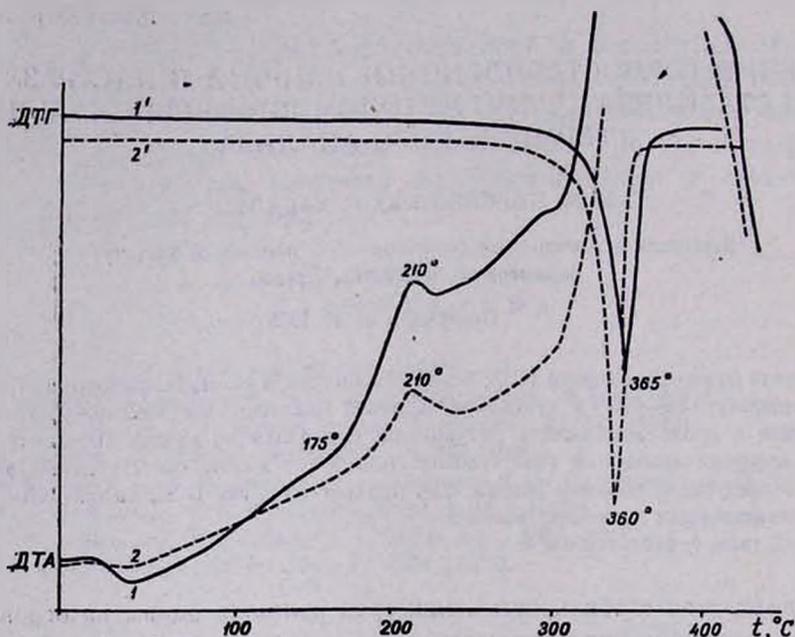
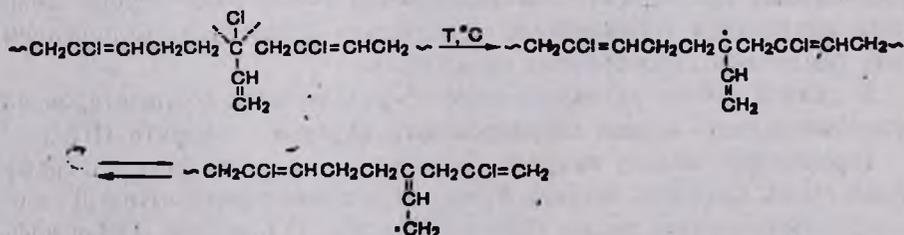
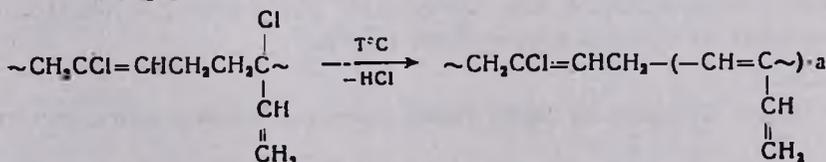


Рис. 1. Термограмма наирита ПНК: 1 и 1' — б/с, 2 и 2' — со стабилизатором неозон «Д».

ции. Это доказывает, что в полимере произошло физическое превращение, т. е. изменение фазового состояния, не сопровождающееся изменением веса. В данном случае при  $45 \pm 2^\circ$  происходит плавление кристаллической части наирита ПНК. Далее кривая ДТА имеет максимум при  $210^\circ \pm 5^\circ$ , где протекает химическая реакция с отщеплением по схеме



Затем отрывается атом водорода и происходит образование сопряженного звена (а) [2].



Имеются также две точки перегиба при 165 и 270°. Начиная с 270° кривые ДТА и ДТГ одновременно показывают изменения в реакции. Здесь имеем экзотермический максимум при  $360 \pm 5^\circ\text{C}$ , что свидетельствует о процессе сшивания вследствие рекомбинации свободных радикалов [3].

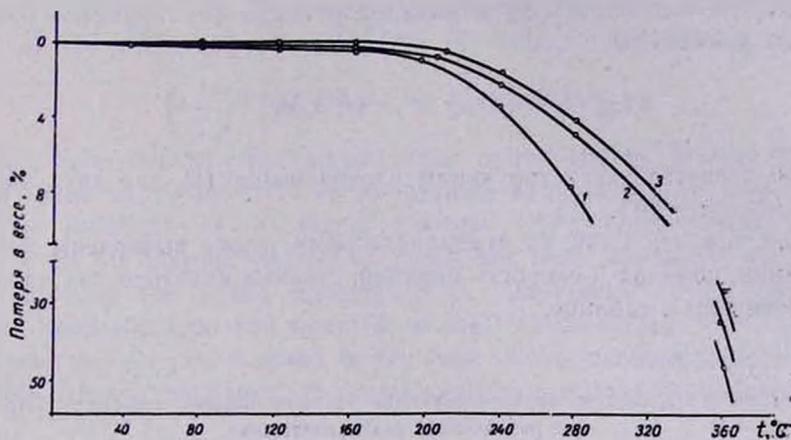
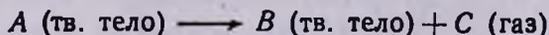


Рис. 2. Зависимость изменения веса от температуры: 1—наирит ПНК б/с. 2—ПНК со стабилизатором неозон «Д», 3—ПНК со стабилизатором нанокс WSP.

Наблюдая за ходом кривой ТГ, можно сказать, что изменение веса образца начинается после 60°, что соответствует изменению хода ДТА. Причем в начале скорость потери веса мала, имеется индукционный период до начала выделения хлористого водорода (рис. 2). С началом экзотермического пика (кр. ДТА) при 195° скорость потери веса (ТГ) резко увеличивается и при 365° потеря соответствует 40% от начального веса. Начиная с 380° скорость потери веса заметно уменьшается.

Аналогично можно объяснить остальные термограммы, полученные на основании испытаний наирита ПНК со стабилизаторами, из которых видно, что добавки стабилизаторов заметно изменяют термостабильность наирита. Здесь процесс проявляется значительно позже. Следовательно, добавление стабилизатора повышает устойчивость наирита к разрушающему воздействию температур. Лучший результат наблюдается при введении неозона «Д», причем при использовании 2% добавки. Но стабилизатор подвержен действию высоких температур, поэтому с увеличением температуры все большее его количество теряет свое стабилизирующее действие и облегчается процесс разрушения и структурирования полимера.

Реакции разложения можно представить в виде схемы



При этом для скорости реакции разложения справедливо следующее выражение:

$$R_t = -\frac{dw}{dt} = (A_i R_n) e^{-E/RT} W^n \quad (I)$$

где  $W$  — вес образца, расходуемого в реакции,  $R_n$  — скорость нагрева.

Энергия активации ( $E$ ) и порядок реакция ( $n$ ) пиролиза рассчитаны по уравнению

$$\Delta \log R_t = n \Delta \log W - (E/2,3R) \Delta \left( \frac{1}{T} \right) \quad (II)$$

которое является результирующим из уравнения (I) для двух различных температур [4].

Для наирита ПНК со стабилизаторами также вычислены энергия активации, порядок и скорость реакции. Данные кинетических параметров приведены в таблице.

Таблица

Кинетические параметры, характеризующие реакцию пиролиза наирита ПНК б/с и с различными стабилизаторами

Наирит ПНК	Температура фазового преобразования, °С	Энергия активации, ккал/моль	Порядок реакции, $n$	Температура начала разложения, °С
б/с	45	28,8	1	65
«Неозон Д», 2%	45	29,8	1	140
Продукт НГ 2246, 2%	45	29,6	1	130
П-23, 2%	45	28,5	1	115
«Нанокс WSP, 2%	45	28,4	1	120

Из полученных данных видно, что порядок реакции разложения близок к единице, а энергия активации  $\sim 30$  ккал/моль. Полученные результаты иллюстрируют преимущество метода Фримена и Кэрола, заключающееся в том, что для непрерывного изучения кинетики в широком температурном интервале требуется сравнительно немного данных.

ՏԱՐԲԵՐ ԿԱՅՈՒՆԱՑՈՒՑԻՉՆԵՐՈՎ ՆԱԻՐԻՏ ՓՈՒՄՔ-Ի  
ՋԵՐՄԱԿԱՅՈՒՆՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՄԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ  
DTA ՄԵԹՈՂՈՎ

Ի. Մ. ՊԻՐՈՎԱ Ե ՅԱ. Կ. ԿԱԲԱԼՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ջրորոպրենային նաիրիտ կառուցիկի ՓՈՒՄՔ-ի վարքը օդի մթնոլորտում մինչև 450°-ի տաքացնելիս: Ցույց է տրված նեոզոն «D», П-23, նանոքս WSP, НГ-2246 կայունատարների ազդեցությունը նաիր-

րիտի ջերմակայունության վրա: Պարզված է, որ պոլիմերի սկզբնական քայ-  
քայումը կախված է կայունատարի տեսակից և քանակից: Ավելի լավ ար-  
դյունք ստացվում է նեոզոն «D» կայունատարի առկայությամբ: Հաշված են  
քայքայման ռեակցիաների կինետիկական պարամետրերը:

## INVESTIGATION ON THE THERMOSTABILITY OF NAIRIT PNK WITH VARIOUS STABILIZERS BY THE DTA METHOD

I. M. PIROEVA and Yu. K. KABALIAN

The behaviour of chloroprene rubber nairit PNK by heating it over a wide range up to 540°C in an atmosphere of air has been studied.

The influence of stabilizers neozone „D“, P-23, nanox WSP, NG 2246 on the thermal stability of nairit has been shown. It has been established that the initial decomposition temperature of the polymer depends upon the type and quantity of the stabilizer used.

Better results are obtained in the case of the stabilizer neozon „D“.

The kinetic parameters of decomposition reactions have been evaluated.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Новейшие методы исследования полимеров, под ред. Ки, Изд. «Мир», М., 1966.
2. Р. В. Багдасарян, К. А. Асланян, Арм. хим. ж., 23, 848 (1970).
3. С. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, Изд. «Мир», М., 1967, стр. 241.
4. Л. Райх, Д. Леви, Новое в методах исследования полимеров, Изд. «Мир», М., 1968, стр. 151.

## СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 5-(β-ЦИАН)ЭТИЛ-1,3-ДИАЛЛИЛИЗОЦИАНУРАТА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ НА СИСТЕМЕ $M_p(AsAc)_3$ —ХЛОРУКСУСНАЯ КИСЛОТА

М. Л. ЕРИЦЯН, Б. В. ЗОЛОТУХИН и Г. И. ЗОЛОТУХИНА

Государственный научно-исследовательский и проектный институт полимерных клеев им. Э. Л. Тер-Газаряна, Кировакан

Поступило 22 IX 1975

Изучена сополимеризация 5-(β-циан)этил-1,3-диаллилизацианурата (ЦЭДАИЦ) с винилацетатом (ВА) в растворе дихлорэтана в присутствии иницирующей системы ацетилацетоната  $M_p^{3+}$  и монохлоруксусной кислоты. Рассчитаны константы сополимеризации  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ . Построены диаграммы интегрального и дифференциального составов сополимера.

Рис. 4, табл. 2, библиографических ссылок 7.

Ранее нами была изучена сополимеризация 5-(β-циан)этил-1,3-диаллилизацианурата с винилацетатом в присутствии перекиси бензоила в растворе дихлорэтана. Были определены константы сополимеризации  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  для данной пары мономеров, равные  $4,6 \pm 0,3$  и  $0,06 \pm 0,01$ , соответственно. Данная работа посвящена изучению сополимеризации 5-(β-циан)этил-1,3-диаллилизацианурата с винилацетатом на иницирующей системе ацетилацетонат  $M_p^{3+}$  — монохлоруксусная кислота с определением констант сополимеризации и построением диаграмм интегрального и дифференциального составов полученного сополимера.

### Экспериментальная часть

5-(β-Циан)этил-1,3-диаллилизацианурат (ЦЭДАИЦ) получали и очищали по [1], ацетилацетонат  $M_p^{3+}$  [ $(M_p(AsAc)_3)$ ] — по [2]. Винилацетат (ВА) очищали по [3], дихлорэтан (ДХЭ) — по [4]. Монохлоруксусную кислоту (МХУК) высушивали в вакуумном термощкафу при  $35-40^\circ$  и  $10-15$  мм. рт. ст.

Сополимеризацию проводили при  $75 \pm 0,5^\circ$  в присутствии иницирующей системы  $M_p(AsAc)_3$ —МХУК. По окончании реакции к раствору сополимера прибавляли этилацетат из расчета на  $10$  мл ДХЭ— $5$  мл этилацетата. Гомополимер ЦЭДАИЦ выпадает в осадок, сополимер ЦЭДАИЦ-ВА остается в растворе. После фильтрования сополимер осаждали из смеси ДХЭ-этилацетат диэтиловым эфиром, отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром и затем метиловым спиртом для удаления гомополимера ВА. Осадок сополимера сушили при  $10-15$  мм

рт. ст. и 40—45°. Структуру полученного сополимера определяли методом ИК спектроскопии на приборе UR-20. Для снятия спектров применяли сухие пленки сополимеров, полученные на пластинках NaCl из ДХЭ. Диапазон измерений 700—1700  $\text{см}^{-1}$ .

### Результаты и их обсуждение

Сополимеризацию проводили при различных соотношениях мономеров  $\frac{\text{ЦЭДАИЦ}}{\text{ВА}}$  при малых глубинах превращения (до 7 + 10%).

Константы сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  рассчитывали по уравнению Файнена-Росса для диаллилпроизводных  $s$ -триазинов [5].

$$\frac{F}{f}(f-1) = \frac{r_1 F^2}{2f} - 2r_2$$

где  $F = \frac{\text{ЦЭДАИЦ}}{\text{ВА}}$  — мольное отношение компонентов в мономерной

фазе,  $f = \left(\frac{\text{ЦЭДАИЦ}}{\text{ВА}}\right)_{\text{пол}}$  — мольное отношение компонентов в полимерной фазе,  $r_1$  и  $r_2$  — константы сополимеризации.

$f$  определяли методом ИК спектроскопии, используя градуировочные данные  $\left(\frac{\text{ЦЭДАИЦ}}{\text{ВА}}\right)_{\text{пол}}$  от отношений оптических плотностей характерных полос поглощения данных мономеров. Мольные отношения мономерных звеньев в сополимерной цепи представлены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость  $\left(\frac{\text{ЦЭДАИЦ}}{\text{ВА}}\right)_{\text{пол}}$  от мольных отношений компонентов в мономерной смеси

Мольное отношение компонентов в мономерной фазе, $\frac{\text{ЦЭДАИЦ}}{\text{ВА}}$	Время реакции, мин	Вес полимера, г	Мольное отношение компонентов в полимерной фазе, $\left(\frac{\text{ЦЭДАИЦ}}{\text{ВА}}\right)_{\text{пол}}$
0,125 : 1	40	0,109	0,56
0,18 : 1	50	0,124	0,70
0,25 : 1	60	0,140	1,06
0,37 : 1	75	0,178	1,22
0,5 : 1	100	0,247	1,66
0,7 : 1	140	0,350	2,08

Исходя из зависимости  $\frac{F}{f}(f-1)$  от  $\frac{F^2}{2f}$  были оценены численные значения  $r_1$  и  $r_2$ , равные  $4,4 \pm 0,3$  и  $0,97 \pm 0,01$ , соответ-

ственно (рис. 1). Полученные значения в пределах экспериментальной ошибки соответствуют значениям  $r_1$  и  $r_2$  для данных мономеров при сополимеризации их в присутствии перекиси бензоила. Из значений  $r_1$  и  $r_2$  в присутствии как  $Mn(AsAc)_3$ —МХУК, так и перекиси бензоила видно, что иницирующая система не влияет на общую картину роста сополимерной цепи. Механизм образования активных центров полимеризации можно представить следующим образом [6]:

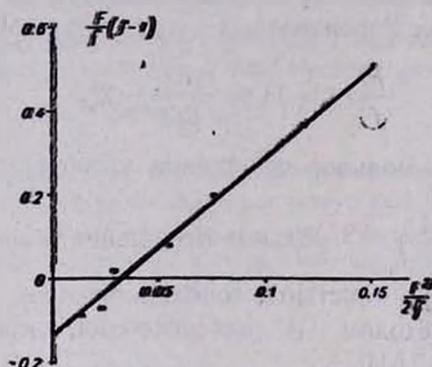
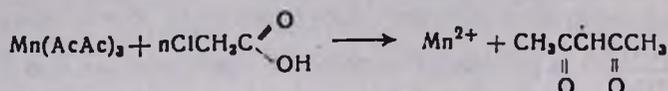


Рис. 1. Зависимость  $\frac{F}{f}(f-1)$  от  $\frac{F^2}{2f}$ , где  $F$  и  $f$  равны мольному отношению  $\frac{\text{ЦЭДАИЦ}}{\text{ВА}}$  в мономерной и полимерной фазах, соответственно.

В дальнейшем ацетилацетонатный радикал ведет процесс сополимеризации по свободнорадикальному механизму.

С целью проверки правильности определенных констант  $r_1$  и  $r_2$  были рассчитаны интегральный и дифференциальный составы сополимеров на основании уравнений, представленных в [7].

$$AB \frac{-m_1 - m_2 - 1}{m_1} = \gamma \quad (1)$$

$$M \frac{1}{m_1} (A - K_1 B) \frac{m_2}{m_1} = \gamma \quad (2)$$

где  $\gamma$  — произвольный параметр,  $M = \frac{Z_0^{m_1}}{B_0} (Z_0 - K_1)^{m_2}$ ,  $K_1 = \frac{\beta - 1}{\alpha - 1}$ ,  $m_1 = \frac{\beta}{1 - \beta}$ ,  $m_2 = \frac{1 - \alpha\beta}{(1 - \beta)(\alpha - 1)}$ ,  $Z_0 = \frac{A_0}{B_0}$ ,  $\alpha = \frac{r_1}{2}$ ,  $\beta = 2r_2$  (для бифункциональных мономеров согласно [5]).

(1) представляет собой уравнение гиперболы, (2)—прямой. На основании различных значений  $\gamma$  построен ряд прямых и гипербол, точки

пересечения которых дают искомую теоретическую кривую зависимости  $A = f(B)$ . На рис. 2 приведена зависимость  $A = f(B)$  для системы ЦЭДАИЦ—ВА, из которой видно, что по мере сополимеризации сополимер обогащается компонентом А (ЦЭДАИЦ). Кривая пересекает ось абсцисс, что указывает на исчерпывание компонента А при значительном количестве компонента В (ВА) в системе. Полученная зависимость  $A = f(B)$  была использована для построения теоретических диаграмм составов (изменение интегрального и дифференциального составов с глубиной полимеризации). На рис. 3 приведены кривые изменения составов сополимера с увеличением степени превращения для системы ЦЭДАИЦ—ВА. По оси абсцисс отложены интегральный  $\frac{a}{a+b}$  и дифференциальный  $\frac{dA}{dA+dB}$  составы, выраженные в мольных долях компонента А, по оси ординат—суммы текущих концентраций  $A + B$ . Для получения экспериментального состава были получены сополимеры с мольным отношением компонентов в мономерной смеси  $\frac{\text{ЦЭДАИЦ}}{\text{ВА}} = 0,5:1$  при разной глубине сополимеризации (табл. 2).

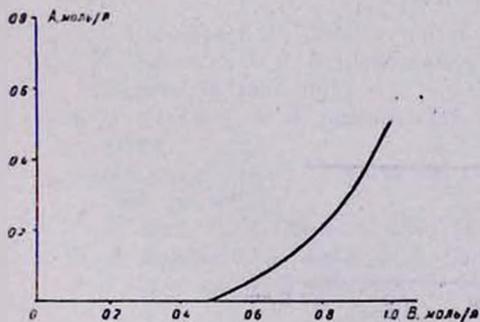


Рис. 2. Теоретическая зависимость А от В в ходе сополимеризации, где  $A = [\text{ЦЭДАИЦ}] = 0,5$ ,  $B = [\text{ВА}] = 1,0$  моль/л.

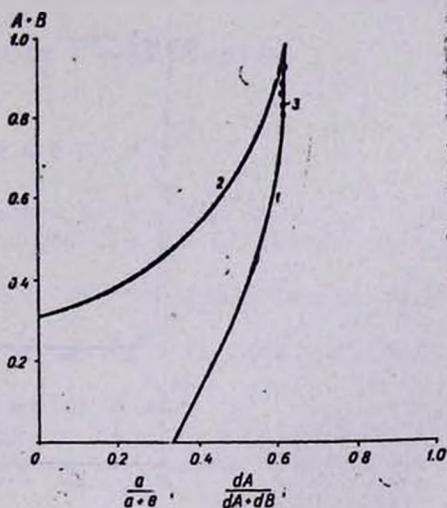


Рис. 3. Диаграммы составов сополимера ЦЭДАИЦ-ВА:  $[\text{ЦЭДАИЦ}]_0 = 0,5$ ,  $[\text{ВА}]_0 = 1,0$  моль/л. 1—интегральный теоретический, 2—дифференциальный теоретический, 3—экспериментальные данные по интегральному составу.

Данные по отношению мономерных звеньев в сополимерной цепи были использованы для расчета экспериментального интегрального состава сополимера. Из рис. 3 видно, что теоретически рассчитанный

интегральный состав сополимера хорошо согласуется с экспериментальными данными. Это подтверждает правильность рассчитанных констант сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$ .

Таблица 2

Зависимость  $\left(\frac{\text{ЦЭДАИЦ}}{\text{ВА}}\right)_{\text{пол}}$  от времени сополимеризации

Время реакции, мин	Вес сополимера, г	$\left(\frac{\text{ЦЭДАИЦ}}{\text{ВА}}\right)_{\text{пол}}$
100	0,247	1,66
200	0,336	1,58
300	0,400	1,54
500	0,515	1,57
720	0,550	1,57

По данным ИК спектров, в сополимере присутствуют непрореагировавшие аллильные группы. Изменение количества аллильных групп от глубины превращения мономеров показано на рис. 4, из которого видно,

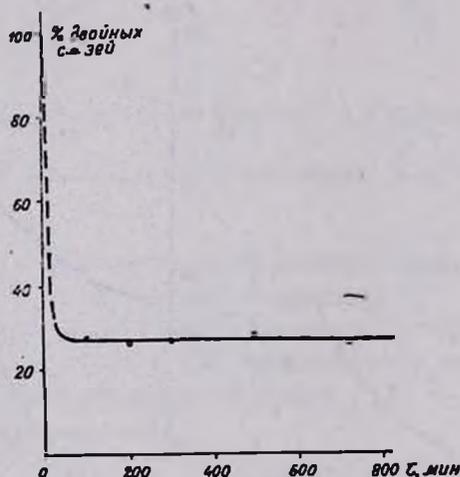


Рис. 4. Зависимость количества свободных аллильных групп в сополимере от времени сополимеризации. За 100% принято количество аллильных групп в чистом ЦЭДАИЦ.  $[\text{ЦЭДАИЦ}]_0 = 0,5$ ,  $[\text{ВА}]_0 = 1,0$ ,  $[\text{МХУК}]_0 = 1 \cdot 10^{-2}$ ,  $[\text{Mn}(\text{AcAc})_2]_0 = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $T = 75^\circ$ .

что оставшееся количество аллильных групп в сополимере составляет 25—28% от общего количества аллильных групп в ЦЭДАИЦ и не зависит от глубины превращения мономеров. Отсюда можем предположить, что сополимер имеет разветвленную структуру. Хорошая же растворимость данного сополимера в хлорсодержащих углеводородах и кетонах говорит в пользу отсутствия трехмерной сетки.

5-(β-ՑԻԱՆԷԹԻԼ)-1,3-ԴԻԱԼԻԼԻԶՈՑԻԱՆՈՒՐԱՏԻ ԵՎ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ  
 ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ  $Mn(AcAc)_3$ —ՄՈՆՈՔԼՈՐ-  
 ՔԱՑԱԿԱԹՈՒ ՍԻՍՏԵՄԻ ՆԵՐՎԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Մ. Լ. ԵՐԻՏՅԱՆ, Վ. Վ. ՋՈԼՈՏՈՒԽԻՆ Ե Վ. Ի. ՋՈԼՈՏՈՒԽԻՆԱ

Ուսումնասիրված է 5-(β-ցիանէթիլ)-1,3-դիալիլիզոցիանուրատի և վինիլ-  
 ացետատի համապոլիմերացումը դիբուրդիթանի միջավայրում եռարժեք ման-  
 գանի ացետիլացետոնատի և մոնոքլորքացախաթթվի ներկայությամբ: Հաշ-  
 ված են համապոլիմերացման հաստատունները:

COPOLYMERIZATION OF 5-(β-CYANOETHYL)-1,3-DIALLYL-  
 ISOCYANURATE WITH VINYLACETATE IN THE SYSTEM  
 $Mn(AcAc)_3$ —CHLOROACETIC ACID

M. L. YERITSIAN, V. V. ZOLOTOUKHIN and G. I. ZOLOTOUKHINA

The copolymerization of 5-(β-cyanoethyl)-1,3-diallylisocyanurate with  
 vinylacetate has been investigated in ethylene chloride medium in the  
 presence of an initiating system of manganic acetylacetonate and mono-  
 chloroacetic acid.

The copolymerization constants have been evaluated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. Г. Балицкая, К. К. Хоменкова, К. А. Корнев, ЖОХ, 37, 1421 (1966).
2. А. Н. Николаев, К. В. Белгородская, Н. И. Дувакина, Изв. вузов, Химия и хим. тех-  
 нология, 10, 1389 (1972).
3. А. Н. Николаев, К. В. Белгородская, Н. И. Дувакина, Высокотемп. соед., В11, 344,  
 (1969).
4. Общий практикум по органической химии, под ред. А. Н. Коста, Изд. «Мир», М.,  
 1965, стр. 628.
5. P. W. Roth, R. F. Church, J. Polymer. Sci., 55, 41 (1961).
6. Ю. В. Коршак, Т. И. Бевза, Б. А. Долгопоск, Высокотемп. соед., В11, 794 (1969).
7. В. С. Дюрбаум, А. Д. Абкин, В. С. Клименков, Хим. волокна, № 2, 10 (1962).

## ПОЛИВИНИЛХЛОРИД—ПОЛИХЛОРОПРЕНОВЫЕ КОМПОЗИЦИИ

С. Т. БАРСАМЯН, Э. Х. МУРАДЯН, Л. Д. АРУТЮНЯН и К. Н. БАБАЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт  
 полимерных продуктов, Ереван

Поступило 26 XI 1975

Изучено влияние технологии смешения поливинилхлорида с наиритом в широком концентрационном интервале на температуры стеклования, размягчения, деструкции и на прочностные характеристики композиции. Показано, что технологическая совместимость этой пары позволяет получить пластикаты с различной эластичностью. Термическая и химическая вулканизация существенно меняют прочностные характеристики композиции.

Рис. 4, табл. 2, библиографические ссылки 12.

Полимерные материалы на основе поливинилхлорида (ПВХ), совмещенного с другими полимерами, обладающими эластифицирующим действием, более технологичны и имеют высокостабильные эксплуатационные качества. В таких композициях исключается необходимость в летучих, мигрирующих низкомолекулярных пластификаторах, которые резко снижают стабильность и долговечность пластика [1].

К эластифицирующим модификаторам для ПВХ относятся каучуки: бутадиен-нитрильный [2], дивинил-хлорвинилиденный [3], метилвинилпиридиновый [4]; двойные каучуки: бутадиен-стирольный + бутадиен-нитрильный [2]; сополимеры акрилонитрила, бутадиена и стирола (ABC—Blendex 301, 401) или этилена, винилацетата, стереорегулярного бутадиенового каучука (Asaden NG 35A) [5], хлорированные полиолефины. В литературе [2] описывается тройная система наирит + бутадиен-нитрильный каучук + ПВХ, где ПВХ рассматривается в качестве усиливающего наполнителя вулканизата [1].

Большинство из вышеуказанных композиций представляет двухфазные системы, в которых в твердой и пластичной матрице ПВХ диспергированы мягкие и эластичные частицы каучука. При усиливающем варианте вулканизатов в мягкой и эластичной матрице каучука диспергированы твердые частицы ПВХ. В этих эластифицирующих и усиливающих вариантах системы технологически совместимы [1, 7]. Однофазность системы достигается при определенных условиях совмещения, в котором решающую роль играет природа макромолекул двух полимеров. Такая однофазная система на основе ПВХ и бутадиен-нитрильного каучука с содержанием последнего 12—25% имеет оптимальный комплекс показателей, улучшенную морозостойкость и эластичность [8].

Однако для улучшения некоторых других качеств пластика (ударной вязкости, прочности на разрыв и т. д.) лучше двухфазные, технологически совместимые системы.

В настоящей работе приводятся результаты исследования новых композиций на основе ПВХ и хлоропренового каучука типа наирит марки П с меркаптановым регулятором.

Ранее проведенные dilatометрические исследования [9], а также довольно высокие эксплуатационные характеристики показали технологическую совместимость предлагаемой пары ПВХ+наирит П в неограниченных концентрациях. Этого следует ожидать, исходя из близких значений их молекулярных параметров — геометрии, дипольных моментов [10] и плотностей энергий когезий. Последняя сводится к параметру растворимости [1]. В табл. 1 приведены эти параметры для ПВХ, хлоропренового и бутадиен-нитрильного каучуков для сравнения.

Таблица 1

Параметры совместимости полимеров

Дипольный момент (II)	Хлористый этил 3-метил-3-хлорпропен	1,80—1,90 Д 1,99 Д
Параметр растворимости (I)	Поливинилхлорид	9,6 (кал/см <sup>3</sup> ) <sup>0,5</sup>
	Хлоропреновый каучук	9,42 (кал/см <sup>3</sup> ) <sup>0,5</sup>
	Бутадиен-нитрильный каучук (СКН-40)	9,9 (кал/см <sup>3</sup> ) <sup>0,5</sup>

Важную роль для получения оптимально-совместимой структуры играет также технология получения полимерной композиции. Для композиции ПВХ+каучук предпочтительно предлагается интенсивное перемешивание ПВХ выше температуры плавления (180°) [1]. Этот режим безусловно требует стабилизирующую систему для ПВХ. В качестве стабилизаторов выбран комплекс—двухосновной стеарат свинца (ДОСС) +трехосновной сульфат свинца (ТОСС) +стеарин. Исходя из того, что температура деструкции наирита П 140—146° [9], для изучения влияния высокотемпературной переработки наирита П на свойства композиции опробованы также варианты низкотемпературных переработок. С целью изучения эффектов термической и химической вулканизаций наирита П в состав введены вулканизирующие агенты и ускорительная группа для наирита П (сера+тиурам Д+дифенилгуанидин (ДФГ)+окись цинка+окись магния).

Изучен также температурный режим прессования образцов при различных температурах. Ниже приводятся рецептуры, режимы переработки и формования композиций.

Рецептура без вулканизирующих агентов		Рецептура с вулканизирующими агентами	
ПВХ —	100 в. ч.	ПВХ —	100 в. ч.
Наирит П —	6—100 в. ч.	Наирит П —	6—100 в. ч.
ТОСС —	3,0 в. ч. на ПВХ	ТОСС —	3,0 в. ч. на ПВХ
ДОСС —	1,5 в. ч. на ПВХ	ДОСС —	1,5 в. ч. на ПВХ
Стеарин —	1,0 в. ч. на ПВХ	Стеарин —	1,0 в. ч. на ПВХ
		Сера —	1,0 в. ч. на наирит П
		Тиурам Д —	1,0 в. ч. на наирит
		ДФГ —	1,0 в. ч. на наирит
		Окись цинка —	5,0 в. ч. на наирит
		Окись магния —	4,0 в. ч. на наирит

I режим — высокотемпературное смешение композиций на горячих вальцах при 155—160°.

II режим — смешение набухших в общем растворителе полимеров в закрытом смесителе при 80° и дальнейшая гомогенизация с испарением растворителя на горячих вальцах при 120°.

III режим — смешение набухших в общем растворителе полимеров в закрытом смесителе по второму режиму и дальнейшая гомогенизация на холодных вальцах, затем испарение растворителя на вальцах при 100°. В качестве общего растворителя выбран дихлорэтан. Переработка смесей с вулканизирующими агентами проводилась только по режимам II и III для предотвращения предварительного структурирования наирита П.

Образцы пластин композиций прессовались при 120, 140, 160, 180°, давлении 150 кг/см<sup>2</sup> 30 мин. Зависимости (рис. 1) температур деструкций (1), размягчения (2) и стеклования (3) композиций (по рецепту без вулканизирующих агентов) от концентрации наирита П определены дилатометрически [9]. Уменьшение температур размягчения и стеклования композиций с увеличением концентрации каучука указывает на его влияние. Для наглядности на этом же рисунке указаны температуры (точки 5,6) деструкции нестабилизированных гомополимеров ПВХ и наирита П, которые значительно ниже, чем для стабилизированных композиций (I). Некоторое увеличение удельного веса композиции с низкой концентрацией наирита П (рис. 1, кр. 4) также характерно для совместимых пластифицированных систем. Монотонный спад удельного веса композиции с увеличением концентрации каучука связан с его преобладающим влиянием (уд. вес наирита П 1,2340 г/см<sup>3</sup>).

Исследование прочностных характеристик является одним из основных критериев технологических параметров переработки пластмасс. Оценка прочностей композиций (рис. 2), переработанных по вышеуказанным режимам, показала, что оптимальными являются прессование образцов при 170—180° и высокотемпературное смешение (I).

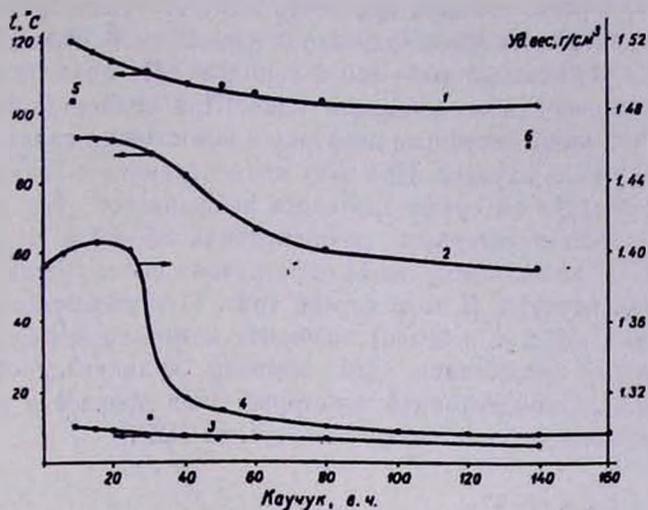


Рис. 1. Зависимость температур начала деструкции (1), размягчения (2), стеклования (3) и удельного веса (4) композиции от концентрации каучука. Точки 5 и 6 — температуры начала деструкции соответственно для ПВХ и наирита II.

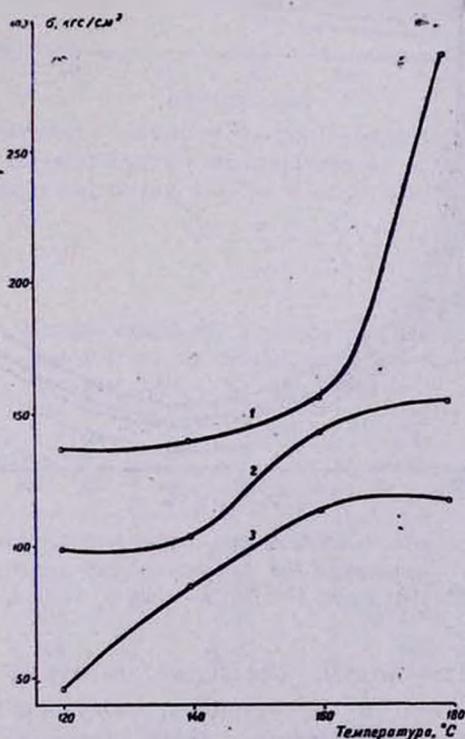


Рис. 2. Зависимость прочности при растяжении от различных температур прессования для композиций на основе 20 в. ч. наирита II + 100 в. ч. ПВХ, переработанных по технологическим режимам: 1—I режим, 2—II режим, 3—III режим.

Кривые рис. 3 и 4 показывают, что наирит П при концентрациях от 6 до 40—50 в. ч. резко снижает прочность ПВХ. Предполагается его пластифицирующая роль в обоих вариантах рецептур. В области минимума прочности композиций (60—100 в. ч. наирита П) предполагается механизм межпачечной пластификации ПВХ. При концентрациях наирита П 100 в. ч. и выше несущими нагрузку в композиции являются структурные образования каучука. При этих концентрациях в зависимости от режима прессования интервал прочности расширяется (рис. 4). Вулканизирующие агенты в интервале концентраций 20—60 в. ч. упрочняют систему до 25%, по-видимому, из-за образования более густой пространственной сетки каучука. В этом случае (рис. 4) с увеличением концентрации каучука (80 в. ч. и более) прочность композиции менее чувствительна к режиму прессования, что вызвано вулканизацией каучука. В этом интервале концентраций некоторый спад прочности (максимум 10%), по-видимому, связан с влиянием серы на ПВХ.

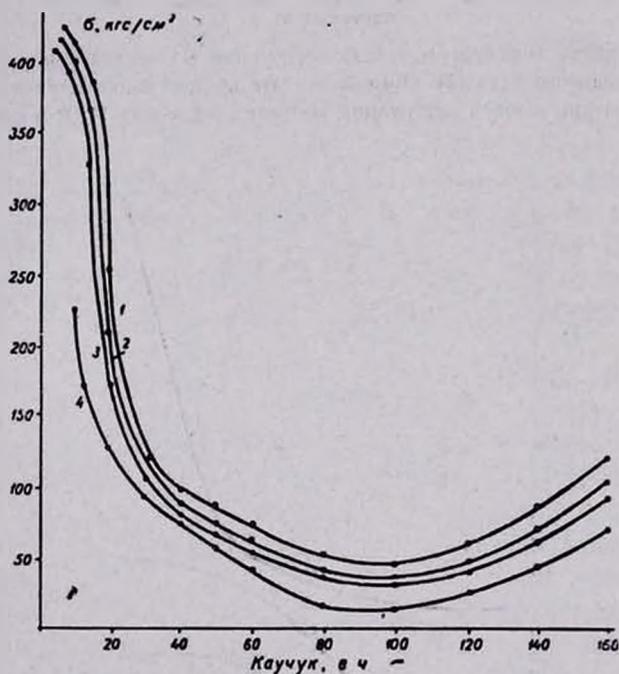


Рис. 3. Зависимость прочности при растяжении от концентрации наирита П для композиций без вулканизирующих агентов, прессованных при температурах: 1 — 180, 2 — 160, 3 — 140, 4 — 120.

Приведенные результаты, связанные с термо- и химической вулканизацией каучука в композициях, подтверждается данными расчета густоты пространственной сетки (табл. 2) в зависимости от температур прессования. Расчет молекулярного веса условного сегмента макромолекулы, находящегося между предполагаемыми вулканизованными узлами, произведен по методу Шварца с набуханием образцов

в бензоле [12]. Хотя этот метод предложен для наполненных резиновых систем, однако считаем его удовлетворительным для сравнения. Из данных табл. 2 видно, что густота сетки больше при химической вулканизации и в обоих вариантах рецептур с увеличением температуры прессования сшивка системы растет.

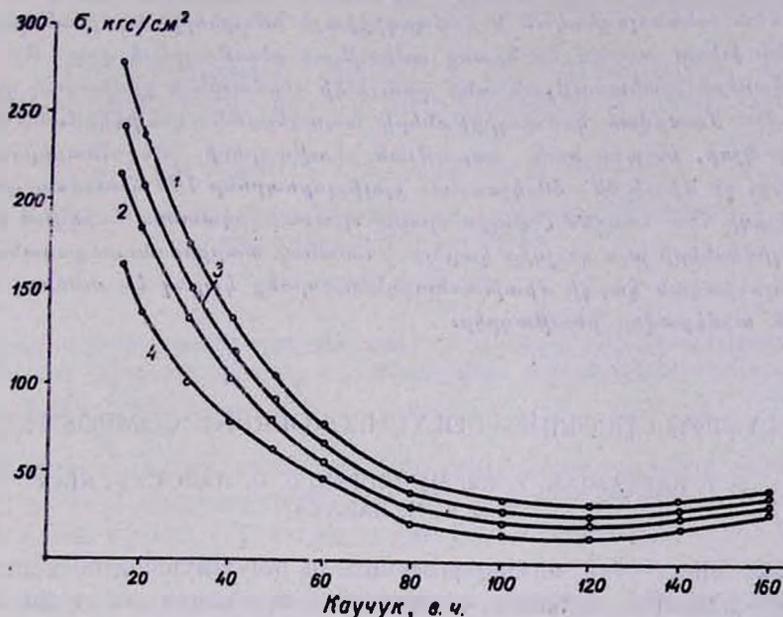


Рис. 4. Зависимость прочности при растяжении от концентрации наирита П для композиций с вулканизирующими агентами, прессованных при температурах: 1 — 180, 2 — 160, 3 — 140, 4 — 120°.

Таблица 2

Молекулярный вес условного сегмента наирита П между узлами в композициях 100 в. ч. ПВХ + 60 в. ч. наирита П

Температура формования, °С	Композиция	
	без вулканизирующих агентов	с вулканизирующими агентами
120	2756	2882
140	2506	1504
160	1880	1253
180	1378	1253

Проведенные исследования позволяют сделать заключение о том, что на основе поливинилхлорида и наирита П можно получить композиционные пластики с жесткостью непластифицированного поливинилхлорида до мягких наиритовых резин.

## ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՔԼՈՐԻԴ-ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆԱՅԻՆ ԿՈՄՊՈԶԻՑԻԱՆԵՐ

Ս. Ք. ԲԱՐՍԱՄՅԱՆ, Է. Խ. ՄՈՒՐԱԴՅԱՆ, Լ. Դ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ  
և Կ. Ն. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ պոլիվինիլքլորիդի և պոլիքլորոպրենի խառնուրդի ստացման տեխնոլոգիական և կոմպոզիցիայի նյութերի մամլման շերմաստիճանը խիստ ազդում են նրանց ամրության բնութագրերի վրա: Այս հարցում կարևոր նշանակություն ունի կառուցիկ շերմային և քիմիական վուլկանացումը: Ստացված կոմպոզիցիաների ապակեցման, փափկեցման, տեսակարար կշռի, ինչպես նաև ամրության բնութագրերի ուսումնասիրությունը պարզեց, որ մինչև 40—50 կշռամաս պոլիքլորոպրենը 100 կշռամաս պոլիվինիլքլորիդի հետ հանդես է գալիս որպես պլաստիֆիկատոր: Պարզված է նաև, որ պոլիմերների այս զույգից կարելի է ստանալ տարբեր առաձգականության տեխնոլոգիական կարգի միախառնուրդներ, որոնք կարող են ունենալ կիրառական արժեքավոր բնութագրեր:

## POLYVINYLCHLORIDE—POLYCHLOROPRENE COMPOSITIONS

S. T. BARSAMIAN, E. Kh. MURADIAN, L. D. HAROUTYUNIAN  
and K. N. BABAYAN

The effect of a mixing procedure of polyvinylchloride with Nairit on glass transition, softening, destruction temperatures and on the tensile properties of the composition has been investigated in a wide concentration range.

It has been shown that this pair permits to produce plastics with different elasticity. Heat and chemical cure substantially change the tensile properties of the composition.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Г. Шварц, Б. Н. Динзбург, Совмещение каучуков с пластиками и светлетиескими смолами, Изд. «Химия», М., 1972.
2. Р. А. Резникова, А. Д. Зайончковский, С. С. Воюцкий, Колл. ж., 15, 108 (1953)
3. В. И. Алексеев, И. У. Мишустин, Колл. ж., 18, 267 (1956).
4. А. А. Берлин, А. Г. Кронман, Д. М. Яновский, В. А. Каргин, Пласт. массы, № 1, 2, 2 (1960).
5. Г. М. Pottloff, Kunststoffe, 53, 703 (1966).
6. Н. Н. Frey, Chem. Ztg., 83, 646 (1959).
7. В. Г. Раевский, В. Б. Замыслов, Л. Ю. Златкевич, В. Е. Гуль, ВМС, 8, 1145 (1966).
8. D. W. Young, D. J. Buckley, R. Q. Newberg, Ind. Eng. Chem., 41, 401 (1949).
9. С. Т. Барсамян, К. Н. Бабаян, Пласт. массы, № 9, 54 (1974).
10. В. А. Воскресенский, Е. М. Орлова, Е. И. Абрамова, Н. С. Прохорова, Усп. хим., 50, 142 (1971).
11. О. А. Осипов, В. Н. Минкин, Справочник по диэлектрическим моментам, Изд. «Высшая школа», М., 1965, стр. 69.
12. А. Г. Шварц, Каучук и резина, № 7, 31 (1957).

УДК 678.743.22+678.763,2;678.028.1/4

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВУЛКАНИЗАЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИД—ПОЛИХЛОРОПРЕНОВОЙ КОМПОЗИЦИИ

С. Т. БАРСАМЯН, К. Н. БАБАЯН и Э. Х. МУРАДЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт  
 полимерных продуктов, Ереван

Поступило 26 XI 1975

Изучено влияние межмолекулярной сшивки в поливинилхлорид-полихлоропреновой композиции на физико-механические и диэлектрические характеристики каучуков.

Рис. 4, библиографических ссылок 6.

Межмолекулярная сшивка-вулканизация хлоропреновых каучуков (ПХП) изучена довольно глубоко [1, 2], а поливинилхлорида (ПВХ) — сравнительно меньше [3]. Известно, что для жестких полимеров каучуки применяются в качестве нелетучих пластификаторов, а их химическая вулканизация улучшает физико-механические свойства полимерных композиций, в частности, система становится более высокоэластичной с минимальными остаточными деформациями [4].

Ниже излагается экспериментальный материал, позволяющий проследить за образованием поперечных межмолекулярных связей в ПВХ+ПХП композиции. Исследовались композиции из суспензионного ПВХ с константой Фикентчера 65 и ПХП меркаптанового регулирования с молекулярным весом  $2-3 \times 10^5$  в равных весовых частях, содержащие свинцовые стабилизаторы (двухосновной стеарат свинца, трехосновной сульфат свинца) с вулканизирующими агентами для наирита (окиси цинка и магния, дифенилгуанидин, тиурам Д, сера) и без них термовулканизат).

Композиции готовили на подогретых вальцах при  $160^\circ$ . Расплавленный ПВХ с термостабилизаторами смешивали с 1/5 долей наирита («маточный компаунд»), затем добавляли остальную часть ПХП и вулканизирующих агентов при снижении температуры вальцов до  $100^\circ$ . Такая технология несколько предотвращает предварительное структурирование каучука на вальцах. Формование и вулканизацию пластин проводили на гидропрессах с регулируемым электрообогревом при давлении  $150 \text{ кг/см}^2$  в течение 30 мин. Измерены разрывная прочность, относительное удлинение при растяжении, диэлектрические потери при частоте  $1000 \text{ гц}$  и удельное объемное электрическое сопротивление образцов по общепринятым методикам, а также рассчитана густота пространственной сетки по методу равновесного набухания в бензоле [3, 5]. Все измерения про-

ведены при нормальных условиях. Как следует из кривых рис. 1, разрывная прочность термовулканизованной композиции (кр. 1) растет закономерно с плавлением поливинилхлоридных частиц [6] и доходит до своего оптимума при  $160^{\circ}$ . Некоторая аномальная зависимость (кр. 2) химически вулканизованной композиции, как показывает сравнение с аналогичной кривой ненаполненного вулканизата наирита (кр. 3), вызвана образованием более густой пространственной сетки в каучуковой фазе в интервале  $130\text{--}140^{\circ}$  (рис. 3). Большое различие прочностей химического вулканизата композиции по сравнению с термовулканизатом при низких температурах формования, по-видимому, вызвано отрицательным влиянием серы на ПВХ. При высоких температурах ( $160^{\circ}$  и выше) упрочнение системы вызвано образованием более густой пространственной сетки вулканизата и, по-видимому, некоторым изменением морфологии межфазного слоя каучука и ПВХ. Такое предположение вытекает при рассмотрении композиции как высоконаполненного вулканизата с жестким органическим наполнителем. Разрушение проходит по межфазной границе, а разрушающая сила зависит от адгезии этих фаз. При высоких температурах с интенсификацией диффузного процесса этот граничный слой растет, что приводит к увеличению сил адгезии между фазами.

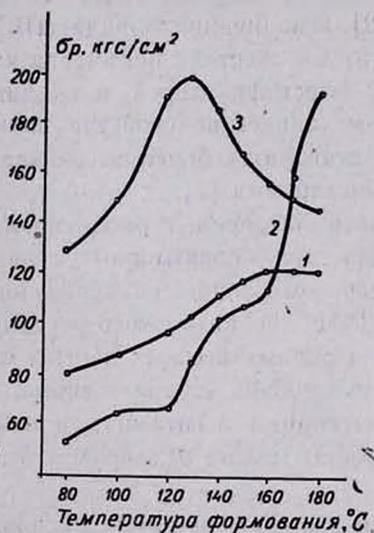


Рис. 1. Зависимость предела прочности при растяжении от температуры формования образцов: 1 — термовулканизата; 2 — композиции с вулканизующими агентами; 3 — вулканизата наирита без наполнителей.

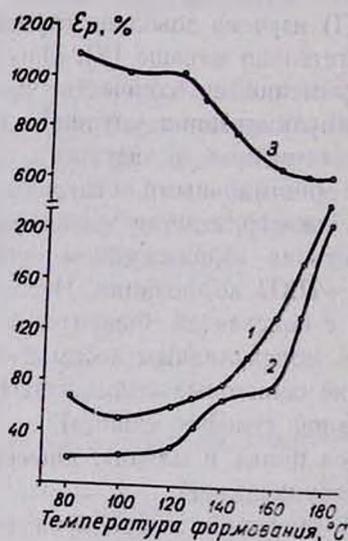


Рис. 2. Зависимость относительного удлинения при растяжении от температуры формования образцов (цифры на кривых аналогичны рис. 1).

С вышеприведенными прочностными закономерностями согласуются эластические свойства композиций, приведенные на рис. 2. Здесь такая же аномалия наблюдается на кривой относительного удлинения химически вулканизованной композиции, что вызвано также активи-

защией процесса вулканизации каучука при 130—140°. Для наглядности приводится кривая  $\epsilon_r$  ненаполненного вулканизата каучука (кр. 3), которая объясняет «S»-образный участок кр. 2. Из рис. 3 следует, что густота пространственной сетки резко растет в композиции с вулканизирующим агентом и устанавливается со 120° (кр. 1). Для этого варианта интересен тот факт, что пространственная сетка гуще примерно в 2 раза по сравнению с термовулканизатом (кр. 2) даже при низких температурах прессования. Представленные на рис. 3 закономерности согласуются с данными, приведенными в литературе по вулканизации наиритов [1, 2].

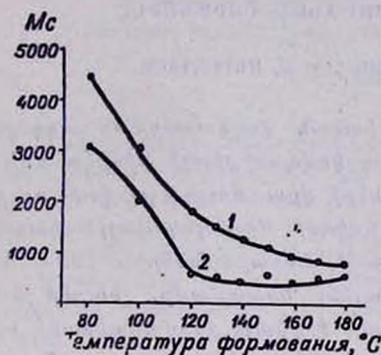


Рис. 3. Зависимость условного молекулярного веса участка цепи между узлами пространственной сетки от температуры формования образцов: 1—термовулканизата; 2— композиции с вулканизирующими агентами.

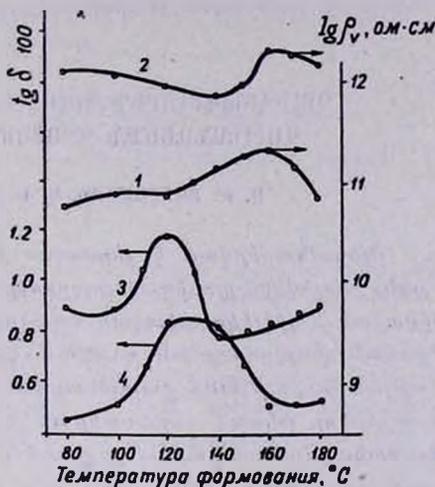


Рис. 4. Зависимость диэлектрических потерь и удельного объемного электрического сопротивления от температуры формования образцов композиций с вулканизирующими агентами (1, 3) и термовулканизата (2, 4).

Приведенные в работе данные по диэлектрическим измерениям позволяют расширить представления о подвижности полярных группировок макромолекул в композиции. Известно, что в присутствии окислов двухвалентных металлов вулканизация хлоропреновых каучуков протекает по ионному механизму с образованием ионов металлов ( $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ) и их хлоридов ( $ZnCl$ ,  $MgCl$ ) [2]. С другой стороны, при взаимодействии ПВХ с серой предполагается более интенсивное расщепление с образованием гидрохлоридов [3]. Эти оба фактора приводят к увеличению электропроводности и диэлектрических потерь композиции (рис. 4). По кр. 1 и 3 видно, что ионный механизм вулканизации в композиции с вулканизирующими агентами начинает развиваться со 120° и завершается при 140°. Подвижность полярных группировок падает из-за образования густой сетки, что приводит к резкому спаду диэлектриче-

ских потерь и росту значения  $\lg \rho_{\Delta}$ . Широкий максимум  $\lg \delta$  (кр. 4) свидетельствует о более длительном ионном механизме вулканизации в случае термовулканизата. Некоторый рост  $\lg \delta$  и спад значения  $\rho_{\Delta}$  выше  $160^{\circ}$ , особенно в случае химически вулканизованной композиции, вызван термодеструкцией, связанной, по-видимому, с расщеплением гидроклоридов как из ПВХ, так и из наирита.

Таким образом, более густая пространственная сетка образуется в композиции на основе ПВХ и ПХП при наличии вулканизирующих агентов. С их участием оптимальные эластические и прочностные показатели получаются при температурах формования  $160-180^{\circ}$ , однако несколько ухудшаются диэлектрические свойства.

### ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՔԼՈՐԻԴ-ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆԱՅԻՆ ԿՈՄՊՈԶԻՑԻԱՅԻՆ ՎՈՒԿԱՆԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՈՒՍՈՒՄԵԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ս. Թ. ԲԱՐՍԱՄՅԱՆ, Կ. Ն. ԲԱԲԱՅԱՆ և Է. Խ. ՄՈՒՐԱԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է շերմային և քիմիական վուկանացման ազդեցությունը պոլիվինիլքլորիդ-պոլիքլորոպրենային կոմպոզիցիայի ֆիզիկա-մեխանիկական և դիէլեկտրիկական հատկությունների վրա: Ցույց է տրված, որ քիմիական վուկանացման դեպքում կոմպոզիցիայի միջմոլեկուլային կարվածությունը խորությունը վուկանացման բոլոր շերմաստիճաններում ( $80-180^{\circ}$ ) մոտ երկու անգամ գերազանցում է շերմայինի նկատմամբ, շնայած դրան վուկանացման ամրությունը զգալի մեծանում է միայն շերմաստիճանի որոշակի տիրույթում ( $160-180^{\circ}$ ), որը բացատրվում է միախառնուրդում պոլիվինիլքլորիդի լրիվ հալումով:

### INVESTIGATION OF CURE PROCESS OF POLYVINYLCHLORIDE—POLYCHLOROPRENE COMPOSITION

S. T. BARSAMIAN, K. N. BABAYAN and E. Kh. MURADIAN

The effect of intermolecular cross-linking in polyvinylchloride—polychloroprene composition on the physical, mechanical and dielectric properties has been investigated.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. А. Блох, Органические ускорители вулканизации каучуков, Изд. «Химия», Л., 1972, стр. 221.
2. В. Гофман, Вулканизация и вулканизирующие агенты, пер. с нем. под ред. И. Я. Поддубного, Изд. «Химия», Л., 1968, стр. 290.
3. К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, Деструкция и стабилизация поливинилхлорида, Изд. «Химия», М., 1972, стр. 141.
4. А. Г. Шварц, Б. Н. Динзбург, Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами, Изд. «Химия», М., 1972, стр. 64.
5. А. Г. Шварц, Каучук и резина, № 7, 31 (1957).
6. С. Т. Барсамян, К. Н. Бабаян, Пласт. массы, № 9, 54 (1974).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 542.65+665.311

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОТАША  
 ПРИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФЕЛИНОВЫХ  
 СИЕНИТОВ

М. А. САФАРЯН, Р. С. ГАБРИЕЛЯН и Ф. Г. МОСИНЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 17 VI 1975

Изучен процесс кристаллизации полутораводного поташа из карбонатных растворов в пенном кристаллизаторе, где в качестве охлаждающего агента применяется воздух при обеспечении большой поверхности соприкосновения фаз. Предложенная конструкция имеет ряд преимуществ: непрерывность процесса, высокая производительность (5000—6000 кг/м<sup>3</sup>. час), относительно большие размеры выделяемых кристаллов поташа, позволяющие увеличить производительность центрифуг, легкость автоматизации, возможность использования конструкции для других двухфазных процессов, где выделяется третья (твердая) фаза.

Рис. 1, табл. 2, библи. ссылок 6.

В настоящее время на некоторых действующих алюминиевых и глиноземных заводах для кристаллизации поташа из карбонатных растворов применяется аппарат типа бака с мешалкой, имеющий по своей конструкции и принципу работы недостатки (малая производительность и периодичность работы) [1].

При работе с карбонатными растворами из-за инкрустации наблюдаются частые забивки испарительных камер вакуум-кристаллизаторов [2].

Кристаллизаторы с воздушным охлаждением [3] в виде колонны с классификацией кристаллов [4] и барботажные [5] являются малоэффективными.

Пенные аппараты, применяемые в химической промышленности в качестве пыле- и золоуловителей, для очистки генераторных и других газов также не могут эффективно использоваться вследствие образования на внутренних стенках и решетках аппаратов накипи при кристаллизации поташа из карбонатных растворов.

Целью настоящего исследования явилось усовершенствование пенного аппарата, обеспечивающее наибольшую поверхность контакта фаз, обмывание всей внутренней поверхности аппарата без образования накипи, непрерывную работу и высокую производительность аппарата, лег-

кость автоматизации, а также возможность осаждения кристаллов средних размеров (около 800 мк), позволяющую увеличить производительность центрифуги.

На рисунке представлена схема кристаллизации поташа из карбонатных растворов.

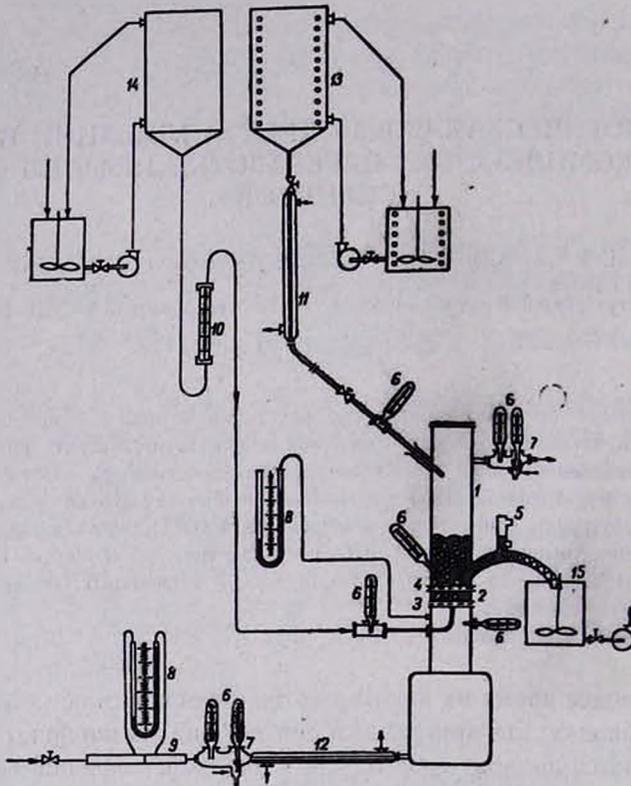


Рис. Технологическая схема кристаллизации поташа из карбонатных растворов в пенном кристаллизаторе.

Крепкий карбонатный раствор ( $\text{Na}_2\text{CO}_3=1,6$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3=64,7$ ,  $\text{H}_2\text{O}=33,7\%$ ) поступает в бак постоянного уровня (13), а затем через теплообменник (11), предусмотренный для поддержания постоянной температуры поташного раствора, подается в кристаллизационную камеру (1) пенного аппарата с решеткой (4), где происходит охлаждение карбонатного раствора за счет испарения воды при подаче сухого воздуха. Обратный поташный раствор (маточник) ( $\text{NaCO}_3=2,37$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_2=53,40$ ,  $\text{H}_2\text{O}=43,9\%$ ) поступает в бак постоянного уровня (14), а затем через ротаметр (10) в камеру (2) с решеткой (3) по центру решетки для равномерного распределения раствора по всему сечению камеры и равномерной промывки решетки (4). Высота камеры, впервые применяемой в сочетании с аппаратом пенного слоя, берется по возможности малой (50—100 мм), т. к. при большом объеме камеры длительное пребывание в ней обратного поташного раствора может привести к кристаллиза-

ции поташа за счет диффузии и частичной утечки крепкого поташного раствора, а также пересыщению раствора в результате уноса влаги воздухом.

Решетка (3) обладает повышенным сопротивлением для равномерного распределения по всему сечению кристаллизационной камеры (1) воздуха и оборотного поташного раствора.

Нагнетаемый компрессором воздух поступает через шайбу (9) и теплообменник (12) в камеры (1) и (2), где создается пенный слой. Повышения относительной влажности воздуха на выходе можно достичь увеличением числа кристаллизационных камер. Готовая поташная пульпа через устройство (5), предусмотренное в аппарате для регулирования высоты, выгружается в бак (15) и направляется на фильтрацию. Полученный фильтрат — оборотный поташный раствор — возвращается в цикл.

В технологической схеме предусмотрены замеры температуры крепкого и оборотного поташных растворов, воздуха и пенного слоя, влажности воздуха на входе и выходе психрометрами (7), давления воздуха под решеткой (3) и перепада давлений на шайбе (9), приспособленной для измерения расхода воздуха, манометрами (8).

Таблица 1

Технологические показатели процесса кристаллизации поташа из карбонатных растворов в пенном кристаллизаторе в лабораторных условиях.

Расход оборотного поташного раствора  $0,55 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$ , уд. вес  $1540 \text{ кг}/\text{м}^3$ ;  
уд. вес упаренного поташного раствора  $1630 \text{ кг}/\text{м}^3$ , температура  $95^\circ$ ,  
общая высота пены  $500 \text{ мм}$ .

Расход, $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$		Скорость воздуха в полном сечении аппарата, $\text{м}/\text{сек}$	Температура, $^\circ\text{C}$				Ж:Т готовой поташной пульпы	Уд. вес фильтрата, $\text{кг}/\text{м}^3$	Производительность по $\text{K}_2\text{CO}_3$ , $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{час}$
воздуха	упаренного поташного раствора		воздуха под решеткой	оборотного поташного раствора	в слое	отходящего воздуха			
5411	3,5	1,5	25	20	60	55	2,41:1	1570	3780
5411	3,7	1,5	25	20	60	54	2,64:1	1580	3748
6124	3,8	1,7	25	20	60	54	2,55:1	1570	4214
6124	4,1	1,7	25	20	60	55	2,55:1	1570	4214
6124	6,2	1,7	30	26	65	60	2,85:1	1580	5660
6827	2,8	1,9	30	26	55	51	1,97:1	1570	3620
6827	3,9	1,9	30	25	60	55	2,04:1	1560	4760
6827	5,8	1,9	30	25	65	60	2,20:1	1580	6470
7200	4,5	2,0	30	25	60	54	2,59:1	1580	4550
7200	6,5	2,0	30	25	65	60	2,84:1	1590	5900

Режим работы опытного аппарата и результаты испытаний в лабораторном и опытно-заводском масштабах приведены в табл. 1 и 2, из которых видно, что в исследованном диапазоне изменения скорости и температуры воздуха отношение Ж:Т готовой пульпы меняется в пределах (2,6—3):1, а производительность в среднем достигает  $5000 \text{ кг}/\text{м}^2 \cdot \text{час}$  полутораводного поташа при общей высоте пены в аппарате  $500 \text{ мм}$ .

Таблица 2

Технологические показатели процесса кристаллизации поташа из упаренных поташных растворов в пенном кристаллизаторе в опытно-заводском масштабе  
 Общая высота пены 500 мм. Оборотный раствор: уд. вес 1590 кг/м<sup>3</sup>,  
 Температура 48°, содержание 590—600 г/л К<sub>2</sub>О. Температура поступающего воздуха 15°, относительная влажность 33%, температура выходящего воздуха 60°

Характеристика исходных растворов					Расход поступающего воздуха, м <sup>3</sup> /час	Пульпа		Производительность аппарата, кг/м <sup>3</sup> .час
упаренный раствор				оборотный раствор		Ж : Т	температура, °С	
R <sub>2</sub> O общ. (по К <sub>2</sub> О) г/л	Уд. вес, кг/м <sup>3</sup>	температура, °С	расход, м <sup>3</sup> /час	расход				
725,5	1637	108	3,45	0,62	670	3:1	61	3320
725,5	1637	108	3,45	0,62	672	2,7:1	62	4500
725,5	1637	108	3,45	0,62	660	2,8:1	61	4380
725,5	1637	108	3,45	0,62	665	3:1	61	3320
725,5	1637	108	3,45	0,62	670	2,9:1	62	4300
735,2	1639	108	3,84	0,64	675	2,6:1	63	5080
735,2	1639	108	3,84	0,64	674	2,7:1	63	4940
735,2	1639	108	3,84	0,64	676	2,8:1	63	4800
735,2	1639	108	3,84	0,64	678	2,9:1	63	4680
735,2	1639	108	3,84	0,64	678	3:1	64	4580
735,2	1639	108	3,84	0,64	678	3:1	64	4580
698,8	1631	108	4,0	0,69	670	3:1	63	4760
698,8	1631	118	4,0	0,69	674	2,8:1	63	5020
698,8	1631	118	4,0	0,69	675	2,9:1	64	4880
698,8	1631	118	4,0	0,69	676	2,9:1	63	4880
698,8	1631	118	4,0	0,69	677	3:1	62	4760
698,8	1631	118	4,0	0,69	679	3:1	63	4760

Опытный аппарат работал без забивки решеток и инкрустации поверхности непрерывно в течение нескольких суток. Простота конструкции аппарата, отсутствие каких-либо движущих частей и теплопередающих поверхностей, на которых могло бы происходить отложение солей, являются его достоинствами.

ՆԵՅՆԼԻՆԱՅԻՆ ՍԻՆԵՏՆԵՐԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ՎԵՐԱՄՇԱԿՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ ՊՈՏԱՇԻ ԲՅՈՒՐԵՂԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱԿԱՆ ՍԵՆՄԱՆ

Մ. Ա. ՍԱՖԱՐՅԱՆ, Բ. Ս. ԳԱԲՐԻԵԼՅԱՆ և Ֆ. Գ. ՄՈՍԻՆՅԱՆ

Առաջարկված է մեկ և կես բյուրեղաչրով պոտաշի բյուրեղացումը կատարել փրփրային կրիստալիզատորում որպես սառեցնող ագենտ օգտագործելով օդը, որը բաց է թողնվում գոլորշիացված լուծույթի շերտի միջով, ֆազերի մակերևութների մաքսիմալ շփման պայմաններում:

Փրփրային ապարատում բյուրեղացումն ունի մի շարք առավելություններ՝ պրոցեսի անընդհատությունը, ապարատի բարձր արտադրողականությունը (2,5—3 տ/մ<sup>3</sup> ժամ), անջատված պոտաշի բյուրեղների համեմատաբար մեծ չափսերը, որը մեծացնում է ցենտրիֆուգայի արտադրողականու-

թյունը, պրոցեսի ավտոմատացման հեշտացումը, հնարաբերական խոնավու-  
թյան և օդի հոսանքի արագության փոփոխման միջոցով ապարատի արտա-  
դրողականությունը հաստատուն պահելու հնարավորությունը:

Փրփրային կրիստալիզատորի առաջարկված կոնստրուկցիան հնարավո-  
րություն է տալիս օգտագործելու այն նաև ուրիշ երկֆազ պրոցեսների իրա-  
կանացման համար, երբ անջատվում է երրորդ (պինդ) ֆազը:

## A TECHNOLOGICAL SCHEME FOR POTASH CRYSTALLIZATION IN THE NAPHELINE SYENITE TREATMENT

M. A. SAPHARIAN, R. S. GABRIELIAN and F. G. MOSSINIAN

The crystallization of potassium bicarbonate containing half a mole-  
cule of water from carbonate solutions was suggested to carry out in a  
foam crystallizer. Conditions of the process were described.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *А. И. Лайнер*, Производство глинозема, Металлургиздат, М., 1961.
2. *Л. Н. Матусевич, С. Н. Голуб, В. А. Одинцов*, Хим. маш., № 5, 8, 1961.
3. Кристаллизаторы барабанные, параметры и основные размеры, Нормы машиностроения СССР МН-3209-62, МН-3210-62, Стандартгиз, 1962.
4. *В. М. Павлов*, Тр. Уральского научн.-иссл. хим. института, вып. 5, 291, 1958.
5. *К. Rinsland, J. Stoltenberg*, Пат. ФРГ № 1084240 от 29 XII 1960.
6. *М. Е. Позин, И. П. Мухленов, Э. Я. Тарат, Е. С. Тумаркина*, Пенный способ обработки газов и жидкостей, Госхимиздат, Л., 1955.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.81

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ДВУХЛОРИСТОЙ СЕРЫ  
 К ДИВИНИЛКЕТОНАМ

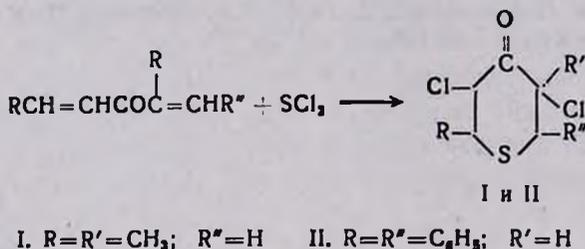
Н. М. МОРЛЯН, Э. Л. АБАГЯН и Л. Л. НИКОГОСЯН

Ереванский завод химических реактивов

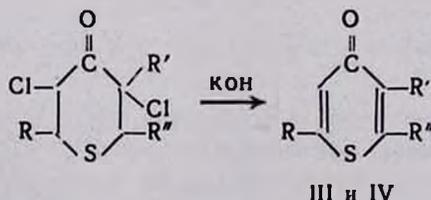
Поступило 27 II 1976

Известно, что присоединение двухлористой серы к линейным диолефинам (пентадиен-1,4, гексадиен-1,5, диаллилсульфид, диаллиловый эфир) ведет к циклическим  $\beta, \beta'$ -дихлорсульфидам [1].

Интересно было исследовать эту реакцию на примере дивинилкетон. Оказалось, что двухлористая сера в растворе хлористого метилена при 0—2° гладко присоединяется к дивинилкетонам с образованием 3,5-дихлортетрагидротииопионов-4 I и II с выходом 70—87% по схеме



Строение полученных соединений I и II доказано превращением их в 3,6-диметилтиопион-4 (III) и 2,6-дифенилтиопион-4 (IV) под действием спиртового раствора едкого кали, а также данными ИК спектров.



Кроме этого, соединение IV было идентифицировано с образцом, синтезированным по известной методике [2].

В ИК спектрах полученных продуктов I и II обнаружены частоты поглощения, характерные для карбонила (1750) и связей углерод—галоген

ген (750) и углерод—сера (635  $\text{см}^{-1}$ ). В них отсутствовали частоты, характерные для кратных связей. Соединения III и IV характеризовались частотами при 1719 (сопряженная карбонильная связь) и 1616  $\text{см}^{-1}$  (сопряженная кратная связь).

### Экспериментальная часть

**3,5-Дихлор-3,6-диметилтетрагидропирион-4.** К раствору 6 г 1,4-диметилдивинилкетона [3] в 50 мл хлористого метилена при охлаждении (0—2°) и перемешивании добавляли в течение 40 мин. раствор 5,6 г двухлористой серы в 20 мл хлористого метилена. Перемешивание продолжали при этой температуре 2 часа и при комнатной 3 часа. После этого отгоняли растворитель, а остаток перегоняли в вакууме. Получено 8,13 г (70%) 3,5-дихлор-3,6-диметилтетрагидропириона-4 с т. кип. 96—98°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5275,  $d_4^{20}$  1,2967.  $M_{RD}$  50,348, выч. 49,973. Найдено %: S 15,35; Cl 33,07.  $C_7H_{10}OSCl_2$ . Вычислено %: S 15,00; Cl 33,31.

**3,5-Дихлор-2,6-дифенилтетрагидропирион-4.** Аналогично из 5 г 1,5-дифенилдивинилкетона [3] в 50 мл хлористого метилена и 2 г двухлористой серы в 20 мл хлористого метилена получено 6,3 г (87,5%) 3,5-дихлор-2,6-дифенилтетрагидропириона-4 с т. пл. 140—142°. Найдено %: S 9,89; Cl 21,03.  $C_{17}H_{14}OSCl_2$ . Вычислено %: S 9,37; Cl 20,80.

**2,6-Диметилтиопирион-4.** Смесь 4 г 3,5-дихлор-3,6-диметилтетрагидропириона-4 и 2,1 г едкого кали в 30 мл метанола кипятили 3 часа. После отделения от образовавшегося хлористого калия и отгонки метанола выделено 2,4 г (92,3%) 2,6-диметилтиопириона-4 с т. кип. 75—77°/6 мм,  $n_D^{20}$  1,5000,  $d_4^{20}$  0,8690.  $M_{RD}$  39,48, выч. 39,37. Найдено %: S 22,97.  $C_7H_8OS$ . Вычислено %: S 22,83.

**2,6-Дифенилтиопирион-4.** Аналогично из 5 г 3,5-дихлор-2,6-дифенилтетрагидропириона-4 и 2 г едкого кали в 40 мл метанола получено 3,1 г (86,1%) 2,6-дифенилтиопириона-4 с т. пл. 135—136°. Найдено %: S 12,35.  $C_{17}H_{12}OS$ . Вычислено %: S 12,09.

### ЛИТЕРАТУРА

1. F. Lautenschlaeger F., J. Org. Chem., 33. 2620 (1968).
2. F. Arndt, P. Nachtwey, J. Pusch. 58. 1640 (1925).
3. И. Н. Назаров А. Н. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 118 (1948).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИВИТОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛО-  
НИТРИЛА В РАСТВОРАХ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПИПЕРИДИ-  
НОВЫМИ ЗВЕНЬЯМИ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТАIII. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО  
ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА С ПЕРСУЛЬФАТОМ АММОНИЯ

Ж. А. КАЗАРЯН, В. А. ДАНИЕЛЯН и А. Г. САЯДЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 1 IV 1976

В вопросе установления механизма иницирования привитой сополимеризации методом радикальной передачи цепи на полимер решающее значение имеет исследование взаимодействия инициатора с прививаемым полимером.

В литературе [3] имеется указание о том, что первичным актом взаимодействия поливинилового спирта (ПВС) с персульфатом калия (ПК) является гомолитический распад последнего с образованием ион-радикала  $SO_4^{\cdot-}$ , который затем реагирует с ПВС. Состав функциональных групп в продуктах реакции не изучался, несмотря на то, что именно эти данные могут быть решающими в пользу того или иного предположения о механизме реакции. Из работы [4] по взаимодействию ПВС с ПА в водном растворе следует, что механизм реакции зависит от количественных соотношений реагентов и что в процессе возможны разные побочные реакции.

В работе [5] по привитой сополимеризации ПВС, иницированной ПА, взаимодействие полимера с инициатором не изучалось. Кроме того, в этой работе относительно возможности участия ОН групп в процессе иницирования привитой сополимеризации нет никакого указания. Поэтому наше предположение о прохождении прививки за счет подвижного водорода в  $\alpha$ -положении ( $-CH_2CH(OH)-$ ) [2] хотя и вероятно, но не доказано.

Кроме того, использованный нами МПВС имеет более сложную структуру, чем ПВС. Факт зависимости эффективности и даже возможности прививки от рН среды (степени кватернизации пиперидиновых аминных групп) и уменьшение интенсивности  $\nu_{NH}$  полос поглощения в ИК спектрах привитых сополимеров [1, 2] привели нас к предположению о решающей роли пиперидиновых колец в иницировании привитой сополимеризации. В связи с этим мы провели исследование взаимодействия использованного нами МПВС с инициатором — персульфатом аммония.

Использовали МПВС с содержанием пиперидиновых колец 14,6% и персульфат аммония «ч. д. а.». Реакцию проводили в водном растворе с концентрацией МПВС 2% при 70° в течение 45 мин. Количество ПА изменяли от 0,1 до 10% от веса МПВС в растворе. Продукты реакции исследовали вискозиметрически (табл.).

Таблица

К-во ПА, вес. %	$[\eta]$	$\bar{M}_n$
0,1	0,535	182000
0,5	0,605	229000
1,0	0,405	105800
2,0	0,505	164000
4,0	—	—
7,0	—	—
10,0	—	—

\* Исходный МПВС проявляет свойства полиэлектролита [6].

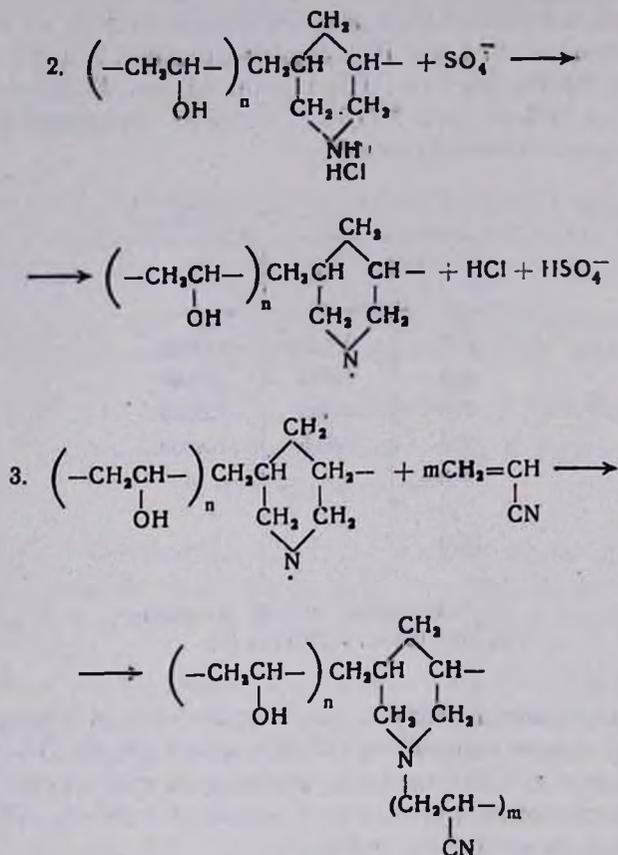
Из данных таблицы следует, что в ходе реакции между МПВС и ПА изменяется молекулярный вес МПВС: до 0,5 вес. % ПА молекулярный вес повышается, с дальнейшим увеличением количества ПА наблюдаются колебания молекулярного веса, а свыше 2 вес. % ПА продукты реакции становятся нерастворимыми.

При периоде от 0,5 до 1 % ПА наблюдается уменьшение молекулярного веса МПВС, свидетельствующее о том, что в ходе реакции имеет место разрыв основной молекулярной цепи МПВС. Колебания молекулярных весов и структурирование свидетельствуют о протекании параллельно идущих и конкурентных реакций деструкции-структурирования.

На основании полученных результатов нами предложен механизм иницирования привитой сополимеризации МПВС-АН, согласно которому, при использованных концентрациях персульфата прививка АН к МПВС имеет место за счет аминных водородных атомов пиперидиновых колец.

Схему реакций, приводящих к образованию привитого сополимера МПВС-АН в присутствии ПА, можно представить следующим образом:





Реакция 2 может быть возбуждена не только первичным инициирующим ион-радикалом  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , но и растущими гомополимерными акрилонитрильными макрорадикалами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ж. А. Казарян, В. А. Даниелян, А. С. Саядян, Арм. хим. ж., 28, 618 (1975).
2. Ж. А. Казарян, В. А. Даниелян, А. Г. Саядян, Арм. хим. ж., 28, 933 (1975).
3. А. Л. Самвелян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, ДАН Арм. ССР, 43, 32 (1966).
4. С. Н. Трахтенберг, Е. К. Ковалюк, ЖПХ, № 1, 182 (1975).
5. А. М. Смирнова, Н. И. Зубов, А. В. Уваров, Т. В. Райкова, Н. М. Кудрявцева, Высокомолекул. соед., 14, 1169 (1972).
6. Э. Б. Сафарян, Г. П. Оганесян, А. Г. Саядян, Арм. хим. ж., 28, 836 (1975).

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ТЕПЛООБМЕНА ПРИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ

М. А. САФАРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 17 VI 1975

При выщелачивании бокситов по способу Байера одним из основных технологических узлов является автоклавный процесс, в котором утилизация тепла автоклавной пульпы производится сепарацией с получением пара с низкими энергетическими параметрами. Пар, получаемый на первой ступени сепарации (6—8 ат), используется для подогрева сырой бокситовой пульпы в трубчатых подогревателях, а на второй ступени сепарации (1,5 ат) — для подогрева воды.

Утилизацию тепла бокситовой автоклавной пульпы при переработке бокситов по способу Байера можно усовершенствовать.

Исследование комплексной переработки нефелиновых сиенитов показало, что сепарация автоклавной пульпы отрицательно влияет на отделение концентрата от щелочно-кремнеземистого раствора из-за измельчения частиц, кроме того, часто наблюдается забивка труб двухходового подогревателя с плавающей головкой за счет инкрустации поверхности теплообмена, которая наблюдалась и при способе Байера.

Химическое обогащение является основным технологическим узлом комплексной переработки нефелиновых сиенитов и заключается в автоклавной обработке измельченной породы равновесным щелочным раствором ( $K_2O=222$ ,  $Na_2O=114$ ,  $SiO_2=24$  г/л) при отношении Ж:Т=3:1, температуре 240° и продолжительности 1 час.

На рисунке представлена технологическая схема теплообмена готовой автоклавной пульпы и равновесного щелочного раствора.

Из отделения помола, где нефелиновые сиениты размалываются в трубной мельнице с равновесным щелочным раствором при отношении Ж:Т=0,5:1, густая пульпа поступает в мешалку (1). Равновесный раствор из химического цеха поступает в бак (5). Густая пульпа поршневым насосом с «жидким поршнем» (2) нагнетается в первый автоклав (3) автоклавной батареи. В трубопровод густой пульпы перед первым автоклавом под острым углом (для избежания изнашивания труб) вводится трубопровод нагретого в теплообменниках (4) до 225° равновесного щелочного раствора. В результате турбулентности потоков в трубопроводе происходит их смешение, при этом отношение Ж:Т становится

2,7:1, а температура  $192^{\circ}$ . Догрев сырой пульпы до  $240^{\circ}$  производится в первом автоклаве острым паром (40 ат).

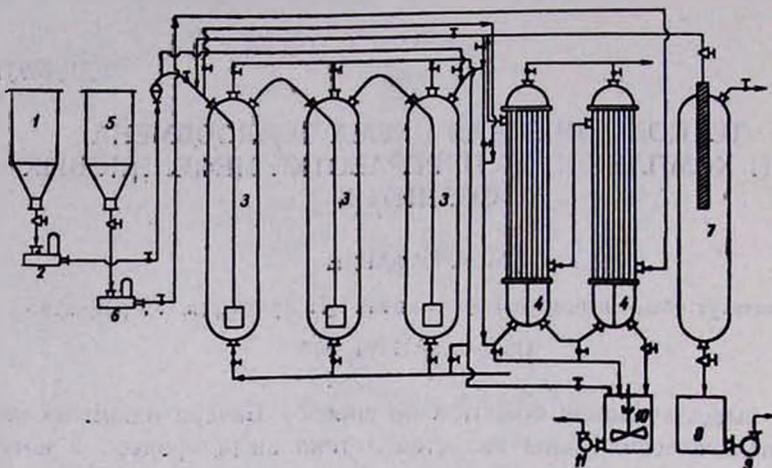


Рис. Технологическая схема теплообмена готовой активной пульпы и равновесного щелочного раствора.

Нагретая до  $240^{\circ}$  пульпа обратным потоком (поступая в нижний конец, выходит из верхнего конца автоклава) проходит через автоклавную батарею непрерывного действия и из последнего автоклава поступает в трубное пространство трубчатых теплообменников (4) специальной конструкции. Навстречу движению пульпы в межтрубном пространстве теплообменников движется равновесный щелочной раствор, нагнетаемый при  $38^{\circ}$  из бака (5) поршневым насосом (6), который, проходя последовательно через батарею теплообменников, отнимает тепло готовой автоклавной пульпы, нагреваясь до  $225^{\circ}$ , и охлаждая пульпу до  $80-85^{\circ}$ . После теплообменников поток нагретого равновесного щелочного раствора делится на две части. Основная часть потока (80%) смешивается с густой пульпой в трубопроводе и поступает в автоклавы на обогащение. Меньшая часть потока (20%) проходит 2-ступенчатую систему циркуляционных самоиспарителей (7), в результате чего давление раствора понижается до атмосферного и раствор самотеком поступает в бак (8), откуда перекачивается насосом (9) в отделение размола для приготовления густой пульпы, а пар самоиспарителей используется для нужд глиноземного производства. Охлажденная пульпа после выхода из последнего теплообменника дросселируется игольчатым регулятором до атмосферного давления и самотеком сливается в бак-мешалку (10). Из бака пульпа насосом (11) перекачивается на барабанные вакуум-фильтры. Концентрат после промывки горячей водой направляется на приготовление шихты для спекания, а фильтрат (щелочно-кремнеземистый раствор и промвода) — для производства метасиликата натрия, метасиликата кальция и ереванитов.

Приведенная организация потоков позволяет применять однотипные кожухо-трубчатые теплообменники с плавающей головкой и отни-

мать тепло готовой автоклавной пульпы холодным теплоносителем — равновесным щелочным раствором. Отбор раствора в отделение размола производят не перед теплообменниками, а после, что дает возможность не вводить еще один холодный теплоноситель для снятия перегрева готовой автоклавной пульпы, что упрощает условия теплообмена.

Общий коэффициент теплопередачи при скорости автоклавной пульпы в трубном пространстве 1—1,1 м/сек и скорости равновесного щелочного раствора в межтрубном пространстве 0,7 м/сек достигает 1000—1300 ккал/м<sup>2</sup>·час-град.

Ըճգիւծուր և փոքրիկական բիւիա

- Շահիւնյան Ա. Ա., Նալբանդյան Յու. Ե., Այվազյան Օ. Մ., **Մելրոնյան Լ. Գ.**, Մար-  
գարյան Ե. Ա. — Միջեկներէ կազմի մեջ մտցված **Ը-դոզեցիլմերկապտանի**  
**ազդեցութիւնը նրանց կոմպակտութեան և ձևի վրա . . . . .** 743
- Աբաղյան Հ. Վ., Ապրեոյան Ա. Ս. — Դիսախարիդներէ հետ ջրածնի ատոմներէ  
փոխազդեցութեան ժամանակ առաջացող ազատ ռադիկալներէ հետազո-  
տութիւնը **Լ.Գ.Ի մեթոդով . . . . .** 749

Անօրգանական և անալիթիկ բիւիա

- Հովհաննիսյան Ռ. Մ. — Տորրի ազդեցութիւնը  $BaGeO_3-BaB_2O_4-MgF_2$  սի-  
տեմի ապակիներէ հատկութիւններէ վրա . . . . . 758

Օրգանական բիւիա

- Դովլաբյան Վ. Վ., Միրզոյան Ռ. Ա. — Թիոնիլանիլիններէ, ցիանհիդրիններէ և  
ա-ամինոնիդրուտիլոնիտրիլի փոխազդման ունակցիւան . . . . . 764
- Սուրիսյան Գ. Գ., Մալխասյան Ա. Յ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — Թթուներէ  $N_2N$ -  
դիէթիլամիդներէ ալկիլումը . . . . . 771
- Կօտիկյան Յու. Ա., Միրաբյան Ս. Մ., Գալստյան Ա. Ա., Սարումյան Ե. Ա., Մար-  
տիրոսյան Գ. Թ. —  $\alpha$ - և  $\beta$ -քլորատիլոններէ քլորացումը դիմեթիլֆորմ-  
ամիդում . . . . . 773
- Պիրոս Ի. Մ., Կաբայան Յու. Կ. — Տարբեր կայունացուցիչներով նախիտ  
ՈՒԿ-ի ջերմակայունութեան ուսումնասիրութիւնը **ՃՏԱ մեթոդով . . . . .** 779
- Նրիցյան Մ. Լ., Ջոյտուխից Վ. Վ., Ջոյտուխից Գ. Ի. —  $\delta$ -( $\beta$ -Ցիանէթիլ)-1,3-  
դիալիլիդոցիանուրատի և վինիլացետատի համատեղ պոլիմերացումը  
 $Mn(AcAc)_3$ -մոնոքլորբացախաթթու սիստեմի ներկայութեամբ . . . . . 784
- Բարսամյան Ս. Թ., Մուրադյան Է. Խ., Հարոբյանյան Լ. Գ., Բաբայան Կ. Ն. —  
Պոլիվինիլքլորիդ-պոլիքլորոպրենային կոմպոզիցիաներ . . . . . 780
- Բարսամյան Ս. Թ., Բաբայան Կ. Ն., Մուրադյան Է. Խ. — Պոլիվինիլքլորիդ-պո-  
լիքլորոպրենային կոմպոզիցիայի վուլկանացման պրոցեսի ուսումնասի-  
րութիւնը . . . . . 797

Գիւիական օքսիտիզիւ

- Սաֆարյան Մ. Ա., Գաբրիելյան Ռ. Ա., Մոսիկյան Յ. Գ. — Պոտաշի բյուրեղացման  
տեխնոլոգիական սխեման նեֆելինային սիենիտներէ կոմպլեքսային վե-  
րամշակման ժամանակ . . . . . 801

Կարն հազորգումներ

- Մուռլյան Ն. Մ., Աբղայան Է. Լ., Նիկողոսյան Լ. Լ. — Օծմբի երկքլորիդի միա-  
ցումը գիվինիլկետոններին . . . . . 806
- Ղազարյան Ժ. Ա., Դանիելյան Վ. Հ., Սայադյան Հ. Գ. — Պիպերիդինային օզակ-  
ներով մոզիֆիկացված պոլիվինիլպիրտի լուծուցիւթում ալկիլոնիտրիլի  
պատվաստված համապոլիմերացման ուսումնասիրութիւնը: III. Մոզիֆի-  
կացված պոլիվինիլպիրտի փոխազդեցութեան ուսումնասիրութիւնը  
ամոնիումի պերսուլֆատի հետ . . . . . 808
- Սաֆարյան Մ. Ա. — Ջերմփոխանակման տեխնոլոգիական սխեման նեֆելինային  
պիենիտներէ կոմպլեքսային վերամշակման ժամանակ . . . . . 811

# СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

## Общая и физическая химия

- Шагилян А. А., Налбанян Ю. Е., Айвазян О. М., Мелконян Л. Г., Маркарян Ш. А.* — Влияние *n*-додецилмеркаптана, введенного в состав мицелл, на их компактность и форму . . . . . 743
- Абагян Г. В., Апресян А. С.* — Исследование методом ЭПР свободных радикалов, возникающих при взаимодействии атомов водорода с дисахаридами . . . . . 749

## Неорганическая и аналитическая химия

- Оганесян Р. М.* — Влияние фтора на свойства стекол в системе  $\text{BaGeO}_3\text{—BaV}_2\text{O}_4\text{—MgF}_2$  . . . . . 758

## Органическая химия

- Довлатян В. В., Мирзоян Р. С.* — Взаимодействие тиониланилинов с циангидринами и  $\alpha$ -аминоизобутиронитрилом . . . . . 764
- Сукиасян Г. Г., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т.* — Алкилирование *N,N*-диэтиламидов кислот . . . . . 771
- Котикян Ю. А., Миракян С. М., Галстян А. А., Сарумян Е. А., Мартиросян Г. Т.* — Хлорирование  $\alpha$ - и  $\beta$ -хлорстиролов в *N,N*-диметилформамиде . . . . . 775
- Пирогова И. М., Кабалян Ю. К.* — Изучение термостабильности наирита ПНК с различными стабилизаторами методом дифференциального термического анализа . . . . . 779
- Ерицян М. Л., Золотухин В. В., Золотухина Г. И.* — Сополимеризация 5-( $\beta$ -циан)этил-1,3-диаллилдиизоцианурата с винилацетатом на системе  $\text{Mn}(\text{AcAc})_3$ —хлоруксусная кислота . . . . . 784
- Барсамян С. Т., Мурадян Э. Х., Арутюнян Л. Д., Бабалян К. Н.* — Поливинилхлорид-полихлоропреновые композиции . . . . . 790
- Барсамян С. Т., Бабалян К. Н., Мурадян Э. Х.* — Исследование процесса вулканизации поливинилхлорид-полихлоропреновой композиции . . . . . 977

## Химическая технология

- Сафарян М. А., Габриелян Р. С., Мосинян Ф. Г.* — Технологическая схема кристаллизации поташа при комплексной переработке нефелиновых сненитов . . . . . 801

## Краткие сообщения

- Морлян Н. М., Абагян Э. Л., Никогосян Л. Л.* — Присоединение двухлористой серы к дивинилкетонам . . . . . 806
- Казарян Ж. А., Даниелян В. А., Саядян А. Г.* — Исследование привитой сополимеризации акрилонитрила в растворах модифицированного пиперидиновыми звеньями поливинилового спирта . . . . . 808
- Сафарян М. А.* — Технологическая схема теплообмена при комплексной переработке нефелиновых сненитов . . . . . 811

# CONTENTS

## General and Physical Chemistry

- Shahinian A. A., Nalbandian Yu. E., Atvazian O. M., Melkontan L. G.*,  
*Markarian Sh. A.* — The Influence of *n*-Dodecylmercaptan Inserted in  
the Composition of the Micelles on the Compactness and Form of the  
Latter . . . . . 743
- Abaghlan H. V., Apresian A. S.* — An ESR Study of Free Radicals Resulting  
from the Interaction of Hydrogen Atoms with Disaccharides . . . . . 749

## Inorganic and Analytical Chemistry

- Hovhannesian R. M.* — The Effect of Fluorine on Some Properties of  
 $BaGeO_3$ — $BaB_2O_4$ — $MgF_2$  Glass System . . . . . 758

## Organic Chemistry

- Dovlatian V. V., Mirzoyan R. S.* — Interaction of Thionylanilines with  
Cyanohydrins and  $\alpha$ -Aminoisobutyronitrile . . . . . 764
- Suktassian G. G., Malkhasian A. Ts., Martirosian G. T.* — The Alkylation  
of *N,N*-Diethyl Acid Amides . . . . . 771
- Kotikian Yu. A., Mirakian S. M., Galstian A. A., Sarumian E. A., Marti-  
rossian G. T.* — Chlorination of  $\alpha$ - and  $\beta$ -Chlorostyrenes in Dimethyl-  
formamide . . . . . 775
- Piroeva I. M., Kaballan Yu. K.* — Investigation of the Thermostability of  
Nalrit PNK with Various Stabilizers by the DTA Method . . . . . 779
- Yeritsian M. L., Zolotoukhin V. V., Zolotoukhina G. I.* — Copolymerization  
5-( $\beta$ -Cyanoethyl)-1,3-diallylsocyanurate with Vinylacetate in the System  
 $Mn(AcAc)_2$ —Chloroacetic Acid . . . . . 784
- Barsamian S. T., Muradian E. Kh., Haroutyunian L. D., Babayan K. N.* —  
Polyvinylchloride—Polychloroprene Compositions . . . . . 790
- Barsamian S. T., Babayan K. N., Muradian E. Kh.* — Investigation of Cure  
Process of Polyvinylchloride—Polychloroprene Composition . . . . . 797

## Chemical Technology

- Safarian M. A., Gabriellian R. S., Mossinian F. G.* — A Technological Scheme  
for Potash Crystallization in the Napheline Syenite Treatment . . . . . 801

## Short Communications

- Morlian N. M., Abaghlan E. L., Nikoghossian L. L.* — Addition of Sulfur  
Dichloride to Divinyl Ketones . . . . . 806
- Kazarian Zh. A., Daniellian V. H., Sayadian H. G.* — Graft Copolymerization  
of Acrylonitrile in Solutions of Polyvinylalcohol Modified by Piperi-  
dine Rings. III. Reaction of Modified Polyvinylalcohol with Ammonium  
Persulfate . . . . . 808
- Safarian M. A.* — A Technological Scheme of Heat Exchange in a Complex  
Treatment of Napheline Syenites . . . . . 811