

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Издаётся с 1947 г.
Выходит 12 раз в год
на русском языке

Խ Մ Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ե Գ Ի Ա

Ա. Ք. Բաբայան (գլխ. խմբագիր), Շ. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Հ. Իսկանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Ա. Կ. Պիրենյան,
Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Պետրոսյան (պատ. քարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

А. Т. Бабаян (глав. редактор), Ш. О. Бадалян (зам. глав. редактора),
С. А. Вартамян, Г. О. Григорян, М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора),
М. Г. Манвелян, А. А. Мантясян, Г. Т. Мартиросян, С. К. Пиренян,
В. М. Тараян, С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)

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

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

Հնգիսուր և ֆիզիկական բիւիա

Սարուխանյան է. Ռ. — Դիմաթիւանիւն — բնագիւղերը քաղաքի ուսումնասիրութիւնն՝ բնագիւղ — ստիբուլ բինար խառնուրդում 335

Ղուկասյան Թ. Տ., Մխիթարյան Ռ. Պ., Բեյլերյան Ն. Մ. — Ջրային լուծուցիւթներում ամինոսպիրտների մոլեկուլների կառուցվածքի ազդեցութիւնը կալիումի պերուլֆատի ուսակցիայի կիւնետիկայի վրա 340

Հակոբյան Ռ. Մ., Բեյլերյան Ն. Մ. — Ջրային լուծուցիւթներում պերուլֆատով հարուցված ազդիւմիդի պոլիմերման մամանակ ամինոսպիրտներով շղթայի փոխանցում 343

Գեորգյան Մ. Գ., Բեյլերյան Ն. Մ., Գիշոյան Վ. Ա. — ԴՖԱ-ի և ՏՖՅ-ի տեղայնացման և աստիճանի որոշումը նատրիումի պենտազեցիլուոլֆոնատի միջոցով 348

Սողոմոնյան Բ. Մ., Բեյլերյան Ն. Մ., Գիշոյան Վ. Ա. — Ջանգվածում ստիբուլի պոլիմերման տարբական փուլերի արագութիւնի հաստատունների վրա դիէթիլէթանոլամինի և էթիլդիէթանոլամինի ազդեցութիւնը 354

Սնգիբարյան Ա. Ն., Մուխլեմով Ի. Պ., Տարատ է. Յա. — Փրփրաշերտում քիմիական ճանաչարհով ֆազերի կոնտակտի մակերեսի որոշում 360

Բարսամյան Ա. Թ., Մուրադյան է. Խ. — Պոլիբլորոպրենոլի և պոլիվինիլբլորոպրենոլի կոմպոզիցիաների ստրուկտուրային առանձնահատկութիւնները 367

Անօրգանական և անալիտիկ բիւիա

Մուրադյան Հ. Գ., Մանեշին Վ. Վ., Ջիւլպայան Լ. Ռ., Ժամգարյան Ս. Մ., Շոյին Ա. Յ., Հովհաննիսյան Մ. Գ. — Բոցային ֆոտոմետրիայի մեթոդի կիրառումը ֆերմենտացիոն միջավայրում և 1-ամինոթթուների իոնափոխանակային անջատման լուծուցիւթներում նատրիում, կալիում և կալցիում կատիոնների որոշման համար 375

Օրգանական բիւիա

Գրիգորյան Ռ. Թ., Թաղևոսյան Կ. Ա., Ավետիսյան Ս. Ա., ՄԳջոյան Հ. Լ. — α-օ, մ, պ-Ալկոքսիֆենիլ)սուկցինիմիդների մասս-սպեկտրոմետրիական ուսումնասիրութիւն 379

Խուրդյան Գ. Գ., Ոսկանյան Մ. Գ., Բաղանյան Շ. Հ. — Ջհազեցած միացութիւնների ուսակցիաներ, LXIII. Իզոպրոպիլալացետիլենի անոնցյալների ջրաբացման և ստացված պրոպիլատների միջանի փոխարկումների մասին Ավետիսյան Ա. Ա., Կարազոյ Ա. Խ., Դանդյան Մ. Տ., Գոյգալյան Ջ. Ի. — Հետազոտութիւններ չհազեցած լակտոնների բնագավառում, XL, α-Ցիան-Յ, γ-դիալիլ-Δ²-բուտենոլիդների փոխազդեցութիւնը ամինների հետ 389

Ավետիսյան Ա. Ա., Վանյան է. Վ., Դանդյան Մ. Տ. — Հետազոտութիւններ չհազեցած լակտոնների բնագավառում, XLI. Մալիցիլալդեհիդի և մալոնաթթվի դիէթիլէթիլների փոխազդեցութիւնը ֆունկցիոնալ տեղակալված կուլմարինների սինթեզ 394

Սամադուրով Ա. Գ., Վադրանյան Ս. Օ., Մարգարյան է. Ա. — Իզոբրոմանի անոնցյալներ, IV. 1-Իզոբրոմանիլալիլ կետոնների և նրանց անոնցյալների սինթեզ 397

Սաֆարյան է. Բ., Սայադյան Հ. Գ. — Վինիլացետատ-դիալիցիանամիդ սոպոլիմերի պոլիմերանալոզ վերափոխումներ, IV. Ջրային միջավայրում մոդիֆիկացված պոլիվինիլսպիրտի փոխազդեցութիւնը ալդեհիդների հետ 401

Սաֆարյան է. Բ., Սայադյան Հ. Գ. — Վինիլացետատ-դիալիցիանամիդ սոպոլիմերի պոլիմերանալոզ վերափոխումներ, V. Մոդիֆիկացված պոլիվինիլբուտիրալի ստացումը 405

Նամակներ խմբագրութեանը

Հարությունյան Ռ. Ա., Բեյլերյան Ն. Մ. — Էմուլսիոն պոլիմերացման արագութիւնը որոշող ֆակտորների մասին 408

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

- Сарухян Э. Р.* — Изучение скорости инициирования реакции диметиланилин—перекись бензоила в бинарной смеси бензол-стирол 335
- Гукасян Т. Т., Мхитарян Р. П., Бейлерян Н. М.* — Влияние строения молекул аминоспиртов на кинетику их реакций с персульфатом калия в водных растворах 340
- Акопян Р. М., Бейлерян Н. М.* — Передача цепи аминоспиртами при полимеризации акриламида в водных растворах, инициированной персульфатом калия 343
- Геворкян М. Г., Бейлерян Н. М., Кишоян В. С.* — Определение места и степени локализации дифениламина и тетрафенилгидразина в мицеллах пентадецилсульфоната натрия 348
- Согомонян Б. М., Бейлерян Н. М., Дадаян С. А.* — Влияние диэтилэтанолamina и этилдиэтанолamina на элементарные константы при полимеризации стирола в массе 354
- Енгибарян С. Н., Мухленов И. П., Тарат Э. Я.* — Определение поверхности контакта фаз в пенном слое химическим методом 360
- Барсамян С. Т., Мурадян Э. Х.* — Структурные особенности композиций на основе полихлоропрена и поливинилхлорида 367

Неорганическая и аналитическая химия

- Мурадян А. Г., Манешин В. В., Джилаян Л. Р., Джамгарян, С. М., Шолин А. Ф., Оганесян М. Г.* — Применение метода пламенной фотометрии для определения катионов натрия, калия и кальция в ферментационных средах и растворах ионообменного выделения 1-амино-кислот 375

Органическая химия

- Григорян Р. Т., Татевосян К. А., Аветисян С. А., Мнджоян О. Л.* — Масс-спектрометрическое исследование α - (о, м, п-алкоксифенил)сукцинимидов 379
- Худоян Г. Г., Восканян М. Г., Бадаян Ш. О.* — Реакции непредельных соединений. LXIII. Хлорирование производных изопропенилацетилена и некоторые превращения полученных продуктов 383
- Аветисян А. А., Карагез С. Х., Дангян М. Т., Гезалян Дж. И.* — Исследования в области ненасыщенных лактонов. XL. Взаимодействие α -циано- β,γ -диалкил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолидов с аминами 389
- Аветисян А. А., Ванян Э. В., Дангян М. Т.* — Исследования в области ненасыщенных лактонов. XLI. Синтез функционально замещенных кумаринов взаимодействием салицилового альдегида с малоновым эфиром 393
- Самодурова А. Г., Вартамян С. О., Маркарян Э. А.* — Производные изохромана. IV. Синтез 1-изохроманилалкилкетонов и их производных 397
- Сафарян Э. Б., Саядян А. Г.* — Полимераналогичные превращения сополимера винилацетат—диаллилцианамид. IV. Взаимодействие модифицированного поливинилового спирта с альдегидами в водной среде 401
- Сафарян Э. Б., Саядян А. Г.* — Полимераналогичные превращения сополимера винилацетат—диаллилцианамид. V. Получение модифицированного поливинилбутираля 405

Письма в редакцию

- Арутюнян Р. С., Бейлерян Н. М.* — О факторах, определяющих скорость эмульсионной полимеризации 408

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Saroukhanlan E. R.</i> — Investigation of Dimethylaniline—Benzoyl Peroxide Reaction in Benzene-Styrene Binary Mixtures	335
<i>Ghooasslan T. T., Mkhitarian R. P., Beylerian N. M.</i> — The Influence of Structure of Aminoalcohol Molecules on the Kinetics of Potassium Persulphate Reaction in Aqueous Solutions	340
<i>Hakopian R. M., Beylerian N. M.</i> — Chain Transfer by Amino Alcohols in Acrylamide Polymerization in Aqueous Solutions Initiated with Potassium Persulphate	343
<i>Guevorkian M. G., Beylerian N. M., Kishoyan V. S.</i> — Determination of Diphenylamine and Tetraphenylhydrazine Localization in Sodium Pentadecylsulphonate Micelles	348
<i>Soghomonian B. M., Beylerian N. M., Dadayan S. A.</i> — The Influence of Diethylethanolamine and Ethyldiethanolamine on the Elementary Rate Constants of Styrene Bulk Polymerization	354
<i>Engibartian S. N., Mukhlenov I. P., Tarat E. Ya.</i> — On the Problem of Phase Contact Surface Determination in Foamed Layers by a Chemical Method	360
<i>Barsamian S. T., Muradian E. Kh.</i> — Structural Characteristics of Polychloroprene and Polyvinyl Chloride Compositions	367

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Muradian H. G., Maneshkin V. V., Jilavian L. P., Zhamhartian S. M., Sholin A. F., Hovhannisian M. G.</i> — The Use of the Flame Photometry in the Determination of Na ⁺ , K ⁺ and Ca ²⁺ Cations in an Enzymatic Environment and in Solutions of Ion Exchange Separation of 1-Amino Acids	375
--	-----

Organic Chemistry

<i>Grigorian R. T., Tatevossian K. A., Avetisyan S. A., Mnjoyan O. L.</i> — Mass Spectrometric Investigation of α -(<i>o</i> , <i>m</i> and <i>p</i> -Alkoxyphenyl)succinimides	379
<i>Khudoyan G. G., Voshanian M. G., Badanian Sh. H.</i> — Reactions of Unsaturated Compounds. LXIII. Chlorination of Isopropenylacetylene Derivatives and Certain Reactions of the Products Thus Obtained	383
<i>Avetisyan A. A., Karagyoz S. Kh., Danghian M. T., Gyozealian J. I.</i> — Investigations in the Field of Lactones. XL. Interaction of α -Cyano- β , γ -dialkyl- $\Delta^{2,3}$ -butenolides with Amines	389
<i>Avetisyan A. A., Vanian E. V., Danghian M. T.</i> — Investigations in the Field of Unsaturated Lactones XLI. Synthesis of Functionally Substituted Coumarins by the Condensation of Salicylaldehyde with Diethyl Malonate	393
<i>Samodurova A. G., Vartanian S. O., Markarian E. A.</i> — Isochroman Derivatives. IV. Synthesis of 1-Isochromanylalkyl Ketones and Their Derivatives	397
<i>Safarian E. B., Sayadian H. G.</i> — Polymeric Transformations of Vinyl Acetate—Diallylcyanamide Copolymers. IV. The Interaction of Modified Polyvinyl Alcohols with Aldehydes in Aqueous Medium	401
<i>Safarian E. B., Sayadian H. G.</i> — Polymeric Transformations of Vinyl Acetate—Diallylcyanamide Copolymers. V. Preparation of Modified Polyvinyl Butyrals	405

Letters to the Editor

<i>Haroutyunian R. S., Beylerian N. M.</i> — On Factors Determining the Emulsion Polymerization Rate	408
--	-----

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124

ИЗУЧЕНИЕ СКОРОСТИ ИНИЦИИРОВАНИЯ РЕАКЦИИ
 ДИМЕТИЛАНИЛИН—ПЕРЕКИСЬ БЕНЗОИЛА В БИНАРНОЙ
 СМЕСИ БЕНЗОЛ-СТИРОЛ

Э. Р. САРУХАНЫАН

Ереванский государственный университет

Поступило 15 XI 1977

Выяснено, что скорость инициирования системой диметиланилин—перекись бензоила уменьшается с увеличением доли стирола в бинарной смеси. Зависимость эффективной константы скорости реакции от состава растворителя выражается уравнением

$$k_{эфф.} = k_0 c_0 + k_{ст} c_{ст}$$

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 3.

Исследование показало, что скорость акта инициирования цепи системой диметиланилин (ДМА)—перекись бензоила (ПБ) увеличивается с увеличением способности растворителя образовывать донорно-акцепторную связь [1].

С целью выявления роли стирола в акте инициирования цепи реакция ПБ—ДМА изучена в бинарной смеси бензол-стирол методом ингибирования в узком интервале температур 50—60°. В качестве ингибитора использовался иминоксильный радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксил. Концентрация ингибитора варьировалась в интервале $2 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Начальные концентрации ДМА и ПБ оставались постоянными и равными $5 \cdot 10^{-2}$ и $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, соответственно, а концентрация стирола варьировалась в интервале 1,0—7,5 моль/л. За скоростью реакции следили dilatометрически.

Из сравнения кинетических кривых, приведенных на рис. 1, следует, что в присутствии амина наблюдается самоингибирование.

Использованием значения α в уравнении $W_{ин. (сумм.)} = k [(ДМА) \times (ПБ)]^\alpha$ при 30, 45 и 60° методом интерполирования определены значения α при 50 и 55°, рассчитаны константы скорости (табл.).

Поскольку скорость инициирования цепи в присутствии амина $W_{ин. (сумм.)}$ в 50—100 раз превышает скорость в его отсутствие $W_{ин (A=0)}$, в уравнении $W_{ин. (сумм.)} = W_{ин (A=0)} + W_{ин (A \neq 0)}$ первым слагаемым без большой погрешности можно пренебречь, и найденные значения ско-

рости приписать реакции ПБ—ДМА. Как следует из таблицы, энергия активации реакции растет с увеличением концентрации стирола.

Из известных соотношений рассчитаны значения энтальпии (ΔH_0^*) и энтропии активации (ΔS_0^*).

$$k = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G_0^*}{RT}} = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1)$$

где

$$k_0 = \frac{ekT}{h} e^{\frac{\Delta S_0^*}{R}}, \quad \Delta G_0^* = \Delta H_0^* - T\Delta S_0^*.$$

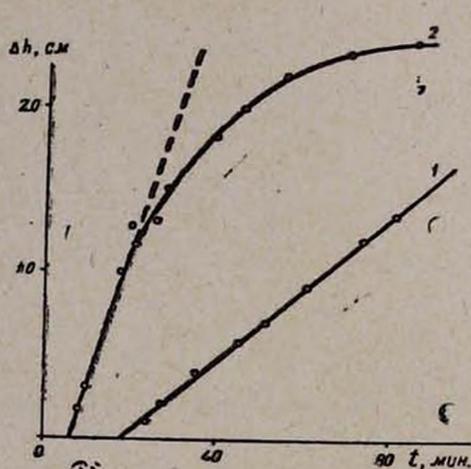


Рис. 1. Кинетические кривые реакции ДМА—ПБ в смеси бензол-стирол: 1 — в присутствии аммина, 2 — без аммина.

Таблица
Кинетические параметры реакции ДМА—ПБ в смесях бензол-стирол

Стирол, моль/л	Сбензол, моль/л	$k \cdot 10^3 \text{ (моль/л)}^{(2-2\alpha)} \text{ мин}^{-1}$			E_a , ккал/моль $\pm 0,5$	$-\Delta S_0^*$, эн. ед.	ΔH_0^* , ккал/моль
		$T_1=323^\circ\text{K}$	$T_2=328^\circ\text{K}$	$T_3=333^\circ\text{K}$			
1,16	9,90	2,34	3,22	4,26	10,6	43,0	11,8
3,12	7,30	1,76	2,66	3,61	14,7	41,6	12,3
5,00	4,75	1,38	2,10	2,85	16,6	38,8	13,4
6,32	3,00	1,16	1,83	2,56	18,9	33,1	15,5
7,52	1,50	0,85	1,51	2,20	26,7	27,4	17,6

Из [3] известно, что если влияние растворителя на реакцию на протяжении всего концентрационного интервала одинаково, следует ожидать линейную зависимость между ΔH_0^* и ΔS_0^* . Из рис. 2 и 3 видно, что во всем интервале концентраций характер влияния стирола не из-

меняется. Полученные данные указывают на применимость закона аддитивности влияния растворителя

$$k_{эфф.} = k_6 C_6 + k_{ст} C_{ст} \quad (2)$$

где $k_6 C_6$ и $k_{ст} C_{ст}$ — эффективные константы скорости инициирования в бензоле и стироле, соответственно.

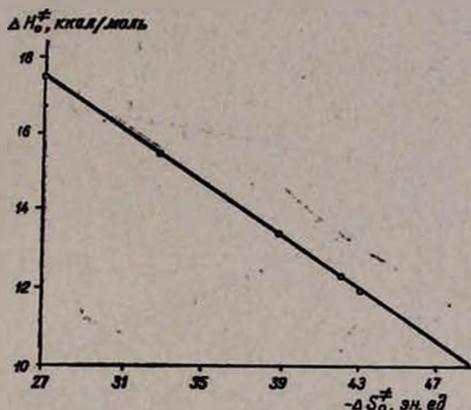


Рис. 2. Зависимость энthalпии активации реакции ДМА—ПБ от энтропии активации в смесях бензол-стирол.

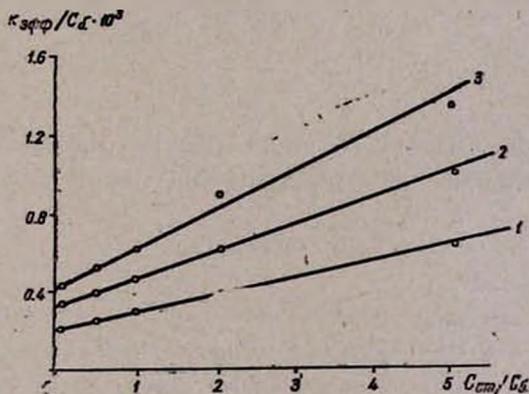


Рис. 3. Зависимость $\frac{k_{эфф.}}{C_6} - \frac{C_{ст.}}{C_6}$ для реакции ДМА—ПБ. 1 — 323; 2 — 328; 3 — 333°K.

Поскольку с увеличением содержания стирола в смеси скорость инициирования уменьшается, можно заключить, что он затрудняет образование и распад активированного комплекса.

Из сравнения полученных значений свободной энергии активации (рассчитанных по (1)) с теми же величинами, полученными в смесях бензол-пиридин и бензол-гексан [1], можно прийти к выводу, что влияние гексана и стирола на акт инициирования одинаково (рис. 4 (2)) и отличается от влияния пиридина (рис. 4. (1)).

Из рис. 3 рассчитаны $k_0 c_0 = k_0^{\text{эф}}$ и $k_{\text{ст}} c_{\text{ст}} = k_{\text{ст}}^{\text{эф}}$. Соответственные величины для гексана и пиридина взяты из [1]. Сопоставление этих констант приводит к ряду

$$k_{\text{гексан}} < k_{\text{стирол}} < k_{\text{бензол}} < k_{\text{пиридин}}$$

из которого следует, что с увеличением протонно-акцепторных свойств растворителя скорость иницирования увеличивается.

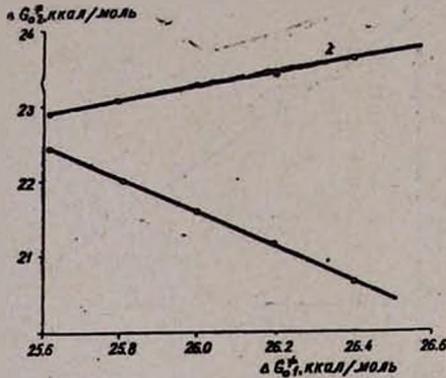


Рис. 4. Зависимость свободной энергии активации реакции ДМА—ПБ в смеси бензол-стирол от свободной энергии активации той же реакции в смесях: 1 — бензол-пиридин, 2 — бензол-гексан.

ԴԻՄԵԹԻԼԱՆԻԼԻՆ-ԲԵՆԶՈՒԼՊԵՐՕՔՍԻԴ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲԵՆԶՈՒ-ՍՏԻՐՈՒ ԲԻՆԱՐ ԽԱՌՆՈՒՐԴՈՒՄ

Է. Ռ. ՍԱՐՈՒԽԱՆՅԱՆ

Պարզված է, որ դիմեթիլանիլին-բենզոիլպերօքսիդ ռեակցիայի հարուցման փուլի արագությունը կախված բինար խառնուրդում ստիրոլի կոնցենտրացիայից, նվազում է և արագության հաստատունի էֆեկտիվ արժեքը՝ կախված խառնուրդի բաղադրությունից, արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով՝

$$k_{\text{էֆ}} = k_p \cdot c_p + k_{\text{սս}} \cdot c_{\text{սս}}$$

Թերմոդինամիկական մեծությունների՝ ΔS_0^{\ddagger} և ΔH_0^{\ddagger} արժեքներից հետևում է, որ կոնցենտրացիոն ամբողջ տիրույթում ստիրոլի ազդեցության բնույթը չի փոխվում:

INVESTIGATION OF DIMETHYLANILINE—BENZOYL PEROXIDE REACTION IN BENZENE-STYRENE BINARY MIXTURES

E. R. SAROUKHANIAN

It has been established that the initiation rate of the benzoyl peroxide—dimethylaniline reaction in a benzene-styrene binary solvent decreases with an increase in the concentration of styrene. The effective rate constant and solvent concentration dependence is expressed by the equation

$$k_{ef} = k_{benz.} \cdot c_{benz.} + k_{st} \cdot c_{st}$$

It follows from thermodynamical values of ΔS_0^* and ΔH_0^* that the nature of influence of the solvent remains unchanged during the whole concentration interval.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. Р. Сарухян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 31, 648 (1978).
2. Th. H. Meltzer, A. V. Tobolsky, J. Am. Chem. Soc., 76, 5178 (1954).
3. Л. Гаммет, Основы физической органической химии, Изд. «Мир», М., 1972, стр. 524.

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ АМИНОСПИРТОВ НА
 КИНЕТИКУ ИХ РЕАКЦИИ С ПЕРСУЛЬФАТОМ
 КАЛИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Т. Т. ГУКАСЯН, Р. П. МХИТАРЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 3 II 1978

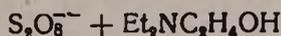
Установлено, что скорость окисления $Me_2N(CH_2)_n-OH$ персульфатом ($n=2, 3$ и 5) описывается уравнением

$$W = k_{эфф} [P-x]^2 [A-2x], \quad E_{эфф} = 9,5 \pm 0,5 \text{ ккал/моль.}$$

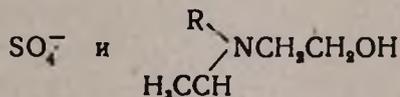
Предэкспонент увеличивается с уменьшением n . Изучением влияния O_2 , винилацетата и $RNO\cdot$ доказано, что реакции эти радикально-цепные.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 5.

В работе [1] было показано, что кислород и винилацетат замедляют, а иминоксильный свободный радикал ингибирует реакцию



Было сделано заключение, что окисление диэтиламиноэтанола персульфатом в водных растворах носит радикально-цепной характер, причем носителями цепи являются радикалы



С целью изучения влияния строения аминоспирта на его реакционную способность в [2] нами была определена скорость расходования персульфата на воздухе под воздействием аминоспиртов общей формулы $(CH_3)_2N(CH_2)_n-OH$, $n = 2, 3$ и 5.

Оказалось, что величина n не влияет на $E_{эфф}$.

В данном сообщении изложены кинетические результаты, полученные при изучении реакции персульфата калия с $(CH_3)_2N(CH_2)_n-OH$ в водных растворах в отсутствие кислорода. Методика эксперимента описана в [3].

Экспериментальная часть

Опыты проводились в интервале 20—35°, с варьированием концентрации реагентов от 10^{-3} до $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Из концентрационной зависимости скорости расходования персульфата следует, что независимо от значения n

$$W = k_{эфф} [P - x]^2 [A - 2x]$$

В таблице приведены значения предэкспонента и $E_{эфф}$

n	2	3	5
$A \cdot 10^{-10}$, л/моль·мин	4,2	2,5	1,0
$E_{эфф}$, ккал/моль	9,5 ± 0,5		

Из данных таблицы следует, что в атмосфере азота $E_{эфф}$ не зависит от изменения количества звеньев CH_2 . Это явление наблюдалось и при проведении реакции на воздухе [4]. Из рис. 1 следует, что кислород и винилацетат (ВА) замедляют окисление диметиламиноспиртов персульфатом в водных растворах, причем с увеличением концентрации кислорода и ВА замедление усиливается. На рис. 2 приведены кинетические кривые по расходованию персульфата в присутствии различных количеств иминоксильного стабильного свободного радикала ($RNO\cdot$).



Рис. 1. Влияние кислорода, винилацетата на скорость реакции персульфат—диметиламинопентанол. $[A]_0 = 0,01$, $[P]_0 = 0,005$ моль/л, $t = 20^\circ$. 1 — в азоте, ВА=0, 2 — в азоте, ВА=0,1 мл, 3 — в азоте, ВА=0,15 мл, 4 — в воздухе, ВА=0, 5 — в чистом кислороде, ВА=0.

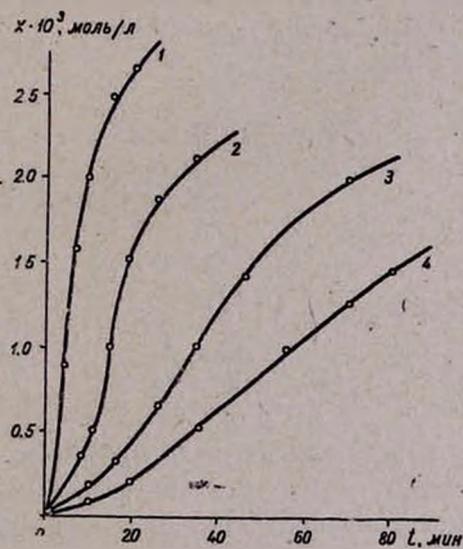


Рис. 2. Влияние $RNO\cdot$ на скорость реакции персульфат—диметиламинопентанол. $[A]_0 = 0,01$, $[P]_0 = 0,005$ моль/л, $t = 20^\circ$. 1 — $[RNO\cdot]_0 = 0$, 2 — $[RNO\cdot]_0 = 1 \cdot 10^{-5}$, 3 — $[RNO\cdot]_0 = 3 \cdot 10^{-5}$, 4 — $[RNO\cdot]_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л.

Сравнение кинетических кривых рис. 1 и 2 показывает, что $RNO\cdot$ в какой-то степени ингибирует процесс. Известно, что $RNO\cdot$ реагирует

только с аминным радикалом [5], следовательно, в акте развития цепей принимают участие аминные радикалы.

На основании данных, полученных в присутствии O_2 , VA и RNO можно утверждать, что реакции $S_2O_8^{2-} + Me_2N(CH_2)_n-OH$ радикально-цепные.

**ՋՐԱՑԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ԱՄԻՆՈՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ՄՈՒԵԿՈՒՆԵՐԻ
ԿԱՌՈՒՅՎԱԾՔԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՏԱՏԻ
ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ**

Ք. Տ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ, Ռ. Պ. ՄԵԻԹԱՐՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ թթվածինը, ազոտօքսիլ կայուն ռադիկալը և վինիլացետատը դանդաղեցնում են պերսուլֆատի քայքայման արագությունը: Ռադիկալի կոնցենտրացիայի մեծացմանը զուգահեռ մեծանում է ինդուկցիոն ժամանակահատվածը: Ռեակցիայի արագությունը բավարարում է հետևյալ կինետիկական հավասարմանը՝

$$W = k [P_0 - x]^2 [A_0 - 2x] \quad E_{ef} = 9,5 \pm 0,5 \text{ կկալ/մոլ.}$$

Պրոցեսը ընթանում է ռադիկալային-շղթայական մեխանիզմով: Հաստատվել է նաև, որ ամինոսպիրտի մոլեկուլի մեջ α -ի մեծացումով նախաէքսպոնենտ ցուցիչը փոքրանում է:

THE INFLUENCE OF STRUCTURE OF AMINOALCOHOL
MOLECULES ON THE KINETICS OF POTASSIUM PERSULPHATE
REACTION IN AQUEOUS SOLUTIONS

T. T. GHOOKASSIAN, R. P. MKHITARIAN and N. M. BEYLERIAN

It has been established that the oxydation rate of $Me_2N(CH_2)_n-OH$ ($n = 2, 3, 5$) is expressed by the equation.

$$W = k (P_0 - x)^2 (A_0 - 2x), \quad E_{ef} = 9,5 \pm 0,5 \text{ kkal/mol.}$$

It was observed that the preexponential index decreased with the increase in n in the molecule of the aminoalcohol. These reactions were proved to proceed through a radical-chain mechanism.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, Т. Т. Гукасян, Р. М. Акоюян, О. А. Чалтыкян Арм. хим. ж., 21, 225 (1966).
2. Т. Т. Гукасян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Уч. зап. ЕГУ, № 2, 29 (1967).
3. Н. М. Бейлерян, Ф. О. Карапетян, Т. Т. Гукасян, Изв. АН Арм. ССР, 27, 7 (1964).
4. Т. Т. Гукасян, Р. П. Мхитарян, Н. М. Бейлерян, Уч. зап. ЕГУ, № 3, 69 (1977).
- Б. А. Н. Плюскин, Н. М. Чирков, ТЭХ, 2, 777 (1966).

ПЕРЕДАЧА ЦЕПИ АМИНОСПИРТАМИ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
 АКРИЛАМИДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ, ИНИЦИИРОВАННОЙ
 ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ

Р. М. АКОПЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 23 XI 1978

Изучено влияние триэтил-(ТЭА), этилдиэтанол-(ЭДЭА), диэтилэтанол-(ДЭЭА) и триэтаноламинов (ТЭА) на среднюю молекулярную массу полиакриламида, полученного полимеризацией акриламида в водных растворах. Полимеризация инициирована персульфатом калия в присутствии вышеуказанных аминов в интервале 20—35°. Температурная зависимость коэффициентов передачи цепи выражается уравнениями

$$C_{ТЭА} = 1,90 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{8500}{RT}\right)$$

$$C_{ЭДЭА} = 6,90 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{9500}{RT}\right)$$

$$C_{ДЭЭА} = 4,0 \cdot 10^3 \exp\left(-\frac{10900}{RT}\right)$$

$$C_{ТЭА} = 1,32 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{10800}{RT}\right)$$

Рис. 2, табл. 2, библи. ссылки 11.

Акриламид (АА) является одним из малочисленных винильных мономеров, которые хорошо растворяются в воде; в воде растворим также его полимер—полиакриламид (ПАА). Последний имеет широкое применение. Для этой цели требуется ПАА с $M_n > 1 \cdot 10^6$ [1].

Из общей теории радикальной полимеризации известно, что средняя молекулярная масса полимера (или степень полимеризации \bar{P}_n) зависит как от общей скорости полимеризации (W_n), так и от передачи цепи через инициатор (C_y), мономер (C_m), растворитель (C_s), полимер (C_p), молекулы добавок (C_x). Все указанные величины связаны уравнением Майо, если процесс является «идеальным».

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{(1 + \lambda) \cdot k_{об}}{k_p^2} \cdot \frac{W_{пол}}{[M]^2} + C_y \frac{[Y]}{[M]} + C_m + C_s \frac{[S]}{[M]} +$$

$$+ C_p \frac{[P]}{[M]} + C_x \frac{[X]}{[M]} \quad (1)$$

Естественно, что для регулирования средней степени полимеризации необходимо знание всех параметров, входящих в уравнение (1).

Согласно литературным данным, при полимеризации акриламида в воде цепь преимущественно обрывается путем диспропорционирования растущих цепей [2—5], т. е. в уравнении (1) $\lambda \approx 1$.

Ввиду того, что для определения \bar{M}_n опыты проводились при сравнительно низких температурах (20—35°) и процесс был остановлен при превращениях не более 15%, можно пренебречь передачей цепи через мертвый полимер ($C_n \approx 0$).

Дейнтоном [6] установлено, что при виниловой полимеризации вода не является передатчиком цепи, т. е. $C_s = 0$. Согласно же нашим данным [7], C_{H_2O} (т. е. C_s) $\sim 10^{-7}$, т. е. этим значением можно пренебречь.

В работах [7, 8] показано, что при небольших превращениях аминоспирта

$$W_{\text{пол}} = k_p \sqrt{\frac{k_{\text{ин}}}{k_0}} [P]_0^{1/2} [A]_0^{1/2} [M] \quad (2)$$

При сопоставлении (1) с (2) получаем, что при $[A]_0 = \text{const}$

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = a [P]_0^{1/2} + \sum C_i \frac{[i]}{[M]} + C_n \frac{[F]_0}{[M]} \quad (3)$$

Полученная линейная зависимость между \bar{P}_n^{-1} и $[P]_0^{1/2}$ указывает на то, что $C_n = 0$, т. к. в противном случае исключается линейная зависимость \bar{P}_n^{-1} от $[P]_0^{1/2}$. Что касается передачи цепи через мономер, то, по данным [9], $C_m = 0$.

Таким образом, получаем, что

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{2k_{00}}{k_p^2} \cdot \frac{W_{\text{пол}}}{[M]_0^2} + C_A \frac{[A]}{[M]_0} = Y \sqrt{[A]_0} + C_A \frac{[A]}{[M]_0} \quad (4)$$

где C_A —коэффициент передачи цепи через молекулу амина (или аминоспирта), а

$$Y = \frac{\sqrt{k_0 \cdot k_{\text{ин}}}}{k_p} \cdot \frac{[P]_0^{1/2}}{[M]_0}$$

Естественно, в случае отсутствия амина (или аминоспирта)

$$\bar{P}_n^{-1} = 2 \frac{\sqrt{k_0}}{k_p} \sqrt{k_{\text{ин}}} \frac{[P]_0^{1/2}}{[M]_0} \quad (5)$$

при предположении, что $\frac{\sqrt{k_0}}{k_p}$ не является функцией от $[A]_0$.

По нашим данным, $k_{\text{ин}} \ll k_{\text{ин}} [A]_0^{1/2}$.

Изложение и обсуждение экспериментальных данных

Методы очистки исходных веществ, проведения опытов и определения \bar{M}_n описаны в работах [7, 8].

Из (4) следует, что при $[A]_0 = \text{const}$ средняя степень полимеризации должна обуславливаться концентрацией персульфата, поэтому вначале нами изучалась зависимость \bar{P}_n^{-1} от $[P]_0^{1/2}$ в отсутствие аминов. При применении иницирующих систем P+A скорость полимеризации определялась при температурах $\leq 35^\circ$, при которых скоростью распада персульфата можно пренебречь. В отсутствие же аминов опыты проводились при 45, 50 и 55°. Из зависимости $\lg 1/\bar{P}_n$ от $1/T$ путем интерполяции определялись значения \bar{P}_n при 20, 25, 30, 35° в отсутствие аминов. Полученные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

$[P]_0 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}, [M]_0 = 0,25 \text{ M}$

$t, ^\circ\text{C}$	Экспериментальные данные			Расчетные величины			
	55	50	45	35	30	25	20
$10^5 \cdot \frac{1}{\bar{P}_n}$	23,8	15,8	10,0	3,80	2,34	1,43	0,79

Полученные данные удовлетворяют уравнению (4), поэтому для иллюстрации будут приведены только данные для 30° (рис. 1).

На рис. 2 приведена температурная зависимость C_A от температуры в Аррениусовских координатах.

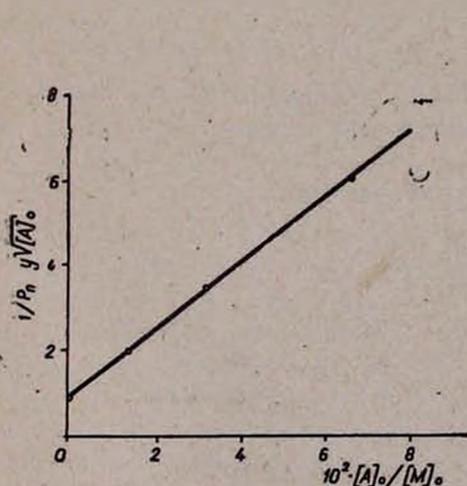


Рис. 1. Зависимость функции $(\bar{P}_n)^{-1} \cdot \sqrt{[A]_0}$ от отношения $[A]_0/[M]_0$ при $[P]_0 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}, [M]_0 = 0,25 \text{ M}, K_{\text{пн}} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ и $t = 20^\circ\text{C}$.

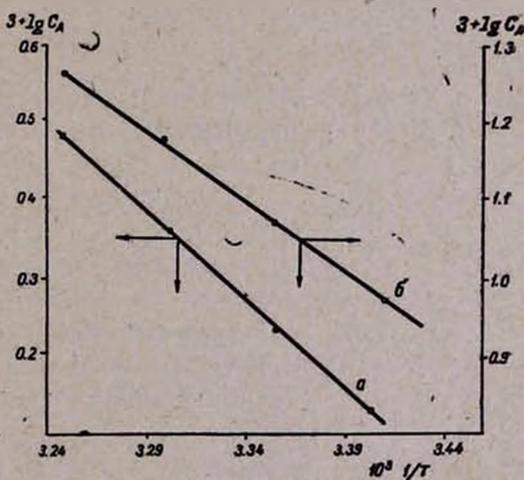


Рис. 2. Зависимость $\lg C_A$ от $1/T$: а — триэтиламин, б — триэтилоламин.

В таблице 2 обобщены полученные данные.

Таблица 2

Амины	$10^3 \cdot C_A^{30}$	$(E_A - E_p)$, ккал/моль	$10^{-4} \cdot C_A^0$
$(C_2H_5)_3N$	0,23	10,8	1,32
$(C_2H_5)_2N(C_2H_4OH)$	2,00	10,2	40,00
$C_2H_5N(C_2H_4OH)_2$	1,10	9,5	6,90
$N(C_2H_4OH)_3$	1,51	8,5	1,90

Из этих данных следует, что с увеличением числа спиртовых групп в молекуле третичного амина энергия активации закономерно уменьшается, а константа передачи увеличивается; исключение составляет диэтилэтаноламин. Аналогичная закономерность (без исключения) получена нами для реакции иницирования этих же аминов ионами $S_2O_8^{2-}$. Общим является то, что коэффициенты передачи величины одинакового порядка.

Несмотря на то, что коэффициенты передачи при полимеризации винилацетата в массе через те же аминокспирты порядка почти одной величины, тем не менее для неводных растворов C_A уменьшается с увеличением числа спиртовых групп в молекуле третичных аминов. По всей вероятности, это обусловлено разницей сил взаимодействия между водородом спиртовой группы с атомом азота в воде и винилацетата [10].

Установленная в данной работе закономерность находится в соответствии с корреляцией, предложенной в [11].

ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅՔՈՒՄ ՊԵՐՍՈՒԿԱՏՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ԱԿՐԻԼԱՄԻԴԻ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ ԱՄԻՆՈՍՊԻՐՏՆԵՐՈՎ ՇՂԹԱՅԻ ՓՈԽԱՆՑՈՒՄ

Ռ. Մ. ՀԱԿՈՔՅԱՆ Ե Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրելով ջրային լուծույթում պերսուլֆատով հարուցված ակրիլամիդի պոլիմերումով ստացված պոլիակրիլամիդի միջին մոլեկուլային զանգվածի կախումը տրիէթանոլ-, էթիլդիէթանոլ-, դիէթիլէթանոլ- և տրիէթիլամինների կոնցենտրացիայից (20—35° ջերմաստիճանային տիրույթում) հաստատվել է, որ ամինի մոլեկուլում ՕՆ խմբի քվի ածման հետ նվազում է շղթայի փոխանցման տարրական ակտի ակտիվացման էներգիան և մեծանում է փոխանցման գործակցի (C_A) արժեքը (բացառությամբ է կազմում դիէթիլէթանոլամինը): Որոշված է նաև C_A -ի ջերմաստիճանային կախումը:

CHAIN TRANSFER BY AMINO ALCOHOLS IN ACRYLAMIDE
POLYMERIZATION IN AQUEOUS SOLUTIONS INITIATED WITH
POTASSIUM PERSULPHATE

R. M. HAKOPIAN and N. M. BEYLERIAN

Chain transfer coefficients (C_A) have been determined in a temperature range of 20–35°C by amino alcohols, such as triethanolamine (TEIA), ethyldiethanolamine (EDEA), diethylethanolamine (DEEA), and triethylamine (TEA). The polymerization of acrylamide has been initiated with potassium persulphate.

The temperature dependences are expressed by the following equations:

$$C_{TEIA} = 1,90 \cdot 10^4 \exp(-8500/RT); \quad C_{EDEA} = 6,9 \cdot 10^4 \exp(-9500/RT);$$

$$C_{DEEA} = 4 \cdot 10^5 \exp(-10900/RT); \quad C_{TEA} = 1,32 \cdot 10^4 \exp(-10800/RT).$$

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Water Soluble Polymers edited by M. M. Bikales, Plenum Press, № 4, London 1973, pp. 105, 125, 142, 151, 213, 215.
2. C. H. Banford, R. W. Dyson, G. C. Eastmond, Pol., 10, 385 (1969).
3. C. Mukherpadhay, R. Ch. Mitra, S. R. Palit, Makromol. Chem., 141, 55 (1971).
4. G. Ayrey, A. C. Haynes, Europ. Pol. J., 9, № 12, 1029 (1973).
5. T. Ishiga, A. E. Hamtelec, J. Appl. Pol. Sci., 17, 1479 (1973).
6. F. S. Dainton, J. Chem. Soc., 1952, 1533.
7. Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян, А. З. Бояджян, Арм. хим. ж., 28, 522 (1975).
8. Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян, И. М. Оганян, Арм. хим. ж., 28, 263 (1975).
9. E. Collinson, F. S. Dainton, G. S. McNaughton, J. Chimie Phys. et de physique chimie biologique, 52, 556 (1955).
10. С. Л. Мхитарян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 31, 388 (1978).
11. Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 30, 540 (1977).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕСТА И СТЕПЕНИ ЛОКАЛИЗАЦИИ
ДИФЕНИЛАМИНА И ТЕТРАФЕНИЛГИДРАЗИНА
В МИЦЕЛЛАХ ПЕНТАДЕЦИЛСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ

М. Г. ГЕВОРКЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯНИ и В. С. КИШОЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 24 I 1978

Спектрофотометрическим методом установлено, что дифениламин в водно-этанольных растворах Е-30 локализуется на поверхности, а первый продукт его окисления персульфатом—тетрафенилгидразин—в углеводородном ядре мицелл Е-30.

Различное место локализации указанных веществ объяснено различной полярностью их молекул.

Определена степень локализации дифениламина и тетрафенилгидразина непосредственно с помощью УФ спектров, а также на основании кинетических данных по влиянию Е-30 на скорость окисления дифениламина персульфатом калия.

Рис. 4, табл. 3, библиографические ссылки 8.

Ранее нами было показано [1], что скорость реакции дифениламина (А) с персульфатом калия (Р) в водно-этанольных растворах уменьшается в присутствии мицелл анионноактивного пентадецилсульфоната натрия (Е-30). Уменьшающую скорость реакции влияние мицелл объяснено различным местом локализации окислителя Р и восстановителя А (или 1 продукта его окисления—тетрафенилгидразина—ТФГ [2]). Предполагается, что восстановитель преимущественно локализуется в углеводородном ядре мицелл, куда проникновение Р маловероятно. Для проверки этого предположения спектрофотометрически (прибор СФ-4А) определено место локализации в мицеллах Е-30 А и синтезированного нами по методике [3] ТФГ.

Применение этого метода основано на изменении положения максимума УФ спектров солюбилизаторов в зависимости от полярности растворителя [4].

Место и степень локализации А и ТФГ в мицеллах Е-30 определяли после достижения равновесного при данных условиях распределения солюбилизаторов в мицеллярных растворах. Приготовленные растворы в ампулах с притертыми пробками укрепляли на держателе несколько видоизмененного аппарата Варбурна и встряхивали в водяном термостате при $t=25\pm 0,05^\circ$ до достижения постоянного значения оптической плотности при выбранной для данного солюбилизатора длине волны.

В качестве неполярного растворителя для обоих солюбилизаторов был выбран гексан, а в качестве полярного для А—50% водно-этанольный,

для ТФГ—33% водно-диоксанный растворы (% по объему). Следует указать, что диэлектрическая проницаемость этих растворов одинакова [5].

Длины волн, соответствующие максимумам поглощения А и ТФГ в изученных системах, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Солюбилизатор	Среда			
	$\lambda_{\text{max}}, \text{нм}$			
	гексан	этанол—вода	диоксан—вода	Е-30—водно-этанольн.
А	280	285	—	285
ТФГ	290	—	295	290

На основании полученных данных заключаем, что NH-группа молекулы А находится в полярном окружении, а молекула ТФГ—в неполярной среде, т. е. А и ТФГ локализируются на различных участках мицелл Е-30. Это, очевидно, связано с их различной полярностью: ТФГ по сравнению с А, являясь более гидрофобным, локализуется в неполярной части, а А, по-видимому, находится на поверхности мицелл, ориентируясь полярной NH-группой в полярную среду.

Степень локализации А и ТФГ в мицеллах Е-30 определяли с помощью разностных УФ спектров [6] по формуле

$$\Delta D = \frac{\Delta \epsilon K_A C}{1 + K_A C} [A]_0 l$$

ΔD —разность оптических плотностей, $\Delta \epsilon$ —разность коэффициентов экстинкции раствора солюбилизатора в присутствии и в отсутствие мицелл Е-30 при данной длине волны, A_0 —исходная концентрация солюбилизатора, l —длина кюветы (в нашем случае $l=1 \text{ см}$), K_A —константа связывания солюбилизатора с мицеллой ПАВ, C —концентрация ПАВ.

Для определения константы связывания А мицеллами Е-30 спектрофотометрические измерения проводили при $\lambda=285 \text{ нм}$, соответствующей наибольшей разности оптических плотностей его безмицеллярных и мицеллярных водно-этанольных растворов.

Полученные данные сведены в табл. 2.

На основании данных таблицы построен график (рис. 1) зависимости $1/\Delta D$ от $1/C$.

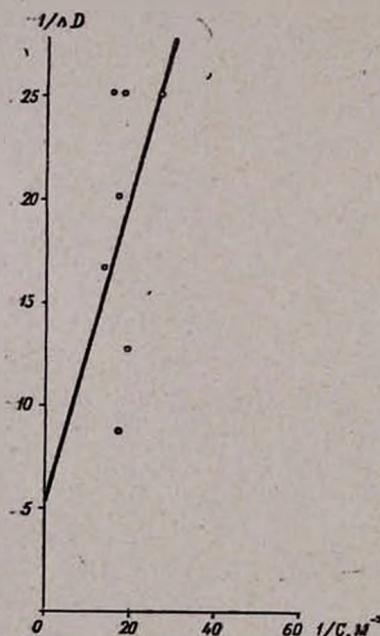
Как видно из вышеприведенной формулы, отрезок, отсекаемый от оси ординат соответствует $OK = \frac{1}{\Delta \epsilon A_0}$, а тангенс угла наклона

$$\text{прямой } \text{tg } \varphi = \frac{1}{\Delta \epsilon K_A A_0}.$$

Таблица 2

$C_{\text{ПАВ}}$, моль/л	D_c	ΔD	$1/C$	$1/\Delta D$
0,0127	0,96	0	79,00	—
0,0254	0,96	0	39,00	—
0,0371	1,00	0,04	27,00	25,00
0,0508	0,98	0,02	19,70	12,50
0,0541	1,01	0,05	18,50	20,00
0,0573	1,08	0,12	17,45	8,33
0,0605	1,00	0,04	16,50	25,00
0,0635	1,00	0,04	15,00	25,00
0,0762	1,02	0,06	13,10	16,67

Из графика видно, что $OK = 5$. Находим значение Δc ($A_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л,



$$\Delta c = \frac{1}{5,5 \cdot 10^{-4}} = 400$$

Рассчитанное таким образом значение Δc совпадает с его значением, полученным непосредственными спектрофотометрическими измерениями (рис. 2).

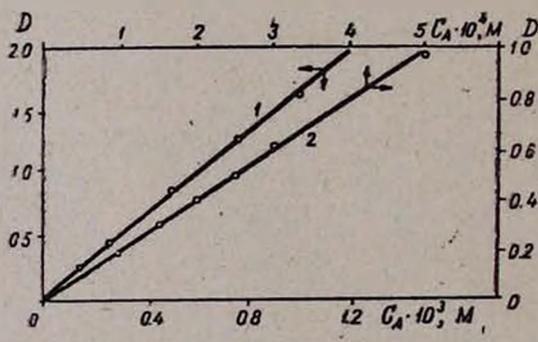


Рис. 1. Зависимость обратной величины разностной оптической плотности растворов А в присутствии и в отсутствие ПАВ от обратной величины концентрации ПАВ при $\lambda = 285$ н.м.

Рис. 2. Зависимость оптической плотности водно-этанольных растворов А в отсутствие и в присутствии добавок Е-30: 1 — $[E-30] = 0$; 2 — $[E-30] = 0,052$ моль/л при $\lambda = 285$ н.м.

Из значения тангенса угла наклона прямой $\text{tg } \varphi = 0,75$ находим константу связывания А мицеллами Е-30.

$$0,75 = \frac{1}{\Delta c \cdot K_A \cdot A_0}; \quad K_A = 6,67 \text{ л/моль}$$

Степень солюбилизации А мицеллами Е-30 определяли также на основании кинетических данных по влиянию ПАВ на скорость окисления А персульфатом калия.

На рис. 3 приведены кинетические кривые накопления окрашенного продукта изучаемой реакции в присутствии различных добавок Е-30.

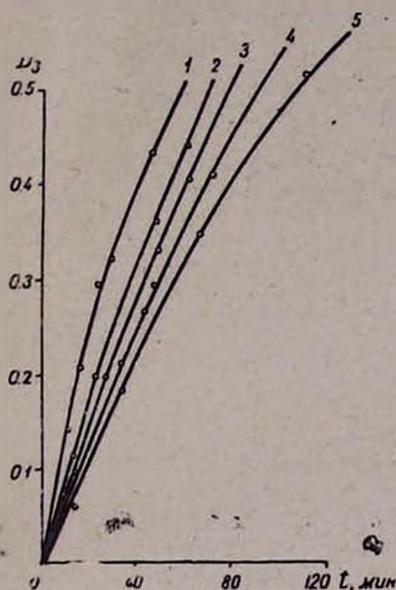


Рис. 3. Кинетические кривые оптической плотности реакционных смесей А с Р в присутствии различных концентраций Е-30. ($[A]=[P]=0,005$ моль/л, $t=25^{\circ}\text{C}$, $\lambda=400$ н.м.).

Таблица 3

$C_{\text{ПАВ}}$, моль/л	$\lg \varphi \cdot 10$	$K_{\text{экс}}$	$1/K_{\text{экс}}$
0	0,19	0,22 [2]	4,55
0,0157	0,16	0,18	5,40
0,0315	0,14	0,16	6,25
0,0473	0,12	0,14	7,15
0,0630	0,10	0,12	8,33
0,0764	0,09	0,10	10,00
0,0945	0,08	0,09	11,11

Проведением касательных к начальным участкам кинетических кривых, представленных на рис. 3, рассчитано во сколько раз начальная скорость реакции в присутствии данной добавки ПАВ уменьшается по сравнению с безмицеллярным водно-этанольным раствором.

На основании этих данных, а также известного [2] значения константы скорости накопления продукта реакции в водно-этанольных средах определены значения констант скоростей реакции при различных концентрациях ПАВ. Полученные данные сведены в табл. 3.

Поскольку с мицеллами ПАВ связывается только один реагент—А (анион будет отталкиваться от мицелл анионоактивного Е-30), то зависимость экспериментальной константы скорости реакции от концентрации ПАВ выразится уравнением [7]

$$\frac{1}{K_{\text{экс}}} = \frac{1}{K_{\text{в}}} + \frac{P_{\text{А}}}{K_{\text{в}}} C_{\text{в}}$$

где $K_{\text{экс}}$ — значение константы скорости реакции в присутствии ПАВ, полученное опытным путем; $K_{\text{в}}$ — аналогичная величина для безмицеллярных растворов (в нашем случае в водно-этанольной среде);

C — концентрация ПАВ в моль/л, v — его мольный объем; P_A — коэффициент распределения вещества между мицеллярной и гомогенной фазами ($P_A = \frac{[A]_{\text{м}}}{[A]_{\text{в}}}$).

Зависимость $1/K_{\text{экс}}$ от концентрации Е-30 представлена на рис. 4. Из тангенса угла наклона полученной прямой определяется значение $P_A \cdot \text{tg } \varphi = 65$.

$$P_A = \frac{\text{tg } \varphi \cdot K_s}{v} = \frac{65 \cdot 0,22}{0,4} = 35,8$$

Значение мольного объема Е-30 взято равным мольному объему додецилсульфоната натрия (0,4 моль/л) [7].

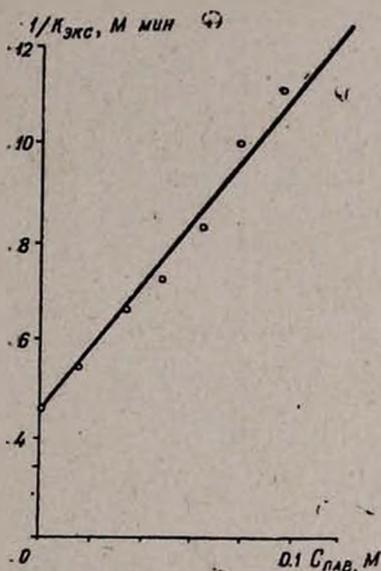


Рис. 4. Зависимость обратной величины эффективной константы скорости реакции от концентрации Е-30. ($[A] = [P] = 0,005$ моль/л, $t = 25^\circ\text{C}$): 1— $[E-30] = 0$; 2— $[E-30] = 0,5$; 3— $[E-30] = 1,0$; 4— $[E-30] = 1,5$; 5— $[E-30] = 2,0\%$.

Константа связывания А мицеллами Е-30 в водно-этанольном растворе будет равна:

$$K_A = (P_A - 1) v = 34,8 \cdot 0,4 = 13,9 \text{ л/моль}$$

Полученное на основании кинетических измерений значение K_A в два раза превосходит его значение, полученное спектрофотометрически.

Очевидно, это связано с последовательным механизмом изучаемой реакции: мицеллы Е-30 способны солюбилизовать не только исходный А, но также и первый продукт его окисления—ТФГ, который после бензидиновой перегруппировки подвергается дальнейшему окислению в тетрафенилбензидинвиолет [2]. Чтобы выявить роль мицелл Е-30 в дальнейших актах реакции, пытались колориметрически [8] определить степень солюбилизации ТФГ. Однако оказалось, что в процессе солюбилизации ТФГ подвергается дальнейшему окислению, что, естественно, мешает его колориметрическому определению в мицеллярных растворах Е-30.

**ԴՖԱ-ի եվ ՏՖՀ-ի ՏԵՂԱՅՆԱՑՄԱՆ ԵՎ ԱՍՏԻՃԱՆԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ
ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՊԵՆՏԱԴԵՑԻԼՍՈՒԼՖՈՆԱՏԻ ՄԻՑԵԼՈՒՄ**

Մ. Գ. ԴԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ և Վ. Ս. ԿԻՇՈՅԱՆ

Սպեկտրոֆոտոմետրիկ եղանակով ցույց է տրված, որ E-30-ի շուր-էթա-նոլային լուծույթում ԴՖԱ-ը տեղայնացվում է E-30-ի միցելների մակերեսի վրա, իսկ օքսիդացման առաջին պրոդուկտը՝ միցելների ածխաջրածնական միջավայրում: Որոշված է ԴՖԱ-ի և ՏՖՀ-ի տեղայնացման աստիճանը ՈՒՄ սպեկտրների միջոցով և E-30-ի ներկայությամբ ԴՖԱ-ի կալիումի պերսուլֆատով օքսիդացման ռեակցիայի արագության կինետիկ տվյալների հիման վրա:

**DETERMINATION OF DIPHENYLAMINE AND
TETRAPHENYLHYDRAZINE LOCALIZATION IN SODIUM
PENTADECYLSULPHONATE MICELLES**

M. G. GUEVORKIAN, N. M. BEYLERIAN and V. S. KISHOYAN

It was shown by the spectrophotometric method that diphenylamine (DPA) is localized on the surface of E-30 micelles, while its oxidation product tetraphenylhydrazine (TPH) enters into their hydrocarbon regions. The localisation degrees of DPA and TPH were determined both by UV spectra and kinetic methods.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Геворкян, Н. М. Бейлерян, А. П. Аштян, Арм. хим. ж., 31, 291 (1978).
2. М. Г. Геворкян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим., ж., 23, 978 (1970).
3. Л. Гаттерман, Г. Виланд, Практические работы по органической химии, Госхимиздат, М.—Л., 1948.
4. S. Riegelman, N. A. Allawala, M. K. Hrenoff, L. A. Stralt, J. Coll. Sci., 13, 208 (1958).
5. J. Nall, J. Am. Chem. Soc., 75, 193 (1953).
6. А. К. Яцимирский, А. П. Осипов, К. Мартинек, И. В. Березин, Колл. ж., 37, 526 (1975).
7. И. В. Березин, К. Мартинек, А. К. Яцимирский, Усп. хим., 42, 1729 (1973).
8. Практикум по коллоидной химии латексов и поверхностно-активных веществ, под ред. М. Р. Неймана, Изд. «Высшая школа», М., 1972.

ВЛИЯНИЕ ДИЭТИЛЭТАНОЛАМИНА И ЭТИЛДИЭТАНОЛАМИНА
 НА ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ КОНСТАНТЫ ПРИ
 ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В МАССЕ

Б. М. СОГОМОНЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН и С. А. ДАДАЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 5 I 1978

Определены время жизни полистирольных радикалов, константы скорости роста и обрыва полимерных цепей при иницировании процесса фоторазложением динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) в присутствии диэтилэтанолламина (ДЭЭола) и этилдиэтанолламина (ЭДЭола). Оказалось, что при полимеризации стирола ДЭЭола и ЭДЭола не участвуют в стадиях роста и обрыва цепей. Указанные аминоспирты не влияют на скорость разложения ДАК. В сочетании со стабильным иминоксильным радикалом они ускоряют процесс генерации радикалов.

Рис. 3, табл. 3, библиографический список 9.

В [1—5] сделано предположение о том, что аминоспирты, используемые в качестве компонента инициатора с перекисью бензоила, могут изменить реакционную способность поливинилацетатных, полиметилметакрилатных и полистирольных радикалов через их специфическую сольватацию. Имеются некоторые экспериментальные данные, подтверждающие это предположение [6].

В данной работе поставлена задача определения K_p и $K_{об}$ при полимеризации стирола в присутствии ДЭЭола и ЭДЭола. Если аминоспирты сольватируют макрорадикалы, изменяя их реакционную способность, следует ожидать изменения численных значений K_p и $K_{об}$.

Экспериментальная часть

Методом вращающегося сектора определялась продолжительность жизни полистирольных радикалов (τ). Затем по уравнению

$$\tau = \frac{K_p}{K_{об}} \cdot \frac{[M]}{W_{пм}} \quad (1)$$

($W_{пм}$ — скорость полимеризации в стационарном периоде при непрерывном освещении системы) рассчитывалась величина $K_p/K_{об}$, и сопоставлением ее с $K_p/\sqrt{K_{об}}$, найденной независимым путем, определялись K_p и $K_{об}$. Скорость полимеризации определялась dilatометрически. Полимеризация иницировалась ДАК. Последний разлагался под действием УФ излучения с $\lambda = 365$ нм.

Прежде всего проверена применимость метода к исследуемой системе, т. е. определен порядок реакции по интенсивности света. Он оказался близким к 0,5.

Таблица 1

[ДАК] = 0,05 моль/л, $t = 40^\circ$				
Диэтилэтанол-амин	ЭДЭоЛА			
[A], моль/л	0,005	0,06	0,6	0,005
τ , сек	0,11	0,09	0,11	0,14
$\frac{K_p}{K_{об}} \cdot 10^3$	0,19	0,16	0,21	0,17
$\frac{K_p}{\sqrt{K_{об}}} \cdot (\text{л/моль} \cdot \text{сек})^{1/2}$	0,013	—	0,012	0,013

Из табл. 1 следует, что ни ДЭЭоЛА, ни ЭДЭоЛА не влияют на кинетические параметры реакции.

Результаты исследования зависимости $W_{ин}$ и $W_{пм}$ от концентрации аминоспирта и ДАК приведены в табл. 2 и на рис. 1—3.

Таблица 2

[ДАК] = 0,05 моль/л, $t = 55^\circ$						
$W_{ин} \cdot 10^4$, моль/л·мин	18,4	19,7	22,90	28,30	29,8	29,2
[ДЭЭоЛА], моль/л	0	0,005	0,01	0,05	0,3	0,6
[ДЭЭоЛА] ^{1/2} , (моль/л) ^{1/2}	0	0,0707	0,10	—	—	—
[ДЭЭоЛА] ² · 10 ⁴ , (моль/л) ²	0	0,25	1,00	—	—	—
$W_{пм} \cdot 10^3$, моль/л·сек	10,3	11,1	9,90	11,40	9,8	9,9

Из рис. 1 и 2 следует, что порядок скорости иницирования по ДАК первый, а по аминоспирту переменный. В области [ДЭЭоЛА] < 0,01 моль/л скорость иницирования линейно зависит от квадрата концентрации амина (рис. 3), затем становится постоянной.

Уравнение скорости иницирования при [ДЭЭоЛА] < 0,01 моль/л, [ДАК] = 0,05 моль/л и $t = 55^\circ$ имеет вид:

$$W_{ин} = W_{ин(A=0)} + K_{ин} [\text{ДАК}] [\text{ДЭЭоЛА}]^2, \quad (2)$$

Температурная зависимость $K_{ин}$ выражается уравнениями

$$K_{ин} = 1,2 \cdot 10^{30} \exp(-30200/RT) \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{мин} \quad [A] < 0,01 \text{ моль/л} \quad (3)$$

$$K_{ин} = 1,1 \cdot 10^{17} \exp(-31100/RT) \text{ мин}^{-1} \quad [A] > 0,1 \text{ моль/л} \quad (4)$$

Из уравнений (3) и (4) очевидно, что изменение концентрации ДЭЭоЛА практически не отражается на энергии активации иницирования. Что касается эффективной скорости полимеризации, то она практически не зависит от наличия аминоспирта в системе. То же самое замечено в [7].

В присутствии ЭДЭоЛА качественная картина совершенно аналогична.

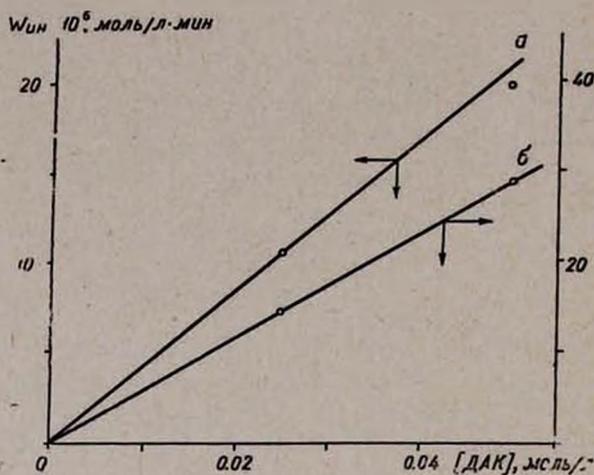


Рис. 1. Зависимость скорости инициирования от концентрации ДАК при разных концентрациях ДЭЭоЛА: а — $[A] = 0,005$ моль/л, б — $[A] = 0,6$ моль/л, $t = 55^\circ$.

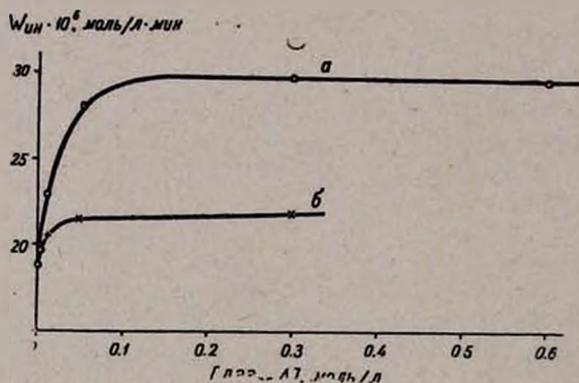


Рис. 2. Зависимость скорости инициирования от концентрации аминоспиртов. $[ДАК] = 0,05$ моль/л, $t = 55^\circ$. а — ДЭЭоЛА, б — ЭДЭоЛА.

Увеличение $W_{ин}$ с ростом концентрации амина и неизменность при этом $W_{пл}$ можно было бы объяснить тем, что с ростом $W_{ин}$ одновременно происходит уменьшение $K_p/\sqrt{K_{об}}$. Однако из табл. 1 этого не следует.

Увеличение $W_{ин}$ нельзя приписать только аминоспирту, т. к. известно, что целый ряд аминов, в том числе ДЭЭоЛА, не влияют на скорость разложения ДАК [7].

[ДАК] = 0,05, [А] = 0,005 моль/л, $t = 40^\circ$

Амин	$\frac{K_p}{K_{00}} \cdot 10^4$	$K_p / \sqrt{K_{00}},$ ($M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$) ^{1/2}	$K_p,$ $M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$K_{00} \cdot 10^7,$ $M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$W_{\text{ин}} \cdot 10^8,$ M/сек	$W_{\text{ин}} \cdot 10^8,$ M/сек	$E_p - \frac{1}{2}E_{00},$ ккал/моль
—	1,4	0,011; 0,014 [8]	82 [9]	5,7 [9]	—	—	6,5; 5,7 [7]
ДЭЭола	1,9	0,013	91	5,0	2,19	3,81	6,8
ЭДЭола	1,7	0,013	99	5,8	2,11	3,68	6,4

Поскольку величина $E_p - \frac{1}{2}E_{00}$ в присутствии аминоспиртов не изменяется (табл. 3), остается еще раз заключить, что последние не участвуют в росте и обрыве цепей и ускоряют иницирование совместно с иминоксильным радикалом.

ՋԱՆԳՎԱԾՈՒՄ ՍՏԻՐՈՒԻ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ՏԱՐՐԱԿԱՆ ՓՈԽԵՐԻ
ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ ԴԻԷԹԻԼԷԹԱՆՈԼԱՄԻՆԻ
ԵՆԻ ԷԹԻԼԴԻԷԹԱՆՈԼԱՄԻՆԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ

Բ. Մ. ՍՈԳՈՄՈՆՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ և Ս. Ա. ԴԱԴԱՅԱՆ

Որոշված են պոլիստիրոլային ռադիկալների կյանքի միջին տևողությունը, պոլիմերային շղթաների զարգացման և հատման արագության հաստատունները, երբ պրոցեսը հարուցվում է ազոդոկարագաթթվի դինիտրիլի ֆոտոքայքայումով դիէթիլէթանոլամինի և էթիլդիէթանոլամինի ներկայությամբ: Պարզվել է, որ նշված ամինոսպիրտները չեն մասնակցում շղթաների զարգացման և հատման փուլերում, սակայն իմինոքսիլային կայուն ազատ ռադիկալների հետ համատեղ նրանք մեծացնում են հարուցման արագությունը:

THE INFLUENCE OF DIETHYLETHANOLAMINE AND
ETHYLDIETHANOLAMINE ON THE ELEMENTARY RATE
CONSTANTS OF STYRENE BULK POLYMERIZATION

B. M. SOGHOMONIAN, N. M. BEYLERIAN and S. A. DADAYAN

The mean life time of polystyrene radicals, and the propagation and termination rate constants have been determined. The process was initiated by photodecomposition of azo-bis-isobutyronitrile (I) in the presence of diethylethanolamine and ethyldiethanolamine. It has been established that the latter do not participate in the chain propagation and termination steps.

The above-mentioned aminoalcohols have no influence on the rate of decomposition of I, but accelerate the chain initiation reaction in the presence of the stable free iminoxyl radicals.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 25, 568 (1972).
2. Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, Арм. хим. ж., 27, 1011 (1974).
3. С. Л. Мхитарян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 27, 537 (1974).
4. Н. М. Бейлерян, Ж. А. Погосян, Арм. хим. ж., 28, 83 (1975).
5. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, А. Г. Тумагян, Арм. хим. ж., 28, 451 (1975).
6. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 31, 567 (1978).
7. Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, А. К. Авакян, Уч. зап. ЕГУ, 3, 72 (1970).
8. Х. С. Багдасарян, Теория радикальной полимеризации, Изд. «Наука», М., 1966, стр. 114.
9. Г. П. Гладышев, Полимеризация винильных мономеров, Алма-Ата, 1964, стр. 115.

УДК 66.047.355.048.37+66.015.23.001.57+66.0965

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КОНТАКТА ФАЗ В ПЕННОМ СЛОЕ ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

С. Н. ЕНГИБАРЯН, И. П. МУХЛЕНОВ и Э. Я. ТАРАТ

Институт общей и неорганической химии
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 V 1977

С целью изучения внутренней структуры пенного слоя поверхность контакта фаз определена одновременно химическим и физическим методами.

Рис. 1, библиографических ссылок 16.

Известно [1], что химический метод для сложных гидродинамических систем позволяет определить интегральное значение поверхности контакта фаз (ПКФ) независимо от структуры. Эбен и Пигфорд [2], определяя ПКФ в пенном слое [3] химическим методом и расчетным путем, пришли к предположению о наличии в нем застойных зон (пассивной ПКФ). Исследования [4] показали существование в пенном слое двух отличных друг от друга видов газонаполнений и соответствующим им ПКФ-агрегатной (активной) и ячейковой (пассивной).

Целью настоящей работы явилось выяснение физической сущности значений ПКФ, определяемых химическим методом, а также роли «агрегатной» и «ячейковой» ПКФ в процессах переноса. В этой связи определение ПКФ в пенном слое при помощи кино- и фотосъемок проведено также на системе «смесь CO_2 (3% об.) с воздухом $\sim 1,8$ и раствора NaOH », дающей возможность определить одновременно по данным массопереноса и ПКФ химическим методом [5].

В основу химического метода определения ПКФ положено известное [6, 7] из теории хемосорбции положение о том, что при соблюдении неравенства

$$5 \leq \frac{\sqrt{k_2 C_B D_A}}{\beta_x} \leq \left(\frac{C_B}{b \cdot C_{A_1}} \right) \quad (1)$$

(где k_2 —константа скорости реакции второго порядка, $\text{м}^3/\text{кмоль}\cdot\text{сек}$; C_B —средняя концентрация активной части поглотителя, $\text{кмоль}/\text{м}^3$. D_A —коэффициент диффузии поглощаемого компонента в жидкой фазе, $\text{м}^2/\text{сек}$; β_x —коэффициент массоотдачи в жидкой фазе при физической абсорбции, отнесенный к единице ПКФ, $\text{м}/\text{сек}$; C_{A_1} —концентрация поглощаемого компонента на границе раздела фаз, $\text{кмоль}/\text{м}^3$; b —стехио-

метрический коэффициент реакции) коэффициент массоотдачи в жидкой фазе при хемосорбции становится независимым от гидродинамики жидкостного потока. При этом он определяется химическими и физическими свойствами системы и может быть рассчитан по уравнению

$$\beta_{ж}^* = \sqrt{k_2 C_B D_A}, \text{ м/сек} \quad (2)$$

При известном значении $\beta_{ж}^*$ ПКФ определяли из уравнения двух- пленочной теории массопередачи. Полученные значения ПКФ в зависимости от гидродинамических факторов и физических свойств жидкости приведены в работе [5].

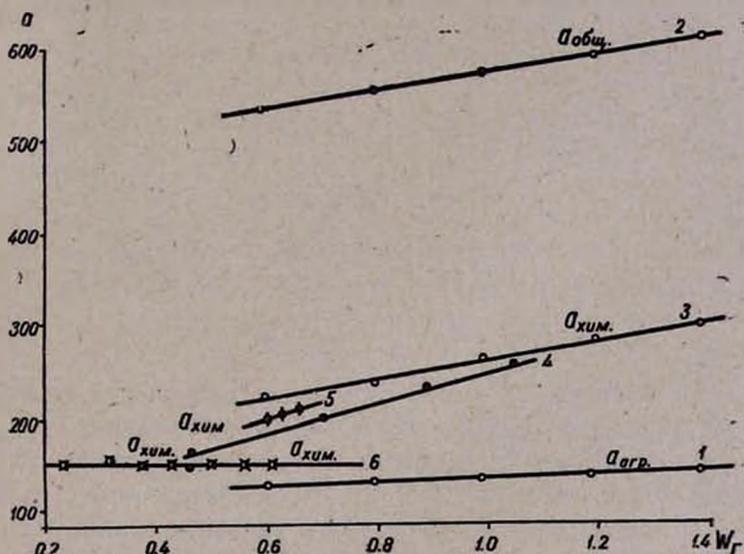


Рис. Зависимость удельной общей $a_{общ}$, агрегатной $a_{агр}$ ПКФ, полученных при помощи кино- и фотосъемок и удельной ПКФ $a_{хим}$, полученной химическим методом, от скорости газа $W_{Г}$ в полном сечении аппарата. Система: смесь CO_2 (3% об.) с воздухом $\sim 1,8$ н раствор $NaOH^n$, $W_{Г} = 0,2-1,5$ м/сек; высота порога $h_{п} = 100$ мм; плотность орошения $L = 2,14$ м³/м²·час. о — наши данные (1, 2 — кино- и фотосъемка, 3 — химический метод); 4 — по данным [2]; 5 — по данным [9]; 6 — по данным [8].

На рисунке показаны зависимости величин—удельной ПКФ $a_{хим}$, м²/м³, полученные химическим методом на основе двухпленочной теории массопередачи, удельной агрегатной ПКФ $a_{агр}$, м²/м³ и удельной общей ПКФ, $a_{общ}$, м²/м³, полученные при помощи кино- и фотосъемок, от скорости газа в полном сечении аппарата $W_{Г}$. На том же рисунке приведены и известные из [2, 8, 9] зависимости $a_{хим}$ от $W_{Г}$, полученные для такой же хемосорбционной системы на основе пенетрационной и других моделей массопередачи.

Сравнение значений $a_{хим}$, $a_{агр}$ и $a_{общ}$ показывает, что химический метод дает фиктивное значение ПКФ. Назовем ее «приведен-

ной активной» ПКФ. По нашим данным, можно установить следующую приближенную связь:

$$4a_{\text{agr}} \approx 2a_{\text{хим}} \approx a_{\text{общ}} \quad (3)$$

откуда

$$\frac{a_{\text{хим}}}{a_{\text{общ}}} \cdot 100 \approx 50\%; \quad \frac{a_{\text{agr}}}{a_{\text{общ}}} \cdot 100 \approx 25\%$$

Так как единица агрегатной ПКФ эквивалентна по меньшей мере единице «приведенной активной» ПКФ (с точки зрения массопереноса на них), то разность между $a_{\text{хим}}$ и a_{agr} будет эквивалентна ячейковой ПКФ $a_{\text{яч}}$, находящейся в единице объема пены [5]. Тогда

$$(a_{\text{хим}} - a_{\text{agr}})_{\text{вкт}} \sim (a_{\text{общ}} - a_{\text{agr}}) \quad (4)$$

т. к.

$$a_{\text{общ}} = a_{\text{agr}} + a_{\text{яч}},$$

то

$$(a_{\text{хим}} - a_{\text{agr}})_{\text{вкт}} \sim a_{\text{яч}} \quad (5)$$

Например, по нашим данным, при $W_r = 0,6$ м/сек, $h_{\text{п}} = 100$ мм и плотности орошения $L = 2,14$ м³/м²·час для (5) получаем

$$(96 \text{ м}^2/\text{м}^2)_{\text{вкт}} \sim (500 \text{ м}^2/\text{м}^2)_{\text{яч}} \quad (6)$$

Причиной такого большого расхождения значений между $a_{\text{хим}}$ и $a_{\text{общ}}$ является низкая интенсивность массопереноса через ячейковую ПКФ из-за пассивного газообмена. Такое расхождение обнаружено также другим способом [2], где $a_{\text{хим}}$ определена опытным путем, а $a_{\text{общ}}$ — расчетом на основании среднего значения диаметра пузырька $d_{\text{п}} = 11,6$ мм, взятого из [10]. Сравнение значений $a_{\text{хим}}$ и $a_{\text{общ}}$ показало, что расхождение между ними составляет до 40% от $a_{\text{общ}}$. На основании этого было сделано заключение, что разность $a_{\text{общ}} - a_{\text{хим}}$ представляет собой пассивную ПКФ, образуемую на сетчатой решетке. Если учесть, что величина $d_{\text{п}}$, приведенная в других работах [11, 12], намного меньше, расхождение между $a_{\text{общ}}$ и $a_{\text{хим}}$ значительно превысит 40% от $a_{\text{общ}}$.

Сравнение значений $a_{\text{хим}}$, приведенных на рисунке, показывает, что полученные на основе пенетрационной и других близких к ней моделей массопередачи значения $a_{\text{хим}}$ намного ниже наших, определенных на основе двухпленочной модели, и приближаются к значениям агрегатной (активной) ПКФ a_{agr} , найденным при помощи киносъемки. Если учесть, что высота исходного слоя жидкости h_0 в наших экспериментах была намного больше, чем в указанных выше работах, а также факт, что с уменьшением h_0 (в исследованном нами диапазоне значений h_0) a_{agr} растет, то это приближение будет более наглядным.

Аналогичные расхождения между значениями a_{agr} , $a_{\text{общ}}$ и $a_{\text{хим}}$ имеют место также при изменении h_0 и L [5].

На основании значений $a_{хим}$, приведенных на рисунке при $W_r = 0,6$ м/сек и $h_p = 100$ мм, приняв $\bar{a}_{хим} = 170$ м²/м², получим долю переноса через ячейковую ПКФ.

$$\frac{\bar{a}_{хим} - a_{гр}}{a_{хим}} \cdot 100 \approx 25\% \quad (7)$$

Исходя из этого, при допущении полного поглощения CO_2 из его 3% смеси с воздухом в ячейках пены, рассчитанное значение газообмена ячейкового газонаполнения с основным потоком газа составляет 4,0% от общего расхода газа.

Следует отметить, что уравнение (2) выведено теоретически [13] для случаев стационарного и нестационарного молекулярного переноса через неподвижную пленку жидкости. Для подвижной, флуктуирующей ПКФ, образуемой, например, в пенных аппаратах, теоретический вывод (2) требует проверки. Так, полученный нами [5] широкий предел изменения периода обновления θ («возраста») случайного элемента межповерхностной жидкости $\theta_i = 0,001 - 1,0$ сек дает основание предположить возможность частичного протекания хемосорбции в объеме жидкой фазы вследствие флуктуации агрегатной ПКФ. Следовательно, химический метод определения ПКФ дает завышенные значения. В пользу последнего вывода говорит также то обстоятельство, что реакция поглощения CO_2 растворами $NaOH$ является сравнительно медленно протекающим процессом [6]. Следовательно, расчет $\beta'_ж$ по уравнению (2) в случае хемосорбции на флуктуирующей ПКФ в указанных выше условиях даст заниженные значения по сравнению с истинными.

Проверка справедливости теоретического вывода (2) проведена также в колонке с шаровой насадкой [14], в пенном аппарате с «пропальной» сетчатой решеткой [1]. В первом случае расхождение между теоретическим и экспериментальными значениями реакционного фактора составляло до 25%. Удовлетворительная сходимость между расчетными и экспериментальными значениями $\beta'_ж$ в обоих случаях обусловлена некорректными допущениями [5]. Так, например, в первом случае не совсем обосновано допущение о постоянстве ПКФ при принятых заметных изменениях концентрации $NaOH$ и газа. С другой стороны, эксперименты проведены при пленочном режиме, причем при постоянной W_r и L . Следовательно, полученные результаты нельзя распространять на пенные и насадочные аппараты ввиду коренного отличия структуры, характера и масштаба флуктуации активной ПКФ. Во втором случае также необоснованно выглядит допущение о постоянстве ПКФ при изменении C_B . Авторами при расчете $(\beta'_ж a)_{экс}$ не учтено также сопротивление газовой фазы, причем эксперименты проведены только при постоянных W_r и L . Следовательно, и во втором случае правомерность теоретического вывода (2) для пенного аппарата нельзя считать доказанной. Удовлетворительная сходимость в обоих случаях, по всей вероятности, обусловлена тем, что изменение C_B сопровождается измене-

нием как ПКФ, так и скорости ее флуктуации. Уменьшение ПКФ при росте C_b обычно сопровождается увеличением скорости ее флуктуации. Другими словами, изменение значения ПКФ компенсируется скоростью ее флуктуации. По-видимому, именно поэтому полученные авторами [15] значения ПКФ оказались выше, чем общая ПКФ, определенная методом статистической обработки фотографий (т. е. даже без учета неоднородности слоя).

Хоблер [7], рассматривая вывод (2) о независимости коэффициента массоотдачи в жидкой фазе от гидродинамики последней в условиях, определяемых неравенством (1), отмечает, что «исследования скрубберных процессов, проведенные Ван Кревеленом и Гофтийцером [16], не обнаруживают этой независимости даже при очень высоких значениях критерия Хатта (до 250)». Такие высокие значения критерия Хатта (реакционного фактора) соответствуют реакциям, протекающим с очень высокой скоростью.

Интересный факт по определению ПКФ отмечают Данквертс и др. [17]. Измерением скорости абсорбции CO_2 в щелочных растворах в аппаратах с известными значениями ПКФ и времени контакта (вращающийся барабан, пленочный аппарат) и в насадочном аппарате они установили значение межфазной поверхности и времени контакта. Полученные значения отмеченных параметров оказались намного выше обычно принятых, причем ПКФ в ~ 3 раза. К сожалению, они не дали объяснения этому факту. На наш взгляд, причиной этих расхождений, как было показано ранее, является большая разница между значениями коэффициентов массоотдачи в жидкой фазе при хемосорбции в пленочном и насадочном (или пенном) аппаратах вследствие коренного отличия поведения жидкости (в частности ПКФ) в них.

Анализ литературных данных показывает, что теоретический вывод (2) о независимости коэффициента массоотдачи в жидкой фазе от гидродинамики последней в аппаратах с флуктурирующей ПКФ (пенный, насадочный) в случаях, когда основное сопротивление хемосорбции сосредоточено в жидкой фазе, предсказывает более низкие значения β'_j по сравнению с истинными. Следовательно, единица агрегатной ПКФ с точки зрения массопереноса на ней эквивалентна большей, чем единица, «приведенной активной» ПКФ, определенной химическим методом. Вследствие этого разность между $a_{\text{хим}}$ и $a_{\text{агр}}$ уменьшается. Отсюда следует, что доля переноса, протекающего на ячейковой ПКФ, будет намного меньше 25%, а доля газообмена ячейкового газонаполнения с основным потоком газа составит менее 4,0% от общего расхода газа. Таким образом, становится еще более очевидной решающая роль агрегатной ПКФ и ее поведения в диффузионных процессах обмена в пенном слое.

ՓՐՓՐԱՇԵՐՏՈՒՄ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՃԱՆԱՊԱՐՉՈՎ ՖԱԶԵՐԻ
ԿՈՆՏԱԿՏԻ ՄԱԿԵՐԵՍԻ ՈՐՈՇՈՒՄ

Ս. Ն. ԵՆԻԲԱՐՅԱՆ, Ի. Պ. ՄՈՒԽԼԵՆՈՎ Ե Է. ՅԱ. ՏԱՐԱՏ

Փրփրաշերտում ֆազերի կոնտակտի (ՖԿ) մակերեսի որոշման քիմիական մեթոդը (a_{chem} — ՖԿ արելված ակտիվ մակերես) տալիս է նրա ֆիկտիվ՝ ինտեգրալային, նշանակությունը:

a_{chem} մոտավորապես երկու անգամ մեծ է ՖԿ ագրեգատային մակերեսից a_{agg} (անհամասեռության մակերես) և նույնքան անգամ էլ փոքր է ՖԿ ընդհանուր մակերեսից a_{tot} , որոք որոշվել են նույն պայմաններում և ֆոտո նկարահանման օգնությամբ:

Ցույց է տրված, որ ագրեգատային մակերեսը իրենից ներկայացնում է ՖԿ ընդհանուր մակերեսի ակտիվ մասը:

ON THE PROBLEM OF PHASE CONTACT SURFACE
DETERMINATION IN FOAMED LAYERS BY A CHEMICAL METHOD

S. N. ENGBARIAN, I. P. MUKHLENOV and E. Ya. TARAT

The chemical method of phase contact surface (PCS) determination in foam layers gave a fictitious, i. e. integral meaning of a_{chem} , which was found to be two times higher than the aggregate PCS (a_{agg}) and two times lower than the total PCS (a_{tot}) determined by film and photo survey under the same conditions.

It was shown that the aggregate PCS represents the active component of the total PCS as a result of a passive gas exchange between gas cell filling and gas stream through foaming layers.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. И. Родионов, А. А. Винтер, Теор. осн. хим. технол., 1, 481 (1967); А. И. Родионов, А. А. Винтер, У. Шибданбеков, Теор. осн. хим. технол., 1, 124 (1967).
2. С. D. Eben, R. L. Pigford, Chem. Engng. Sci., 20, 803 (1965).
3. М. Е. Позин, И. П. Мухленов, Е. С. Тумаркина, Э. Я. Тарат, Пенный способ обработки газов и жидкостей, Госхимиздат, Л., 1955.
4. С. Н. Енгибарян, И. П. Мухленов, Э. Я. Тарат, А. Т. Бартов, ЖПХ, 43, 1178 (1970).
5. И. П. Мухленов, Э. Я. Тарат, С. Н. Енгибарян, А. Т. Бартов, ЖПХ, 48, 1010 (1975); Изв. ВУЗ-ов «Химия и химическая технология», 19, 134 (1976).
6. В. М. Рамм, Абсорбция газов, Изд. «Химия», М., 1966.
7. Т. Хоблер, Массопередача и абсорбция, Изд. «Химия» Л., 1964.
8. К. Е. Porter, М. В. King, Е. С. Varshney, Trans. Instn. Chem. Engrs., 44, 274 (1966).
9. W. Pasluk-Bronikowska, Chem. Engng. Sci., 24, 1139 (1969).
10. F. H. Garner, К. Е. Porter, Int. Sympos. Distillation, Inst. Chem. Engrs., London 1960, p. 43.

11. А. И. Родионов, А. М. Кашников, В. М. Радиковский, Тр. МХТИ, 47, 5 (1965); Хим. пром., 1964, 737; ЖПХ, 38, 143 (1965).
12. А. И. Родионов, А. М. Кашников, ЖПХ, 38, 1062 (1965); Сб. процессы химической технологии, вып. I, 244 (1965).
13. K. E. Porter, Trans. Instn. Chem. Engrs., 41, 320 (1963).
14. F. Yoshida, Y. Mlura, A. I. Ch. E. Journal, 9, 331 (1963).
15. А. И. Родионов, А. А. Виктор, Изв. ВУЗ-ов «Химия и химическая технология», 9, 970 (1966); 10, 102 (1967).
16. D. W. Van Krevelen, P. J. Hofljer, Chem. Engng. Progr., 44, 529 (1948).
17. P. D. Danckwerts, A. M. Kennedy, D. Roberts, Chem. Engng. Sci., 18, 63 (1963)

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИХЛОРОПРЕНА И ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

С. Т. БАРСАМЯН и Э. Х. МУРАДЯН

Научно-производственное объединение «Наприт»

Поступило 20 IX 1977

Структура полимерной композиции на основе полихлоропрена (ПХП) и поливинилхлорида (ПВХ) в термо- и химически вулканизованных вариантах, изученная методом ДТА и микроскопией, показала образование третьей диффузной фазы, за которую, по-видимому, ответственны низкомолекулярные фракции эластомера. Произведена энергетическая оценка межмолекулярного взаимодействия при одноосном растяжении в композициях с учетом интенсивности распада и количества рассматриваемых межмолекулярных связей. При этом значительное влияние оказывает сшивка эластомера, особенно при его высоких концентрациях.

Рис. 4, табл. 2, библиографические ссылки 13.

Большинство композиций на основе двух и более полимерных компонентов представляют собой двухфазные системы, где в твердой и пластичной матрице диспергированы мягкие и эластичные частицы каучука, оказывающие более длительное пластифицирующее действие, или же при усиливающем варианте в мягкой и эластичной матрице диспергированы частицы термомпласта. Однофазность таких систем достигается при определенных условиях совмещения, в которых решающую роль играют как природа макромолекул двух полимеров, так и температурные режимы переработки. Здесь в основном необходима близость значений дипольных моментов мономеров, плотностей энергий когезии и геометрических факторов, что в совокупности определяет параметр растворимости. Эти данные для изученных нами полимеров (полихлоропрена и поливинилхлорида) приводятся в табл. 1, где для сравнения даны те же параметры для ряда других полимеров [1, 2]. Они для пары ПВХ—ПХП очень близки. Ближе всего к ПВХ СКН-40, что и приводит к термодинамической совместимости.

С целью изучения структурных особенностей композиций на основе ПХП и ПВХ горячевальцевым способом изготовлены смеси с содержанием свинцовых стабилизаторов для суспензионного ПВХ с константой Фикенчера 65 единиц и серных вулканизаторов для ПХП меркаптанового регулирования (средний $M_n = 250000$). Изготовлены аналогичные смеси без содержания вулканизаторов (вариант термовулканизата), а также композиции с низкомолекулярным ПХП (средний $M_n = 8000$). Вулканизация композиций проводилась формованием образцов при оптималь-

ной температуре 160° в течение 30 мин. Кривые дифференциально-термического анализа (ДТА) снимались на дериватографе системы Паулик-Эрдей в интервале $20-250^{\circ}$ при скорости нагрева $2,5 \text{ град/мин}$. Для электронной и микрофотографии использованы тонкие срезы образцов. Разрывная прочность образцов измерялась при термостатировании в интервале $20-90^{\circ}$ и скорости растяжения 100 мм/мин .

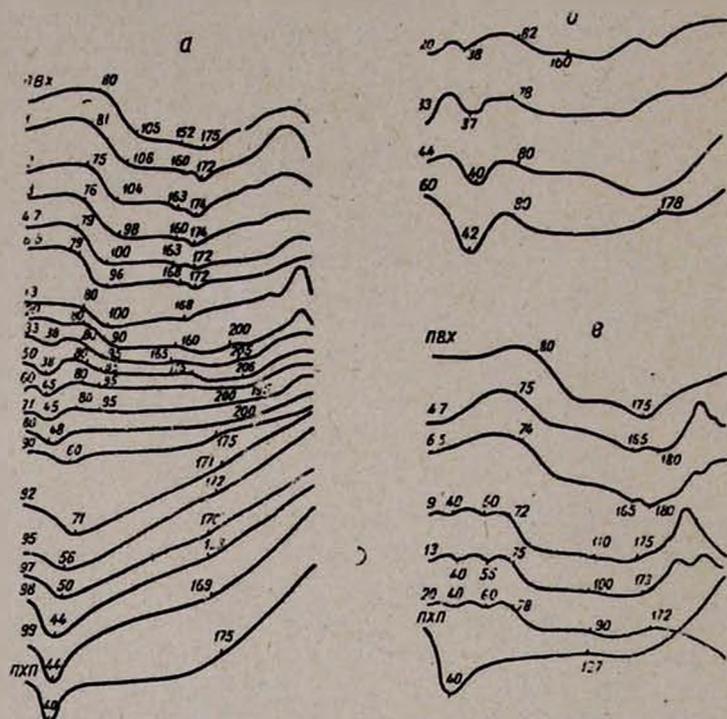


Рис. 1. Термограммы: а) термовулканизованные (M_v ПХП—250000); б) невулканизованные (M_v ПХП—250000); в) термовулканизованные (M_v ПХП—8000). Цифры на кривых слева — концентрации ПХП, %.

На термограммах композиций (рис. 1) наблюдается ряд эндо- и экзотермических тепловых эффектов, соответствующих определенным температурным превращениям, температурные интервалы которых согласуются с результатами ранее проведенных dilatометрических исследований этих же композиций [3]. На кривых для термовулканизованных композиций (рис. 1а) с концентрацией ПХП от 1 до 71% наблюдаются характерные области стеклования ПВХ с незначительным сдвигом в интервале $81-79^{\circ}$ и области плавления кристаллов ПВХ ($175-171^{\circ}$) [4] для концентраций ПХП от 1 до 6,5%. В области $160-168^{\circ}$ наблюдается новый незначительный пик плавления для композиций с концентрацией 1—6,5% ПХП. Следует отметить, что тот же минимум наблюдается и на кривых для композиций с концентрацией 4,7 и 6,5% низкомолекулярного ПХП (рис. 1в). По-видимому, это вызвано появлением надмолекулярных образований нового типа при малых concentra-

ниях хлоропренового каучука. При средних концентрациях ПХП (33—71%) на кривых ДТА (рис. 1а) появляется область плавления надмолекулярных образований хлоропренового каучука (пики при 38—45°), обнаруженная ранее рентгенографическим методом [6] и ИК спектроскопией [7]. В этой области теплота плавления указанных образований почти не изменяется (площади пиков одинаковые [5]) с увеличением концентраций ПХП, что объясняется увеличением концентраций сшивок, затрудняющих кристаллизацию. Отсутствие же этих сшивок в невулканизированных образцах (рис. 1б) приводит к увеличению теплоты плавления надмолекулярных образований ПХП с увеличением его концентраций (20—60%) примерно по закону геометрической прогрессии. Далее для термовулканизированных образцов с концентрацией ПХП 80% и выше на кривых ДТА (рис. 1а) исчезают области плавления ПХП и появляется новый эндотермический пик, по-видимому, связанный с образованием однофазной системы [4]. В пользу данного предположения свидетельствует факт смещения температуры плавления этой фазы в сторону высоких температур с увеличением концентрации ПВХ.

При исследовании влияния молекулярного веса ПХП на структуру было замечено (рис. 1в) смещение температуры стеклования ПВХ на 5—7° по сравнению с высокомолекулярным ПХП в композициях с концентрацией 4,7—20% ПХП (рис. 1а), что свидетельствует о лучшей пластификации ПВХ низкомолекулярным хлоропреновым каучуком. На этих кривых при концентрациях 9, 13 и 20% ПХП (рис. 1в), в отличие от композиций с такой же концентрацией высокомолекулярного ПХП, появляются области плавления кристаллов (пики при 40°) низкомолекулярного каучука, что объясняется его большей способностью к кристаллизации [7]. На них, кроме превращений, характерных для ПВХ и низкомолекулярного ПХП, появляется область эндотермического эффекта плавления при 50—60°, отсутствующая у исходных полимеров и свидетельствующая о появлении новой, третьей фазы [4]. Температура плавления новой фазы с увеличением концентрации низкомолекулярного ПХП смещается в сторону высоких температур, по-видимому, из-за усовершенствования надмолекулярной структуры.

Вышеуказанные сдвиги температур плавления ПХП, стеклования ПВХ и расширения области плавления композиции подтверждаются dilatометрическими кривыми, изученными ранее [3]. Микрофотографический анализ подтверждает образование промежуточного, диффузного слоя (третьей фазы, наблюдаемой на кривых ДТА) на границе раздела двух фаз (ПВХ и ПХП) в образцах (рис. 2а, б). Это видно на рисунках в виде размытого перехода от темного фона (ПВХ) к светлому (ПХП).

Электроннография дает характерную картину композиций, в которых с увеличением содержания ПХП плотность кристаллов ПВХ (темные пятна) падает, однако при низких концентрациях их размеры не меняются (рис. 2в, г, д). При концентрации ПВХ 50% наблюдаются отдельные скопления кристаллов ПВХ в общей матрице каучука. Для наглядности

представлены микрофотографии для чистых гомополимеров (рис. 2е, ж), на которых хорошо видны кристаллы ПХП и ПВХ, соответственно.

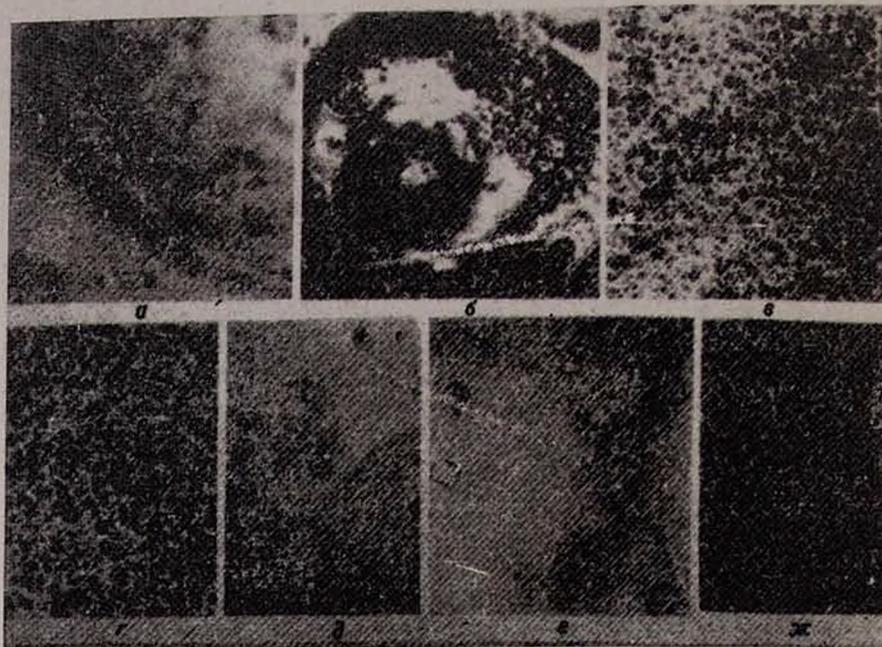


Рис. 2. Микрофотографии композиций с содержанием ПХП в смеси 20% (а), 30% (б). Увеличение в 440¹⁰. Электронная микрофотография ПХП (е), ПВХ (ж) и композиций на их основе с ПХП 10% (в), 20% (г), 50% (д).

Полученные результаты хорошо согласуются с литературными сведениями относительно двухфазных структур с промежуточным диффузным слоем, т. е. третьей фазой [4, 8]. Как результаты по низкомолекулярному ПХП, так и другие работы [9] по олигомерным пластификаторам наводят на мысль о несовместимости высокомолекулярных соединений в 99 случаях из 100. Безусловно, различие в гибкости цепей эластомера и жесткого полимера в первоначально «однофазной» системе за время, соизмеримое с временем релаксации компонентов, может привести к разделению фаз. Это не исключает получения гомогенно-пластифицированных, устойчивых в период эксплуатации систем. Известные же случаи частично-совместимых полимеров, по-видимому, нужно приписать к низкомолекулярным фракциям полимерных компонентов, механизмы которых вполне объяснимы при помощи закономерностей пластификации или растворения полимеров в низкомолекулярных жидкостях. Возможность химической сшивки в структуре эластомера придает композиционному пластикату ряд ценных свойств: высокую прочность и эластичность, минимальную текучесть, высокую эксплуатационную стабильность и др. Полученные результаты, изображенные на рис. 3а, б, показывают неэкспоненциальное уменьшение прочности термо- и хи-

мически вулканизованных (серный вулканизат) полимерных композиций на основе ПВХ и ПХП с увеличением времени испытания образцов и температуры, в отличие от полимеров непластифицированных, или пластифицированных низкомолекулярными пластификаторами, где спад носит экспоненциальный характер [12], связанный со значительным уменьшением межмолекулярного взаимодействия. В области температур выше 60° нагрев уже тем меньше сказывается на прочности, чем больше каучука в композиции и еще меньше при наличии вулканизирующих агентов. Здесь сказывается превалирование эффекта сшивок, которые в области $60\text{--}90^\circ$ не нарушаются. Густота этой сетки рассчитана по методу равновесного набухания композиций в бензоле [10, 11]. По кривым зависимости молекулярного веса условного сегмента между узлами сетки от температуры формования образцов композиций (рис. 4) видно, что химическая вулканизация вдвое увеличивает число сшивок по сравнению с термовулканизацией.

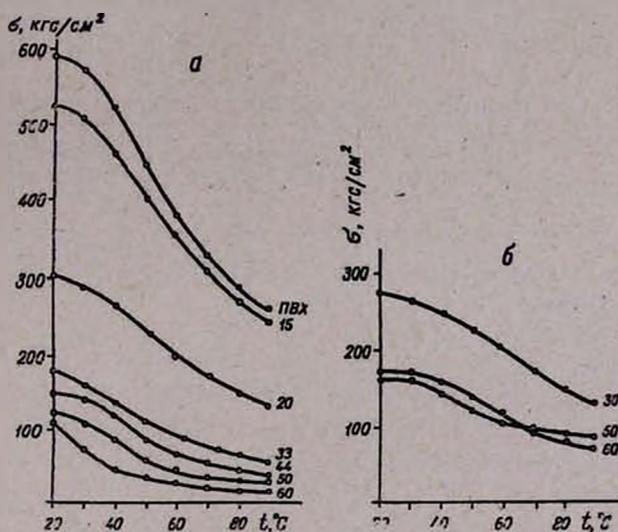


Рис. 3. Зависимость прочности композиций на основе ПВХ и ПХП от температуры при одноосном растяжении термовулканизованных (а) и химически вулканизованных (б) образцов.

Изменения межмолекулярных взаимодействий, вызванных нагревом, пластификацией или сшивкой в первом приближении [12] оценены уравнением типа уравнения Аррениуса

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{U/RT}$$

где σ — разрывная прочность, kg/cm^2 ; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; σ_0 — константа.

В рамках данной работы, не претендуя на более глубокий анализ значения U и считаясь с мнением авторов [13], мы полагаем, что вели-

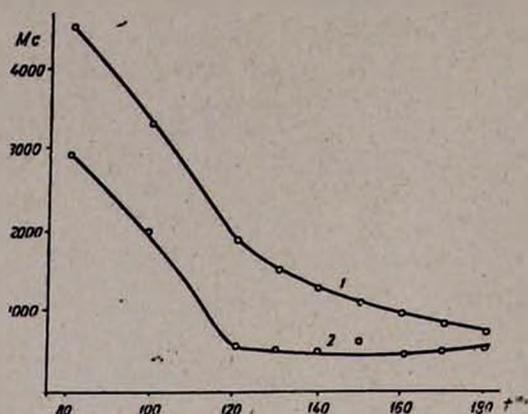


Рис. 4. Зависимость молекулярной массы условного сегмента между узлами сетки от температуры формования термовулканизованного (1) и химически вулканизованного (2) образцов композиций с содержанием 50% ПХП.

Таблица 1

Константы полимеров, характеризующие их совместимость

Наименование веществ	Дипольный момент [1], (Д)	Мольный объем, см ³ /мо.ль	Параметр растворимости [2], (кал/см ³) ^{0,5}
Хлористый этил	1,80—1,90	70,4	—
2-Метил-3-хлорпропен	1,85	—	—
Хлоропрен	—	92,3	—
ПВХ	—	—	9,6
ПХП	—	—	9,4
Полиметилметакрилат	—	—	9,3
Полиакрилонитрил	—	—	12,8
Полистирол	—	—	9,1
Бутадиен-стирольный каучук	—	—	8,4
Бутадиен-нитрильный каучук	—	—	9,6
Полиэтилен	—	—	8,1

чина U оценивает энергию межмолекулярных взаимодействий, учитывая при этом интенсивность распада и количество рассматриваемых межмолекулярных связей, участвующих в мольном объеме системы в процессе разрыва при растяжении образцов композиций. Естественно, энергия активации для рассматриваемых композиций будет зависеть от температуры и по кривым (рис. 3а, б) ее условно можно разделить на три области. Представляет интерес значение U в средней температурной области, где, как предполагалось, изменение прочности связано с характером изменения межмолекулярных взаимодействий. Из этих значений (табл. 2) для термовулканизованных систем следует, что ПХП в

количествах до 30—35% придает ПВХ пластифицирующий эффект. При более высоком содержании каучука в композициях превалирует вулканизующий эффект, поскольку энергия активации возрастает, стремясь к значению для ПХП—вулканизата [13]. Последний вывод подтверждается данными для химически вулканизованных композиций, значения энергий активации которых выше соответствующих значений для термовулканизованных систем.

Таблица 2
Значения константы U для композиций,
ккал/моль

Количество ПХП в в. ч. на 100 в. ч. ПВХ	Термовулканизованные	Химически вулканизованные
ПВХ	3,83	—
15	3,36	—
25	3,24	—
50	3,13	3,52
80	3,84	—
100	5,10	6,25
150	7,65	8,92
ПВХ*	—	13,0

* Скорость растяжения 10 мм/мин [13].

Таким образом, смесь жесткого полимера (ПВХ) с эластомером (ПХП) трехфазна, где за образование третьей диффузной фазы, по-видимому, ответственны низкомолекулярные фракции эластомера. На прочностные характеристики композиций значительное влияние оказывает сшивка эластомера, особенно при его высоких концентрациях.

ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆՈՎ ԵՎ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՔԼՈՐԻԴՈՎ ԿՈՄՊՈԶԻՑԻԱՆԵՐԻ ՍՏՐՈՒԿՏՈՒՐԱՅԻՆ ԱՌԱՆՁՆԱԶԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ս. Բ. ԲԱՐՍԱՄՅԱՆ Ե Է. Խ. ՄՈՒՐԱԳՅԱՆ

Աշխատանքում ուսումնասիրված են պոլիքլորոպրենով (ՊՔՊ) և պոլիվինիլքլորիդով (ՊՎՔ) կոմպոզիցիաների շերմային և քիմիական վուլկանիզացված տարատեսակների ստրուկտուրային առանձնահատկությունները: Պարզվել է, որ ՊՎՔ-ի խառնուրդը ՊՔՊ-ի հետ եռաֆազ է, որտեղ երրորդ դիֆուզիոն ֆազի առաջացման պատճառը էլաստոմերի (ՊՔՊ) ցածրամոլեկուլային ֆրակցիան է: Ձգման պրոցեսի ակտիվացման էներգիայի միջոցով գնահատվել է կոմպոզիցիաներում միջմոլեկուլային փոխազդեցությունները: Արդյունքները հաստատվել են նշված կոմպոզիցիաների դիլատոմետրիկ, դիֆերենցիալ-թերմիկ, միկրոնկարահանման և ամրության հետազոտություններով:

STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF POLYCHLOROPRENE AND POLYVINYL CHLORIDE COMPOSITION

S. T. BARSAMIAN and E. Kh. MURADIAN

Structural characteristics of polychloroprene and polyvinyl chloride compositions in thermally and chemically cured varieties have been studied.

The mixture of the rigid PVC polymer a PCP elastomer was three-phased, where the low molecular fractions of the elastomer seem to be responsible for the formation of the third diffusion phase.

Intermolecular interactions in the compositions have been evaluated by means of the activation energy of the extension process taking into account the bond degradation intensity and its quantity. In this case the elastomer crosslinkage is of considerable importance particularly at high concentrations.

ЛИТЕРАТУРА

1. О. А. Осипов, В. И. Минкин, Справочник по дипольным моментам, Изд. «Высшая школа», 1965.
2. А. Г. Шварц, Б. Н. Динзбург, Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами, Изд. «Химия», М., 1972, стр. 217.
3. С. Т. Барсамян, К. Н. Бабалян, Пласт. массы, № 9, 64 (1974).
4. Ю. А. Оганесов, В. С. Осипчик, Х. Г. Миндиаров, В. Г. Раевский, С. С. Воюцкий, Высокомолекул. соед., 11А, 896 (1969).
5. Ю. Г. Оганесов, В. Н. Кулезнев, С. С. Воюцкий, Высокомолекул. соед. 12, 691 (1970).
6. Н. М. Кочарян, Ю. А. Рапаян, П. А. Безирганян, Высокомолекул. соед. 9А, 545 (1967).
7. К. А. Ордуханян, Р. В. Багдасарян, В. Д. Токоян, Арм. хим., 27, 171 (1974).
8. В. Н. Кулезнев, Состояние теории совместимости полимеров, в кн. «Многокомпонентные полимерные системы», под ред. Р. Ф. Голда, Изд. «Химия», М., 1974, стр. 10.
9. К. Тиниус, Пластификаторы, под ред. Е. Б. Тросгянской, Изд. «Химия», М.—Л., 1964, стр. 118.
10. К. С. Минскер, Г. Т. Федосеев, Деструкция и стабилизация поливинилхлорида, Изд. «Химия», М., 1972, стр. 141.
11. А. Г. Шварц, Каучук и резина, № 7, 31 (1957).
12. В. Е. Гуль, Структура и прочность полимеров, Изд. «Химия», М., 1971, стр. 214.
13. Б. А. Догадкин, Д. М. Сандомирский, Колл. ж., 13, 267 (1951).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 534.42 : 663.18

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ПЛАМЕННОЙ ФОТОМЕТРИИ ДЛЯ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ НАТРИЯ, КАЛИЯ И КАЛЬЦИЯ
В ФЕРМЕНТАЦИОННЫХ СРЕДАХ И РАСТВОРАХ
ИОНООБМЕННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ 1-АМИНОКИСЛОТ

А. Г. МУРАДЯН, В. В. МАНЕШИН, Л. Р. ДЖИЛАВЯН, С. М. ДЖАМГАРЯН,
А. Ф. ШОЛИН и М. Г. ОГАНЕСЯН

Чаренцаванский филиал ВНИИ Генетика

Поступило 26 XII 1978

Для определения катионов натрия, калия и кальция в ферментационных средах и растворах ионообменного выделения 1-аминокислот предложен экспресс-метод определения с использованием пламенной фотометрии.

Табл. 1, библиограф. ссылок 4.

В настоящее время в микробиологической промышленности выделение 1-аминокислот из ферментационных сред микробного синтеза проводится с использованием ионообменных процессов. Осуществление этих процессов требует детального исследования влияния сопутствующих веществ на поглощающую способность ионита. Особенно необходимо исследование степени поглощения ионитом катионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} концентрация которых существенно влияет на эффективность ведения процесса. Такое исследование позволяет выбрать оптимальные варианты выделения 1-аминокислот.

Ввиду большого количества проб аналитический контроль процесса выделения аминокислот с помощью обычных методов титриметрического анализа является трудновыполнимой задачей, требующей продолжительного времени (более 300 определений при проведении полного цикла ионного обмена на ионообменной колонне емкостью 25 м^3), в то время как наличие инструментальных методов определения значительно ускорило бы этот процесс.

Следует отметить, что широкоизвестное химическое определение натрия по методу Бланшетьера [1] с помощью уранилацетата сравнительно длительно в исполнении, для биологических растворов дает значительные расхождения в параллельных определениях. Определение калия методом осаждения гексакобальтнитритом натрия с последующим титрованием этилендиаминтетраацетатом [1] связано с пригото-

нием гексакобальтнитрита натрия, что крайне затруднительно, связано с выделением окислов азота в течение 2—3 час. При этом результаты трудно воспроизводимы. Трилометрическое определение кальция [1] в биологических пробах без предварительного сжигания дает значительные расхождения параллельных определений.

В медицинской практике определению содержания ионов натрия, калия и кальция в физиологических средах для озоленных проб осуществляется применением метода пламенной фотометрии [2—4]. Задача заключалась в установлении пригодности этого метода для определения содержания натрия, калия и кальция в ферментационных средах и растворах ионообменного выделения аминокислот.

Целью настоящей работы является применение метода пламенной фотометрии для решения названной технологической задачи.

Экспериментальная часть

В выполненной работе анализу подвергались культуральные жидкости различных ферментаций лизина и пролина, а также элюаты, полученные при ионообменном выделении вышеназванных аминокислот.

В таблице приведены результаты, полученные анализом проб пламенной фотометрии с предварительным озолением и без озоления. В качестве контроля те же пробы анализировались с использованием вышеописанных химических методов.

Для определения использовался пламенно-фотометрический анализатор жидкости (ПФМ), снабженный интерференционными светофильтрами: для натрия $\lambda_1 = 589 \pm 5$, для калия $\lambda_4 = 768 \pm 5$, для кальция $\lambda_2 = 662 \pm 5$ нм. В качестве рабочей горючей смеси применялась смесь пропан-бутана с воздухом.

Стандартные растворы для построения калибровочных кривых на соответствующие ионы готовились из реактивов квалификации «х.ч.» следующим образом: хлориды калия, натрия и карбонат кальция высушивали в сушильном шкафу при 130° до постоянного веса, а затем готовили растворы ионов с концентрацией 1000 мг/л раствора. При приготовлении стандартного раствора кальция навеску высушенного карбоната кальция растворяли в 5 мл азотной кислоты и разбавляли водой до требуемого объема. Соответствующим разбавлением стандартных растворов получали эталонные растворы, содержащие 20, 21, 5, 2, 1 мг/л раствора.

Калибровка производилась измерением показаний гальванометра.

При определении кальция для компенсации ошибок, вызываемых присутствием в определяемой жидкости катионов щелочных металлов, стандартные растворы готовились с прибавлением 0,2 мл буферного раствора (насыщенный раствор хлоридов калия, натрия, магния). Аналогичным приемом компенсировались ошибки эксперимента при определении натрия. Отдельными экспериментами было показано, что при-

сутствие ионов кальция и натрия в пределах концентраций 1—30 мг/л практически не мешает определению ионов калия.

Сущность измерений сводилась к сравнению показаний прибора, полученных на исследуемых растворах, с показаниями, полученными на эталонных растворах с заведомо известной концентрацией определяемого иона.

Таблица

Сравнительные данные анализа ионов натрия, калия и кальция в растворах микробиологического производства аминокислот

Наименование образца	Концентрация ионов Na ⁺ , K ⁺ , Ca ⁺² , определенная						Химическим анализом в озоленной пробе, г/л		
	методом пламенной фотометрии, г/л								
	натрий		калий		кальций		натрий, уранил-ацетатом	калий, гексакобальтотригидратом	кальций, трилонометрически
	озоленем	без озолення	озоленем	без озолення	озоленем	без озолення			
Культуральная жидкость 1-лизина (I)	2,10	2,10	8,20	8,20	1,50	1,50	2,12	8,20	1,49
Культуральная жидкость 1-лизина (II)	2,72	2,72	6,90	6,90	1,31	1,32	2,70	6,88	1,31
Культуральная жидкость 1-лизина (III)	3,50	3,50	7,88	7,80	1,20	1,20	3,50	7,85	1,20
Культуральная жидкость 1-лизина (IV)	3,13	3,15	6,30	6,30	1,09	1,10	3,15	6,25	1,09
Культуральная жидкость 1-пролина (I)	2,00	2,00	0,017	0,017	1,29	1,30	2,02	0,02	1,30
Культуральная жидкость 1-пролина (II)	1,90	1,90	0,018	0,018	1,19	1,18	1,92	0,02	1,20
Элюат 1-пролина	0,28	0,30	0,002	0,002	0,03	0,02	0,29	0,002	0,03
Элюат 1-лизина (I)	0,19	0,19	0,53	0,53	0,045	0,045	0,19	0,52	0,044
Элюат 1-лизина (II)	0,18	0,18	0,43	0,43	0,06	0,06	0,18	0,44	0,06

Как видно из таблицы, необходимая точность в определениях обеспечивается как в предварительно озоленных пробах, так и в пробах с обычным разведением. Это дает основание полагать, что разработанный метод вполне приемлем для определения содержания упомянутых катионов в ферментационных средах и растворах ионообменного выделения 1-аминокислот.

Применение указанного способа значительно ускоряет процесс производства анализов. На каждое определение, включая и подготовку проб, требуются считанные минуты.

ՔՐՈՑԱՑԻՆ ՖՈՏՈՄԵՏՐԻԱՅԻ ՄԵԹՈԴԻ ԿԻՐԱՌՈՒՄԸ ՖԵՐՄԵՆՏԱՑԻՈՆ
ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ԵՎ 1-ԱՄԻՆՈՔՐՈՒՆԵՐԻ ԻՌԵԱՓՈԽԱՆԱԿԱՅԻՆ
ԱՆՋԱՏՄԱՆ ԼՈՒՄՈՒՑՔՆԵՐՈՒՄ ՆԱՏՐԻՈՒՄ, ԿԱԼԻՈՒՄ
ԵՎ ԿԱԼՑԻՈՒՄ ԿԱՏԻՈՆՆԵՐԻ ՈՐՈՇՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

Հ. Գ. ՄՈՒՐԱԴՅԱՆ, Վ. Վ. ՄԱՆԵՇԻՆ, Լ. Ք. ԶԻԼԱՎՅԱՆ,
Ս. Մ. ԺԱՄՂԱՐՅԱՆ, Ա. Ֆ. ՇՈԼԻՆ և Մ. Գ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

*Տարբեր լուծույթների մեջ միկրոկենսաբանական ճանապարհով ամինո-
թթուների արտադրության տեխնոլոգիական պրոցեսում նատրիում, կալիում
և կալցիում իոնների պարունակությունը որոշելու համար առաջարկված է բո-
ցային ֆոտոմետրիայի մեթոդը:*

THE USE OF THE FLAME PHOTOMETRY IN THE
DETERMINATION OF Na^+ , K^+ AND Ca^{2+} CATIONS IN AN
ENZYMATIC ENVIRONMENT AND IN SOLUTIONS OF ION
EXCHANGE SEPARATION OF 1-AMINO ACIDS

H. G. MURADIAN, V. V. MANESHIN, L. P. JILAVIAN, S. M. ZHAMHARIAN,
A. F. SHOLIN and M. G. HOVHANNISSIAN

The constitution of sodium, potassium and calcium cations in different stages of technological processes of enzymatic production of amino acids has been determined by the method of flame photometry.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. П. Джорджеску, Е. Пэунеску, Биохимические методы диагноза и исследований, Бухарест, 1963, стр. 95.
2. J. Dvorak, Z. Rezak, Flame Photometry, London, 1974, 270.
3. Ф. Бурриель-Марти, Х. Ражирес-Мумьос, Фотометрия пламени, М., ИЛ, 1962.
4. П. С. Полуэктов, Методы анализа по фотометрии пламени, Изд. «Химия», М., 1967.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.51+547.91+547.461.4

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
 α -(*o*, *m*, *p*-АЛКОКСИФЕНИЛ)СУКЦИНИМИДОВ

Р. Т. ГРИГОРЯН, К. А. ТАТЕВОСЯН, С. А. АВЕТИСЯН и О. Л. МНДЖОЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
 АН Армянской ССР, Ереван

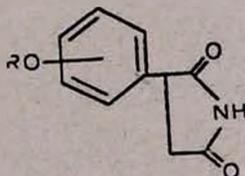
Поступило 6 VII 1978

Изучены масс-спектры (*o*, *m*, *p*-алкоксифенил)сукцинимидов. Определены основные закономерности их фрагментации в зависимости от структуры и положения заместителя в фенильном радикале.

Табл. 1, библ. ссылок 7.

Известно, что некоторые алкоксифенилзамещенные имиды двухосновных карбоновых кислот обладают биологической активностью [1, 2]. В литературе рассмотрены масс-спектры некоторых замещенных имидов дикарбоновых кислот, в частности сукцинимидов [3—6]. Однако пользоваться этими данными для идентификации изученных нами производных сукцинимидов невозможно, т. к. в данном случае закономерности фрагментации иные.

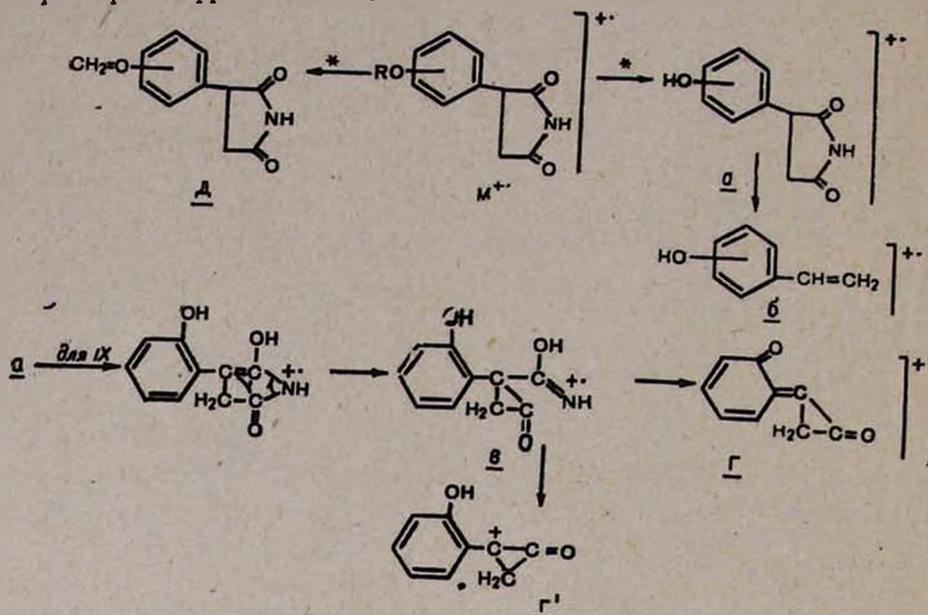
Настоящая работа является началом масс-спектрометрических исследований производных дикарбоновых кислот. Целью этих исследований является выяснение влияния величины и положения заместителей на направление диссоциативного распада указанных соединений и использование закономерностей фрагментации для установления строения соединений этого класса. В качестве объекта выбраны соединения общей формулы



где R = *n*-C₁H₃, *n*-C₃H₇, *n*-*изо*-C₄H₉, *изо*-C₅H₁₁ (I—VII); *o*-C₁H₃, *изо*-C₂H₅ (VIII—IX);
m-C₁H₃, *изо*-C₃H₇ (X—XI)

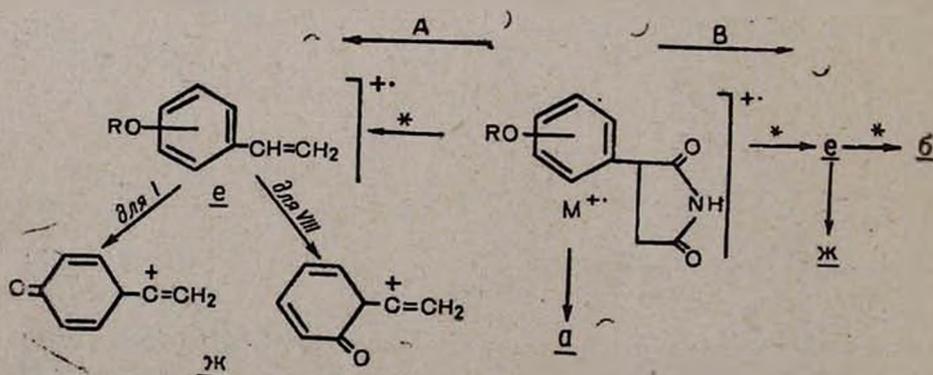
Анализ масс-спектров показал, что все характерные фрагменты соединений I—XI содержат бензольное ядро, т. е. в данном случае происходит

разрыв связей как в алкоксизаменителе, так и в самом сукцинимиде. Распад молекулярных ионов с $R > C_2H_5$ с образованием наиболее характерных фрагментов представлен в схеме 1.



Как видно из таблицы, основным для этих соединений является распад, имеющий направление $M \rightarrow a \rightarrow b$. Наряду с этим в спектре IX присутствует пик иона g, образование которого путем $a \rightarrow \nu \rightarrow g$ можно объяснить орто-эффектом. Во всех спектрах образование ионов $a \rightarrow g$ подтверждается соответствующими метастабильными ионами. Участие NH-группы в процессах $a \rightarrow g$ и $a \rightarrow g'$ подтверждено спектром N-дейтерированного аналога соединений IX. Следует отметить, что пик иона d появляется в спектрах соединений, имеющих более двух углеродных атомов в неразветвленной алкильной цепи.

Иначе ведут себя метокси-и этоксифенилзамещенные сукцинимиды (I, II и VIII). В схеме 2 приведены основные направления фрагментации этих соединений.



По направлению А идет распад соединений I и VIII, а по В—II. Как видно, у соединений с метильным радикалом отсутствует перегруппировочный ион *a* и первым актом распада является образование иона *e*. Что касается соединения II, то из его молекулярного иона получается как *a*, так и *e*. Доминирующим при этом является процесс $M \rightarrow e$. Следует отметить, что ион *e*, интенсивность которого в спектрах I и II составляет 100 и 40%, соответственно, наблюдается также в спектрах соединений с $R > C_2H_5$. Малоинтенсивность иона *e* (5—6%) в этих случаях в основном можно объяснить относительным ослаблением R—O связи при увеличении радикала R.

В отличие от I и VIII в спектре *meta*-замещенного изомера X пик иона *ж* незначителен. Подобно анизидину [7] такое явление можно объяснить возрастанием пространственных препятствий для резонансной стабилизации фрагментного иона. Интенсивности характерных ионов *a*—*ж* изученных соединений приведены в таблице.

Таблица

Относительные интенсивности характерных ионов в процентах

Соединения	R	M	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>z</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>ж</i>
I	<i>n</i> -CH ₃	72	—	—	—	—	100	23
II	<i>n</i> -C ₂ H ₅	60	4	100	—	—	40	14
III	<i>n</i> -C ₃ H ₇	54	26	100	—	2	5	8
IV	<i>n</i> -C ₄ H ₉	34	30	100	—	2	4	4
V	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	52	54	100	—	3	6	10
VI	<i>n</i> - <i>изо</i> -C ₄ H ₉	32	56	100	—	2	4	8
VII	<i>n</i> - <i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	36	42	100	—	3	6	8
VIII	<i>o</i> -CH ₃	100	—	—	—	—	62	50
IX	<i>o</i> - <i>изо</i> -C ₃ H ₇	28	100	100	100	2	—	8
X	<i>m</i> -CH ₃	100	—	—	—	—	84	2
XI	<i>m</i> - <i>изо</i> -C ₃ H ₇	22	38	100	—	2	2	6

При сравнении масс-спектров наблюдалось следующее.

а) Как правило, интенсивность молекулярного иона уменьшается с увеличением алкильного радикала в соединениях с нормальной цепью и уменьшается в ряду с *изо*-радикалами. б) Интенсивность молекулярного иона с нормальной цепью алкильного радикала больше интенсивности молекулярного иона соответствующего изомера с разветвленной алкильной цепью. Как правило, $I_M > I_A$ в случае нормальных и $I_M < I_A$ — разветвленных радикалов. в) Несмотря на большое сходство направлений распада, по масс-спектрам можно отличить друг от друга изомеры положения. Действительно, если в спектрах *орто*- и *мета*-метоксизамещенных изомеров максимальным является пик молекулярного иона, то в спектре *пара*-метоксизамещенного изомера его величина составляет 72% от интенсивности основного пика иона *e*.

Таким образом, применение полученных результатов позволяет отличить друг от друга как изомеры разветвления, так и изомеры положения в ряду α -(*o*, *m*, *p*-алкоксифенил)сукцинимидов.

Масс-спектры сняты на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца при температурах их плавления и энергии ионизирующих электронов 40—45 эв.

α -(*o*, *m*, *p*-ԱԼԿՕՔՍԻՖԵՆԻԼ)ՍՈՒԿՑԻՆԻՄԻԴՆԵՐԻ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐՈՒՄԵՏՐԻԿ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ռ. Բ. ԳՐԻԳՐԻԱՆ, Կ. Ա. ԹԱԴԵՎՈՍՅԱՆ, Ս. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ և Ն. Լ. ՄՆՋՅՈՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են α -(*o*, *m*, *p*-ալկօքսիֆենիլ)սուկցինիմիդների մասս-սպեկտրները: Ցույց է տրված, որ էլեկտրոնների հարվածի ազդեցությամբ մոլեկուլային իոնի տրոհման օրինաչափությունները պայմանավորված են ֆենիլ ռադիկալում ալկօքսիտեղակալիչի դիրքով և մեծությամբ: Հայտնաբերված օրինաչափությունները ընձեռումն են ուսումնասիրված դասի միացությունների նույնացման հնարավորություն:

MASS SPECTROMETRIC INVESTIGATION OF
 α -(*o*, *m* and *p*-ALKOXYPHENYL)SUCCINIMIDES

R. T. GRIGORIAN, K. A. TATEVOSSIAN, S. A. AVETISSIAN
and O. L. MNJOYAN

The mass spectra of α -(*o*, *m* and *p*-alkoxyphenyl)succinimides have been studied. It has been shown that the correlations of the fission of the molecular ion under electron impact are conditioned by the position and size of the alkoxy substituent at the phenyl radical.

The possibility of identifying the compounds of this class by the application of the observed correlations has been demonstrated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Аветисян, О. Л. Мнджоян, Арм. хим. ж., 23, 354 (1970).
2. О. Л. Мнджоян, Л. М. Петросян, Н. Е. Акопян Арм. хим. ж., 24, 492 (1971).
3. А. М. Duffield, H. Budziktowicz, C. Djerassi, J. Amer. Chem. Soc., 87, 2913 (1965).
4. R. Ryhage, M. Stenhagen, Ark. Kemi, 14, 483 (1959).
5. F. W. McLafferty, R. S. Gohlke, Anal. Chem., 31, 2076 (1959).
6. M. Flavin, S. Tsunakawa, J. Biol. Chem., 241, 3340 (1966).
7. Р. Джонстон, Руководство по масс-спектрометрии для химиков-органиков, Изд. «Мир», 1975, стр. 135.

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ЛХIII. ХЛОРИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗОПРОПЕНИЛАЦЕТИЛЕНА И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ПРОДУКТОВ

Г. Г. ХУДОЯН, М. Г. ВОСКАНЯН и Ш. О. БАДАНЯН

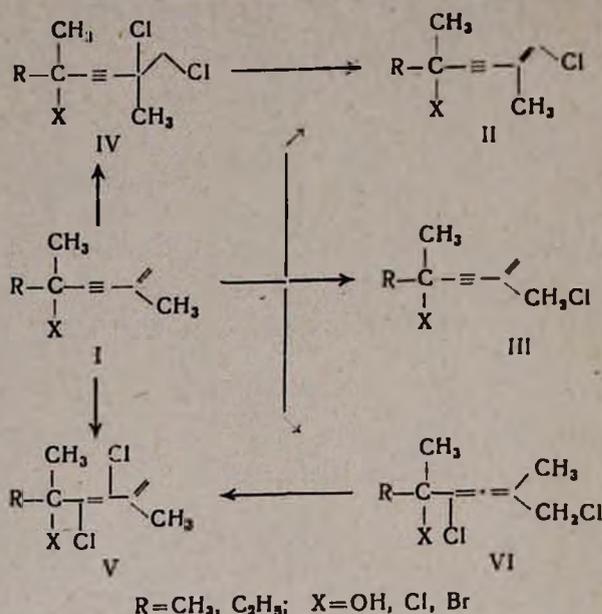
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 2 III 1979

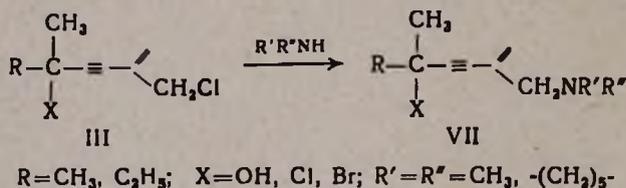
Хлорирование дпалкилизопропенилэтилкарбинолов и галогенидов I приводит в основном к образованию продуктов аномального замещения по изопропенильной группировке II и III. Установлено, что III взаимодействуют с вторич. аминами с образованием непредельных аминов VII, а галогениды II не вступают с ними в реакцию. Табл. 2, библи. ссылок 11.

Систематическое исследование нуклеофильного замещения галогена в амбидентных ениновых системах позволило выяснить, что в зависимости от природы заместителей наблюдается образование либо производных бутатриена, либо винилацетиленов [1—6]. Вместе с тем неожиданно оказалось, что ряд галогенидов пропаргильного типа не вступает в реакцию [7—10]. Учитывая сказанное, представляло определенный интерес путем варьирования структурными особенностями ениновых систем вовлечь в реакцию галогениды II, III, имеющие изопропенилацетиленовый скелет. Для синтеза последних нами избран путь взаимодействия изопропенилацетиленовых галогенидов I ($X=Cl, Br$), а также спиртов I ($X=OH$) с хлором с последующим дегидрохлорированием образовавшихся продуктов. Оказалось, что при хлорировании указанных соединений основными продуктами реакции являются моногалогениды II и III, получающиеся по общеизвестной схеме галогенирования изоалкенинов по Львову [11].

При этом получают также три дихлорида IV—VI, являющиеся продуктами присоединения хлора по двойной, тройной связи и ениновой системы в целом. Процентное соотношение соединений II—VI ($R=CH_3$, $X=OH$) составляет по ГЖХ 39 : 17 : 15 : 22 : 7.



Из смеси продуктов хлорирования фракционированием удалось выделить соединения III и II приблизительно в соотношении 1 : 1,5 (R=CH₃, X=Cl), 1 : 2,1 (R=CH₃, X=Br), 1 : 2,3 (R=CH₃, X=OH) по ГЖХ. Оказалось, что III гладко образует со вторичными аминами продукты нуклеофильного замещения—непредельные амины VII,

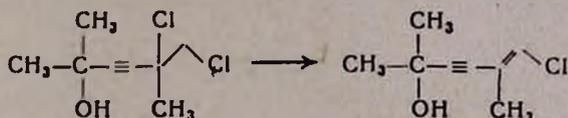


в то время как II не вступает в реакцию и возвращается обратно без изменения. Реакция не имеет места даже при нагревании до 50°. Особый интерес представляет то обстоятельство, что амины не замещают пропаргильный галоген в соединениях II и III (X=Cl, Br). В ИК спектрах аминов VII наблюдаются полосы поглощения валентных и деформационных колебаний замещенной винильной группы (910, 990, 1610—1620, 3070—3100 см⁻¹), тройной связи (2220—2230 см⁻¹), а для соединений (X=OH) также гидроксильной группы (3300—3500 см⁻¹). В ПМР спектре VII (R=CH₃, X=OH, R'=R''=пентаметилен) обнаружены δ, м. д.: 1,42, с [6H, C(CH₃)₂]; 1,3—1,6, м [6H, (CH₂)₃]; 2,2—2,5, м [4H, N(CH₂)₂]; 1,9, с (ушир.) (2H, NCH₃); 4,3, с (OH); 5,35, м (CH₂). ПМР спектр II (R=CH₃, X=OH) δ, м. д.: 1,49, с [6H, (CH₃)₂]; 1,83, м (CH₃); 3,2, с (ушир.) (OH); 6,1 и 6,3 кв. (цис и транс, 1H, C(CH₂)=CH), J₁=J₂=1,5 Гц.

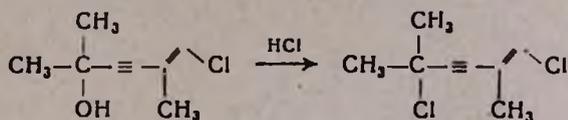
Высококипящая фракция продуктов хлорирования I ($R=CH_3$, $X=OH$) представляет смесь IV и V в соотношении 1:4 (по ГЖХ).

Алленовые галогениды VI при повторной перегонке высококипящей фракции почти исчезают из смеси. По всей вероятности, они посредством анионотропии галогена превращаются в продукты присоединения хлора по тройной связи V.

Смесь галогенидов IV и V ($R=CH_3$, $X=OH$) подвергнута воздействию вторичных аминов. При этом соединение IV дегидрохлорируется с образованием производных хлоризопрпенилацетиленов II, а V остается без изменения и возвращается обратно.



Отметим также, что хлоризопрпенилэтинилкарбинол II ($R=CH_3$, $X=OH$) под действием хлористого водорода превращается в 2,5-диметил-2,6-дихлор-5-гексен-3-ин (II, $R=CH_3$, $X=Cl$).



Полученные данные показывают, что реакционная способность пропаргильного галогена в ениновых системах сильно зависит от положения метильной группы. Если последняя находится у α -углерода кратной связи, то независимо от присутствия электроотрицательного атома хлора у конечного углеродного атома винильной группировки система становится нереакционноспособной по отношению к аминам.

Экспериментальная часть

ГЖХ проводилось на приборе ЛХМ-8МД 1 модели, колонка стальная $2 \text{ м} \times 3 \text{ мм}$, наполнитель 5% силикона ХЕ-60 на хроматоне N-AW ($0,2-0,25 \text{ мм}$). Газ-носитель—гелий (60 мл/мин). ИК спектры сняты в тонком слое на UR-10 и ИКС-14А.

Спектры ПМР сняты в CCl_4 на приборе «Perkin-Elmer R-12В» с рабочей частотой 60 МГц . В качестве внутреннего стандарта применялся ГМДС.

Хлорирование диметилизопрпенилэтинилкарбинола. В смесь $49,6 \text{ г}$ ($0,4 \text{ моля}$) диметилизопрпенилэтинилкарбинола I ($R=CH_3$, $X=OH$), 150 мл сухого хлороформа и 80 г сухого бикарбоната натрия при энергичном перемешивании при $-25-(-30^\circ)$ в течение $1,5 \text{ час}$. пропущено 26 г ($0,366 \text{ моля}$) тока сухого хлора. Перемешивание продолжалось еще 2 часа . После удаления хлороформа и непрореагировавшего исходного карбинола ($7,36 \text{ г}$) остаток разгонялся в вакууме. Получено $43,1 \text{ г}$ смеси

дихлоридов II—VI в процентном отношении 39 : 17 : 15 : 22 : 7 (по ГЖХ), т. кип. смеси 56—75°/1 мм. Из этой смеси многократной фракционной перегонкой выделены две фракции: 1 фракция 22,5 г смеси 2,5-диметил-2-окси-6-хлор-5-гексен-3-ина (II, R=CH₃, X=OH) и 2-метил-2-окси-5-хлорметил-5-гексен-3-ина (III, R=CH₃, X=OH) в процентном отношении (по ГЖХ) 70 : 30, т. кип. 56—57°/1 мм. Найдено %: С 60,32; Н 6,78; Cl 22,62. C₈H₁₁OCl. Вычислено %: С 60,56; Н 6,54; Cl 22,40. ИК спектр, см⁻¹: 2225 (C≡C), 930, 980, 1620, 1670, 3085 (сопряж. C=CH₂ и C=CHCl), 3350—3450 (OH). 2 фракция, 18 г смеси дихлоридов IV и V в процентном отношении (по ГЖХ) 20 : 80, т. кип. 65—73/1 мм. Найдено %: С 49,39; Н 5,98; Cl 36,18. C₈H₁₂OCl₂. Вычислено %: С 49,23; Н 6,15; Cl 36,41.

Хлорирование диалкилизопропенилэтинилхлорметанов. а) В смесь 14,25 г (0,1 моля) диметилизопропенилэтинилхлорметана I (R=CH₃, X=Cl), 30 мл сухого хлороформа при перемешивании и —20—(—25°) в течение 30 мин. пропущено 7,5 г сухого хлора. Перемешивание продолжалось еще 2 часа. После удаления хлороформа остаток разгонялся в вакууме. Получено 9,5 г смеси 2,5-диметил-2,6-дихлор-5-гексен-3-ина (II, R=CH₃, X=Cl) и 2-метил-2-хлор-5-хлорметил-5-гексен-3-ина (III, R=CH₃, X=Cl) в процентном отношении 40 : 60, т. кип. 42—45°/1 мм. Найдено %: С 54,12; Н 5,60; Cl 39,68. C₈H₁₀Cl₂. Вычислено %: С 54,23; Н 5,65; Cl 40,11. ИК спектр, см⁻¹: 2230, (C≡C), 914, 960, 1614, 1665, 3065 (сопряж. C=CH₂ и C=CHCl). Получено также 11,5 г смеси неидентифицированных продуктов, перегнавшейся при 60—80°/1 мм. б) Аналогично из 15,65 г (0,1 моля) метилэтилизопропенилэтинилхлорметана (I, R=C₂H₅, X=Cl) и 7,5 г сухого хлора в 30 мл хлороформа получено 9,7 г смеси 57% 2,5-диметил-1,5-дихлор-1-гептен-3-ина (II, R=C₂H₅, X=Cl) и 43% 5-метил-5-хлор-2-хлорметил-1-гептен-3-ина (III, R=C₂H₅, X=Cl), т. кип. 60—63°/1 мм. Найдено %: С 55,95; Н 6,08; Cl 36,29. C₉H₁₂Cl₂. Вычислено %: С 56,54; Н 6,20; Cl 37,10. ИК спектр, см⁻¹: 2214 (C≡C), 1614, 1680, 3070 (сопряж. C=CH₂, C=CHCl). Выделено также 8 г смеси продуктов, перегнавшейся при 70—90°/1 мм, подробно не исследованной.

Хлорирование диметилизопропенилэтинилбромметана. Аналогично из 25 г (0,138 моля) диметилизопропенилэтинилбромметана I (R=CH₃, X=Br), 10 г хлора в 60 мл сухого хлороформа получено 26 г смеси продуктов с т. кип. 75—95°/2 мм, из которой фракционной перегонкой выделено 17,5 г смеси 2,5-диметил-1-хлор-5-бром-1-гексен-3-ина (II, R=CH₃, X=Br) и 5-метил-2-хлорметил-5-бром-1-гексен-3-ина (III, R=CH₃, X=Br) в процентном отношении (по ГЖХ) 68 : 32, т. кип. 75—78°/2 мм. Найдено %: С 43,08; Н 4,61; Cl 16,32. C₈H₁₀ClBr. Вычислено %: С 43,34; Н 4,51; Cl 16,02. ИК спектр, см⁻¹: 2230 (C≡C), 3082, 1622, 1670 (сопряж. C=CH₂ и C=CHCl). Получено также 7 г смеси неидентифицированных продуктов, перегнавшейся при 85—95°/2 мм.

Взаимодействие смеси II и III с вторичными аминами. Смесь 0,01—0,05 моля непередельных галогенидов, 5—20 мл эфира, 1—2 капли воды

и 0,03—0,15 моля вторичного амина оставлена на 4 дня в запаянной ампуле при комнатной температуре. После соответствующей обработки из нейтральной фракции выделены хлоризопропенилпропаргильные соединения II, а из аминной фракции—ениновые амины VII, некоторые физико-химические константы которых приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Хлоризопропенилацетиленовые соединения II

R	X	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, см ⁻¹
					C	H	Cl	C	H	Cl	
CH ₃	OH	55	1,4970	1,0433	60,41	7,03	23,72	60,56	6,94	22,43	925, 980, 1600, 2225, 3085, 3350—3450
CH ₃	Cl	42—43	1,4940	1,0426	54,51	5,52	39,47	54,23	5,65	40,11	915, 975, 1614, 3070, 2223
C ₂ H ₅	Cl	57—58	1,4950	1,0455	55,90	5,84	36,70	56,54	6,20	37,10	922, 978, 1614, 2214, 3072
CH ₃	Br	58—60	1,5200	1,3000	43,18	4,36	16,19	43,34	4,51	16,02	915, 983, 1620, 2230, 3080

Таблица 2

Винилацетиленовые амины VII

R	X	R'	R''	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Найдено, %		Вычислено, %	
								N	Cl (Br)	N	Cl (Br)
CH ₃	OH	—(CH ₂) ₃ —	90	95—96/1	1,5080	0,9795	6,76	—	7,19	—	
CH ₃	Cl	—(CH ₂) ₃ —	85	86—88/2	1,4960	0,9453	6,41	14,95	6,20	15,74	
CH ₃	Br	—(CH ₂) ₃ —	93	102—104/1	1,5160	0,9820	6,01	(28,79)	5,18	(29,63)	
C ₂ H ₅	Cl	CH ₃ CH ₃	92	56—58/1	1,4915	0,9218	7,32	17,36	7,02	17,79	

* Рассчитаны на содержание в смеси хлоридов III.

Взаимодействие смеси IV и V (R=CH₃, X=OH) с пиперидином. Смесь 5,85 г (0,03 моля) непрелельных дихлоридов IV и V, 15 мл эфира, одной капли воды и 8,5 г (0,1 моля) пиперидина оставлена в запаянной ампуле при комнатной температуре на 4 дня. После обработки из нейтральной фракции выделено 5,5 г смеси 2,5-диметил-2-окси-6-хлор-5-гексен-3-ина II и 2,5-диметил-2-окси-3,4-дихлор-1,3-гексадиена V в процентном отношении (по ГЖХ) 17 : 83.

2,5-Диметил-2,6-дихлор-5-гексен-3-ин. Через 3,17 г (0,02 моля) 2,5-диметил-2-окси-6-хлор-5-гексен-3-ина (II, R=CH₃, X=OH) при охлаждении ледяной водой пропущено 0,73 г (0,02 моля) хлористого водорода. Получено 2,66 г (75%) 2,5-диметил-2,6-дихлор-5-гексен-3-ина (II, R=CH₃, X=Cl) с т. кип. 42—43°/1 мм, n_D²⁰ 1,4940, d₄²⁰ 1,0426. Найдено %: C 54,51; H 5,52; Cl 39,47. C₈H₁₀Cl₂. Вычислено %: C 54,23; H 5,65;

Cl 40,11. ИК спектр, см^{-1} : 2230 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 915, 975, 1614, 3070 ($\text{C}=\text{CHCl}$ сопряж.).

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

LXIII. ԻՋՈՂՐՈՊԵՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՔԼՈՐԱՑՄԱՆ ԵՎ ՍՏԱՑՎԱԾ ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈՒԿԱՐԿՈՒՄՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Գ. Գ. ԽՈՒԻՈՅԱՆ, Մ. Գ. ՈՍԿԱՆՅԱՆ և Շ. Ն. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ դիալկիլիզոպրոպենիլէթինիլկարբինոլների և հալոգենիդների քլորացումը հիմնականում բերում է անոմալ տեղակալման արգասիքների առաջացման: Հաստատվել է, որ 5-ալկիլ-2-քլորմեթիլ-5-օքսի(հալո-դեն)-1-հեքսեն-3-ինի և երկրորդային ամինների փոխազդեցությունից ստացվում են վինիլացետիլենային ամիններ, մինչդեռ քլորիզոպրոպենիլպրոպարգիլային հալոգենիդները չեն փոխազդում ամինների հետ:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

LXIII. CHLORINATION OF ISOPROPENYLACETYLENE DERIVATIVES AND CERTAIN REACTIONS ON THE PRODUCTS THUS OBTAINED

G. G. KHUDOYAN, M. G. VOSKANIAN and Sh. H. BADANIAN

It has been found that the chlorination of dialkylisopropenyl-ethylcarbinols and halides gives mainly anomalous substitution products. It has been shown that when 5-alkyl-2-chloromethyl-5-hydroxy(halo)-1-hexen-3-ynes were treated with secondary amines the corresponding vinylacetylene amines were obtained, whereas chlorisopropenylpropargylic halides did not react with amines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 15, 307 (1962).
2. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 547 (1963); 17, 505 (1964).
3. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 19, 864 (1966).
4. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Л. А. Акопян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 19, 514 (1966).
5. Ш. О. Баданян, Л. А. Акопян, М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Арм. хим. ж., 23, 1097 (1970).
6. Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Арм. хим. ж., 23, 804 (1970).
7. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, М. Р. Бархударян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 20, 819 (1967).
8. С. А. Вартамян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 21, 14 (1968).
9. Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Р. Г. Агабабян, Арм. хим. ж., 27, 401 (1974).
10. Г. Г. Худоян, М. Г. Восканян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 31, 840 (1978).
11. И. В. Бодриков, З. С. Смолян, Усп. хим., 35, 853 (1966).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

XI. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ α -ЦИАНО- β,γ -ДИАЛКИЛ- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -БУТЕНОЛИДОВ С АМИНАМИ

А. А. АВETИСЯН, С. Х. КАРAGEЗ, М. Т. ДАНГЯН и Дж. И. ГЕЗАЛЯН

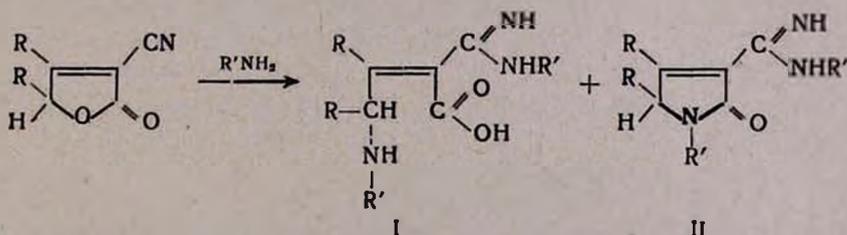
Ереванский государственный университет

Поступило 24 II 1978

Установлено, что α -циано- β,γ -диалкил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолиды реагируют с аминами с образованием N-замещенных аминопентен-2-овых кислот и соответствующих $\Delta^{\alpha,\beta}$ -кротонлактамов.

Табл. 2, библи. ссылок 1.

В настоящей работе приводятся результаты исследования взаимодействия α -циано- β,γ -диалкил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолидов с аминами. Исследования показали, что α -циано- β,γ -диалкил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолиды в отличие от α -циано- β,γ,γ -триалкил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолидов [1] взаимодействуют с аминами в двух направлениях с образованием 4-N-замещенных аминопентен-2-овых кислот (I) и соответствующих $\Delta^{\alpha,\beta}$ -кротонлактамов (II).



а, $R=C_3H_7$, $R'=CH_2C_6H_5$; б, $R=C_4H_9$, $R'=CH_2C_6H_5$; в, $R=C_3H_7$, $R'=C_6H_{13}$.

Установлено, что на соотношение продуктов I и II влияют соотношение исходных компонентов, продолжительность процесса, а также температура реакции (табл. 1).

В ИК спектрах продуктов I найдены характерные частоты поглощения в области 1570 ($C=C$ связь), 1680 и 3310 cm^{-1} ($C=N$ и $-NH$). Наличие свободной карбоксильной группы установлено титрованием 0,1 M раствором NaOH на холоду, а также переводением в амид через хлорангидрид. В ИК спектрах II найдены характерные поглощения в

области 1714 и 1578 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ лактам. и $\text{C}=\text{C}$). II получен нами отдельным опытом внутримолекулярной циклизацией I.

Экспериментальная часть

Взаимодействие α -циано- β,γ -диалкил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолида с аминами. Смесь 0,015 моля α -циано- β,γ -диалкил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолида, 0,015—0,08 моля амина и 20—30 мл абс. диоксана (или ксилола) оставляют при комнатной температуре на 8—15 дней или кипятят 6—20 час. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме или перекристаллизовывают и выделяют продукты реакции I и II. Условия реакции и физико-химические константы всех продуктов приведены в табл. I и 2.

Таблица I

Данные о взаимодействии α -циано- β,γ -диалкил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолидов с аминами

Лактон	Амин	Растворитель	Условия реакции		Выход продуктов, %	
			соотношение компонентов	продолжительность и температура	I	II
α -циано- β,γ -дипропил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолид	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	диоксан	1:1	15 дней, комн. т.	2,0	6,8
			1:2	"	15,0	27,7
			1:1	6 час. кипячения	3,3	25,6
			1:2	"	10,0	27,4
			1:5	"	13,1	30,7
	$\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_{13}$	ксилол	1:5	20 час. кипячения	8,2	41,0
			1:5	8 дней, комн. т.	15,0	30,7
			1:1	15 час. кипячения	0,6	19,8
α -циано- β,γ -дибутил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолид	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	диоксан	1:2	10 час. кипячения	3,3	31,2
			1:2	15 дней, комн. т.	5,0	26,0

Получение N-бензилимино- β,γ -дипропил-N-бензил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -кротонлактама (IIa). Смесь 1 г (0,024 моля) 2-N-бензилиминдин-3,4-дипропил-4-N-бензиламино-2-бутеновой кислоты (Ia), 15 мл абс. ксилола и 0,1 г *n*-толуолсульфокислоты кипятят 20 час. После удаления растворителя остаток перекристаллизовывают и получают 0,4 г (42 %) IIa с т. кип. 243—245°/1,5 мм, n_D^{20} 1,5918.

Получение N-бензиламид-2-N-бензилиминдин-3,4-дипропил-4-N-бензиламино-2-бутеновой кислоты. Смесь 0,5 г (0,0012 моля) 2-N-бензилиминдин-3,4-дипропил-4-N-бензиламино-2-бутеновой кислоты (Ia) и 1 г (0,007 моля) тионилхлорида оставляют при комнатной температуре около 24 час. Выделяют хлорангидрид кислоты и добавляют 1 г (0,009 моля) бензиламина в растворе 3 мл эфира, выпавшие кристал-

Таблица 2

Продукты I и II

Продукты	Т. пл., °C	Т. кип., °C/1,5 мм	n _D ²⁰	Найдено, %			Вычислено, %		
				С	Н	N	С	Н	N
Ia, 2N-бензилмидин-3,4-дипропил-4-N-бензиламино-2-бутеновая кислота*	163—164 (из гексана)	—	—	74,28	7,65	10,74	73,71	8,18	10,31
Iб, 2N-бензилмидин-3,4-дибутил-4-N-бензиламино-2-бутеновая кислота	164—165 (из гексана)	—	—	73,35	7,90	9,30	73,81	8,34	9,50
Iв, 2N-гексилмидин-3,4-дипропил-4-N-гексиламино-2-бутеновая кислота	160—161 (из гексана)	—	—	69,60	10,98	10,48	69,87	11,39	10,63
IIa, N-бензилмидин-3,4-дипропил-N-бензил-Δ ^{α,β} -кродонлактам	—	243—245	1,5918	77,30	7,96	10,21	76,92	7,95	10,76
IIб, N-гексилмидин-3,4-дипропил-N-гексил-Δ ^{α,β} -кродонлактам	—	235—237	1,5052	72,90	11,70	11,50	73,20	11,40	11,14
IIв, N-бензилмидин-3,4-дипропил-N-гексил-Δ ^{α,β} -кродонлактам	—	220—222	1,5734	76,50	8,70	10,20	76,95	8,31	9,97

* Т. пл. пикрата 100—102° (из эфира). Найдено %: N 13,8. C₃₁H₃₅O₉N₁₀. Вычислено %: N 13,2.

лы бензиламиды кислоты отделяют фильтрованием и перекристаллизуют из гексана. Получают 0,4 г (66,6%) продукта с т. пл. 185—187° (из гексана). Найдело %: С 77,30; Н 7,88; N 10,9. $C_{32}H_{40}N_4O$. Вычислено %: С 77,41; Н 8,06; N 11,29.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՉՀԱԳԵՑԱՄ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XL. α -ՑԻԱՆ- β,γ -ԴԻԱԿԻԼ- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -ԲՈՒՏԵՆՈԼԻԻՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ս. Խ. ԿԱՐԱԳՅՈԶ, Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ Ե Զ. Ի. ԳՅՈԶԱԼՅԱՆ

Ուսումնասիրված է α -ցիան- β,γ -դիալկիլ- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -բուտենոլիդների փոխազդեցությունը ամինների հետ: Ցույց է տրված, որ ամինները հարձակվում են ցիան խմբի և լակտոնային օղակի վրա, առաջացնելով պենտեն-2 թթուների N-տեղակալված ամիդներ և $\Delta^{\alpha,\beta}$ -կրոտոնլակտոններ, համապատասխանաբար:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF LACTONES

XL. INTERACTION OF α -CYANO- β,γ -DIALKYL- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -BUTENOLIDES WITH AMINES

A. A. AVETISSIAN, S. Kh. KARAGYOZ, M. T. DANGHIAN
and J. I. GYOZALIAN

The interaction of α -cyano- β,γ -dialkyl- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -butenolides with amines in different ratios on the components, at room temperature, as well as at higher temperatures has been investigated.

It has been shown that the attack of the nucleophile agent on the cyano group and on the lactone ring occurs simultaneously forming N-substituted penten-2-olc acid, amides and corresponding $\Delta^{\alpha,\beta}$ -crotonolactones.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Аветисян, С. Х. Карагез, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 32, (1979).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

XL. СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ КУМАРИНОВ
 ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА
 С МАЛОНЫМ ЭФИРОМ

А. А. АВЕТИСЯН, Э. В. ВАНЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

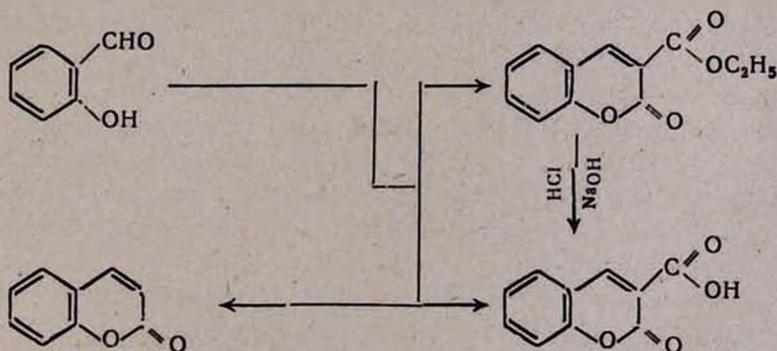
Поступило 7 IX 1978

Конденсацией салицилового альдегида с малоновым эфиром в присутствии поташа и этилата натрия синтезированы 3-карбокси- и 3-карбэтоксикумарины. Изучены их некоторые химические превращения.

Табл. 2, библиографических ссылок 8.

Синтез замещенных кумаринов был осуществлен взаимодействием салицилового альдегида с соединениями, содержащими активные метиленовые группы [1—7].

Нами установлено, что нагревание салицилового альдегида с малоновым эфиром при мольном соотношении 1 : 1 в присутствии 0,5 моля поташа при 150—155° в течение 8 час. приводит к образованию смеси 3-карбокси- и 3-карбэтоксикумарина с выходами 80 и 7%, соответственно.



3-Карбоксикумарин был подвергнут декарбоксилированию при 180—190° в присутствии небольших количеств бронзы до кумарина. Кислотным и основным гидролизом 3-карбэтоксикумарина получена соответствующая кислота.

Показано, что взаимодействие салицилового альдегида с малоновым эфиром в присутствии 0,01 моля этилата натрия при 80° в течение 7—

8 час. приводит к образованию смеси 3-карбокси- и 3-карбэтоксикумарина с выходами 20 и 25%, соответственно.

Была проведена также конденсация салицилового альдегида с малоновым эфиром в присутствии комплексного катализатора, состоящего из поташа и гидрохлорида диэтиламина при 80—90° нагреванием в течение 2—2,5 час. В результате был получен только 3-карбэтоксикумарин с почти количественным выходом.

Из 3-карбоксикумарина взаимодействием с аминами при комнатной температуре получены соответствующие аммониевые соли, а при нагревании—амиды 3-карбоксикумарина.

Экспериментальная часть

Взаимодействие салицилового альдегида с малоновым эфиром в присутствии поташа. Смесь 6,1 г (0,05 моля) салицилового альдегида, 9,6 г (0,06 моля) малонового эфира и 3,45 г (0,025 моля) поташа нагревают при 150—155° 8 час. Подкисляют разбавленной соляной кислотой (1:1), фильтруют, промывают бензолом и перекристаллизовывают из ксилола. Получают 7,6 г (80%) карбоксикумарина с т. пл. 187—188° [8]. Из бензольного раствора получают 0,77 г (7%) 3-карбэтоксикумарина с т. пл. 93—94° (из спирта) [8].

Взаимодействие салицилового альдегида с малоновым эфиром в присутствии этилата натрия. К раствору этилата натрия из 0,25 г Na в 25 мл абс. этанола добавляют 6,1 г (0,005 моля) салицилового альдегида и 9,6 г (0,06 моля) малонового эфира. Нагревают при 80—90° 8 час. После удаления спирта подкисляют разбавленной соляной кислотой (1:1), фильтруют, промывают бензолом. Получают 2,37 г (20%) 3-карбоксикумарина с т. пл. 187—188°. После удаления бензола получают 2,7 г (25%) 3-карбэтоксикумарина с т. пл. 93—94°.

Взаимодействие салицилового альдегида с малоновым эфиром в присутствии поташа и хлористого диэтиламина. Смесь 6,1 г (0,05 моля) салицилового альдегида, 9,6 г (0,06 моля) малонового эфира, 0,276 г (0,002 моля) поташа и 0,26 г (0,0024 моля) гидрохлорида диэтиламина перемешивают 2—2,5 часа при 80—90°. Охлаждают реакционную смесь, добавляют 25 мл спирта, выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают спиртом и высушивают. Получают 8,9 г (82%) 3-карбэтоксикумарина с т. пл. 93—94°.

Взаимодействие 3-карбоксикумарина с аминами. Смесь 0,01 моля 3-карбоксикумарина, 0,011 моля амина в 10 мл бензола оставляют при комнатной температуре около 10 час. Фильтрованием отделяют продукты реакции и перекристаллизовывают из бензола. Получают аммониевые соли 3-карбоксикумарина, физико-химические константы которых приведены в табл. 1.

Взаимодействие 3-карбэтоксикумарина с аминами. Смесь 0,01 моля карбэтоксикумарина, 0,011 моля амина в 10 мл бензола (ксилола или спирта) нагревают 6 час. После удаления растворителя получают амиды

кумариин-3-карбоновой кислоты. Физико-химические данные новых амидов приведены в табл. 2.

Таблица 1

Аммониевые соли 3-карбоксикумарина

R ₁	R ₂	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %		
				С	Н	N	С	Н	N
H	CH ₂ C ₄ H ₉	92,8	159	64,68	6,64	4,88	64,99	6,85	5,05
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	95,2	142	67,30	7,92	4,64	67,71	7,83	4,38
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	97,6	161—162	63,90	6,62	5,61	63,83	6,46	5,32

Таблица 2

Амиды кумариин-3-карбоновой кислоты

R ₁	R ₂	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %		
				С	Н	N	С	Н	N
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	64	74	71,50	7,80	4,78	71,76	7,64	4,65
H	CH ₂ C ₄ H ₉	84	106—108	69,81	6,50	5,72	64,49	6,56	5,40

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶՀԱԴԵՑԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XLI. ՍԱԼԻՑԻԼԱԼԴԵԶԻԴԻ ԵՎ ՄԱՌՆԱԹՔՎԻ ԴԻԵԹԻԼԵՍՏԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՄԲ ՅՈՒՆԿՑՈՆԱԿ ՏԵՂԱԿԱԿԱՄ ԿՈՒՄԱՐԻՆՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Է. Վ. ՎԱՆՅԱՆ Լ Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Սալիցիլալդեհիդի և մալոնաթթվի դիէթիլէսթերի կոնդենսացիայից պոտաշի և նատրիումի էթիլատի ներկայութեամբ սինթեզվել են 3-կարբօքսի- և 3-կարբէթօքսի կումարիններ: Ուսումնասիրվել են նրանց մի քանի քիմիական փոխարկումներ:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED LACTONES.

XLI. SYNTHESIS OF FUNCTIONALLY SUBSTITUTED COUMARINS BY THE CONDENSATION OF SALICYLALDEHYDE WITH DIETHYL MALONATE

A. A. AVETISSIAN, E. V. VANIAN and M. T. DANGHIAN

3-Carboxy and 3-carbethoxy coumarins have been synthesized by the condensation of salicylaldehyde with diethyl malonate in the presence:

of potassium carbonate and sodium ethoxides and some of their chemical transformations have been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Н. Братус, И. Н. Воронин, РЖХ, 22Ж, 143 (1961).
2. К. W. Trivedi, РЖХ, 13 (1), 51983 (1960).
3. G. S. Gill, H. K. Garhar, N. K. Rolhan, K. S. Worang, РЖХ, 6Ж, 177 (1966).
4. H. Hoffmann, Ber., 31, 2593 (1898).
5. Sakurai Akio Mudo, Rikawa Hiroshi, J. Org. Chem., 34, 3612 (1969).
6. L. L. Woods, Sopp. John, J. Org. Chem., 30, 312 (1965).
7. E. Krovengel, R. Arnot, Ber., 37, 4496 (1904).
8. Matsamara Shingo, РЖХ, 5Ж, 229 (1962).

ПРОИЗВОДНЫЕ ИЗОХРОМАНА

IV. СИНТЕЗ 1-ИЗОХРОМАНИЛАЛКИЛКЕТОНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

А. Г. САМОДУРОВА, С. О. ВАРТАНЯН и Э. А. МАРКАРЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 I 1979

Описан синтез 1-ацетил-, 1-пропионилизохроманов на основе нитрила изохроман-1-карбоновой кислоты (I). Последние через соответствующие оксимы V превращены в 1-(1-изохроманил)алкиламины (VI).

Библ. ссылок 3.

Нитрил изохроман-1-карбоновой кислоты является исходным продуктом многочисленного ряда физиологически активных производных изохромана [1, 2]. В развитие исследований в этом направлении нами синтезированы 1-изохроманилалкилкетон и их производные, которые могут быть использованы в качестве ключевых продуктов в различных синтезах.

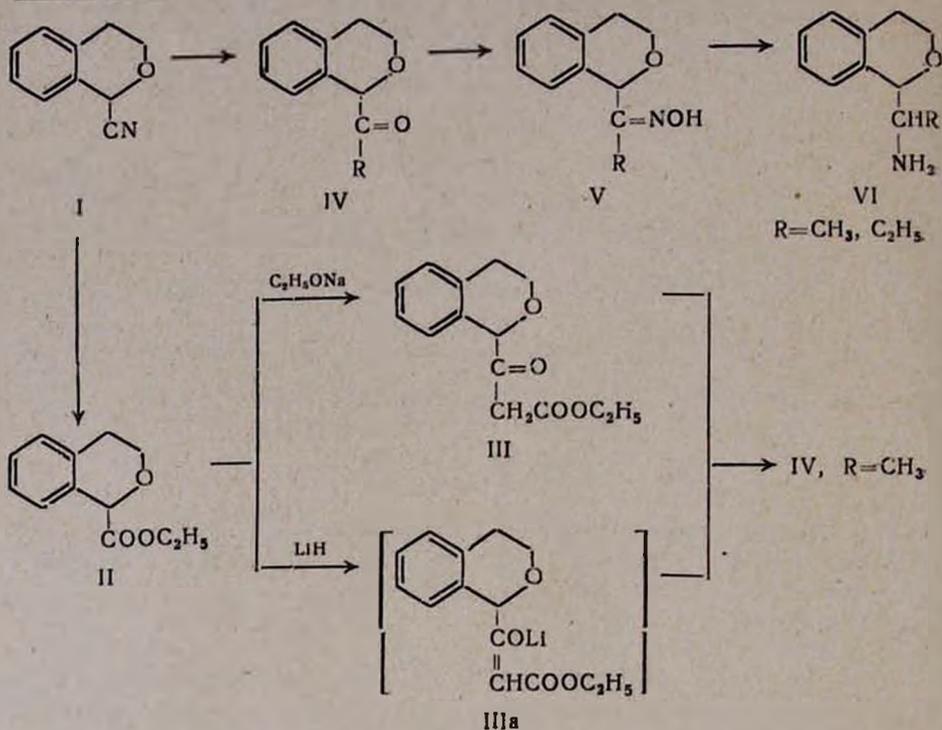
В литературе [3] описан синтез 1-пропионилизохромана по реакции Гриньяра. Однако низкий выход этого кетона и неповторяемость методики привели нас к поиску оптимальных условий проведения этой реакции и новых путей синтеза 1-изохроманилалкилкетон (IV).

В отличие от [3] IV получены нами с высокими выходами при проведении реакции Гриньяра в среде абс. эфира и при температуре не выше 0°.

Другим методом получения изохроманилалкилкетон является их синтез из этилового эфира изохроман-1-карбоновой кислоты (II). Последний синтезирован по разработанному нами методу с более высоким выходом, чем по [3], непосредственным алкоголизом нитрила 1-изохроманкарбоновой кислоты (I).

Конденсацией эфира II с этилацетатом в присутствии этилата натрия или гидрида лития с последующим гидролизом и декарбоксилированием промежуточно образующихся продуктов III и IIIa получен кетон IV ($R=CH_3$).

Из приведенных вариантов синтеза кетона IV преимущество можно отдать первому из-за большей чистоты продукта и более высокого выхода.



Второй путь синтеза кетона IV интересен тем, что промежуточно образующееся соединение III является активной СН-кислотой.

Чистота и идентичность IV, полученных двумя путями, установлены ТСХ, ИКС и элементным анализом.

1-Изохроманилалкилкетоны IV действием солянокислого гидроксил-амина превращены в соответствующие оксимы V, восстановленные АГЛ до аминов VI.

Биологические исследования показали, что гидрохлориды аминов VI не оказывают коронарорасширяющего действия; проявляют некоторые симптомы, характерные для веществ, возбуждающих ЦНС; обладают слабым симпато- и адrenomитическим действием.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре ИК-20 в вазелиновом масле. ТСХ проведена на силуфоле «UV-254», проявитель—пары йода.

1-Ацетилизохроман (IV). К реактиву Гриньяра, полученному из 1,36 г (0,058 моля) магния и 7,67 г (0,054 моля) йодистого метила в 100 мл абс. эфира, при охлаждении добавляют 8,0 г (0,05 моля) I в 50 мл абс. эфира с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 0°, затем перемешивают еще 2 часа при комнатной температуре. Отделяют эфирный слой, промывают 5% раствором бикарбоната натрия, затем водой, сушат над серноокислым натрием, отгоняют растворитель,

остаток перегоняют в вакууме. Выход 6,6 г (74,4%), т. кип. 89—91°/0,5 мм, n_D^{20} 1,5392, d_4^{20} 1,1052. Найдено %: С 74,50; Н 7,30. $C_{11}H_{12}O_2$. Вычислено %: С 74,98; Н 6,86. ТСХ на силуфол в системе бензол—ацетон (5:1), R_f 0,56. 2,4-Динитрофенилгидразон IV ($R=CH_3$), т. пл. 203—204° (из спирта). Найдено %: Н 16,02. Вычислено %: Н 15,72. Аналогично получают 1-изохроманилэтинилкетон (IV). Выход 50—52%, т. кип. 95—97°/0,5 мм, n_D^{20} 1,5338, d_4^{20} 1,0873. 2,4-Динитрофенилгидразон IV ($R=C_2H_5$), т. пл. 195—197°. Найдено %: Н 14,90; Вычислено %: Н 15,13.

Этиловый эфир изохроманил-1-карбоновой кислоты (II). Через раствор 7,9 г (0,05 моля) нитрила I в 25 мл абс. спирта пропускают ток хлористого водорода в течение 5 час. Прибавляют 40 мл 96% этилового спирта и кипятят 3—4 часа, отфильтровывают, фильтрат сгущают, остаток экстрагируют эфиром и промывают водой. Сушат над сернистым натрием, отгоняют растворитель и перегоняют в вакууме. Выход 8,0 г (77,8%), т. кип. 133—135°/1 мм, n_D^{20} 1,5248.

Этиловый эфир β -кето- β -(1-изохроманил)пропионовой кислоты (III). К алкоголяту натрия, полученному из 25 мл абс. спирта и 0,7 г (0,03 моля) натрия, прибавляют 2,8 г (0,013 моля) этилового эфира изохроманил-1-карбоновой кислоты (II) и 1,4 г (0,016 моля) этилацетата. Смесь кипятят 8 час., затем добавляют воду и экстрагируют эфиром. Водный слой подкисляют уксусной кислотой, экстрагируют эфиром, сушат над сернистым натрием, отгоняют растворитель, остаток перекристаллизовывают из абс. этилового спирта. Выход 2,4 г (59,8%), т. пл. 91°. Найдено %: С 67,91; Н 6,10. $C_{14}H_{16}O_4$. Вычислено %: С 67,72; Н 6,49.

IV ($R=CH_3$). К 2,4 г (0,09 моля) III добавляют 9 мл воды и 9 мл конц. соляной кислоты. Смесь кипятят 4—6 час., экстрагируют эфиром, сушат над безводным карбонатом натрия, отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Выход 1-ацетилизохромана (IV) 1,1 г (61,2%).

IV ($R=CH_3$). К 0,48 г (0,044 моля) порошкообразного гидрида лития в абс. эфире прикапывают смесь, состоящую из 7,84 г (0,038 моля) II и 6,7 г (0,074 моля) этилацетата. Кипятят на водяной бане 7—10 час., после охлаждения разлагают 30 мл воды, отфильтровывают, промывают 2 раза эфиром. К осадку добавляют 30 мл воды и 12 мл конц. соляной кислоты и кипятят на масляной бане при 130—140° 2 часа. Охлаждают, нейтрализуют углекислым калием, экстрагируют эфиром, сушат над безводным углекислым натрием, отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Выход IV ($R=CH_3$) 3,6 г (55,2%).

Оксим 1-изохроманилалкилкетона V. К 0,12 моля IV в 100 мл метанола и 12,5 г (0,18 моля) солянокислого гидроксилamina в 30 мл воды прикапывают 10 г карбоната натрия в 20 мл воды. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре 1—2 часа. Отгоняют досуха спирт, к остатку прибавляют тетрагидрофуран, нерастворившийся остаток отфильтровывают, отгоняют растворитель и перегоняют в вакууме. Выход оксима ($R=CH_3$) 43,9%, т. кип. 125—130°/0,15 мм. Найдено %: С 69,50; Н 7,24; N 7,29. $C_{11}H_{13}NO_2$. Вычислено %: С 69,10;

Н 6,85; N 7,32. Выход оксима 1-изохроманилэтилкетона 51,2%, т. кип. 158—160°/3 мм. Найдено %: С 69,92; Н 7,02; N 6,57. $C_{12}H_{15}NO_2$. Вычислено %: С 70,21; Н 7,37; N 6,82.

1-(1-Изохроманил)этиламин (VI). К 8,4 г (0,22 моля) АГЛ в абс. эфире прикапывают 21,8 г (0,11 моля) оксима V в смеси тетрагидрофурана и бензола (2 : 1). Кипятят 10—12 час., затем при охлаждении прибавляют 35 мл 5% раствора едкого натра. Смесь фильтруют, осадок промывают эфиром, сушат над сернокислым натрием, отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Выход 6,0 г (54,4%), т. кип. 100—103°/0,5 мм, n_D^{20} 1,5442, d_4^{20} 1,0740. Найдено %: С 74,12; Н 8,82; N 7,82. $C_{11}H_{15}NO$. Вычислено %: С 74,51; Н 8,53; N 7,90. ИК спектр, γ_{NH_2} , cm^{-1} 3300, 3370. ТСХ на силуфоле с подвижной фазой бутанол—уксусная кислота—вода (5 : 3 : 3), R_f 0,61, т. пл. гидрохлорида 183—184° (спирт—эфир).

Аналогично получен 1-(1-изохроманил)пропиламин (VI). Выход 50,3%, т. кип. 105—110°/0,5 мм, n_D^{20} 1,5380, d_4^{20} 1,0517. Найдено %: С 74,84; Н 9,37; N 7,69. $C_{12}H_{17}NO$. Вычислено %: С 75,34; Н 8,96; N 7,32. R_f 0,66 в той же системе, т. пл. гидрохлорида 179—181° (спирт—эфир).

ԻԶՈՔՐՈՄԱՆԻ ԱՇԱՆՑՑԱԼՆԵՐԸ

IV. 1-ԻԶՈՔՐՈՄԱՆԻԱԿԻԼ ԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ԵՎ ՆԲԱՆՑ ԱՇԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ա. Գ. ՍԱՄՈՂՈՒՐՈՎԱ, Ս. Օ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ Լ Է. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ

Իզոքրոման-1-կարբոնաթթվի նիտրիլի հիման վրա իրականացված են 1-ացետիլ-, 1-պրոպիոնիլ իզոքրոմանի սինթեզները: Վերջիններս համապատասխան օքսիմների միջոցով փոխարկված են 1-(1-իզոքրոմանիլ)ալկիլամինների:

ISOCHROMAN DERIVATIVES

IV. SYNTHESIS OF 1-ISOCHROMANYLALKYL KETONES AND THEIR DERIVATIVES

A. G. SAMODUROVA, S. O. VARTANIAN and E. A. MARKARIAN

The synthesis of 1-acetyl and 1-propionyl isochromans has been described starting with the nitrile of isochroman-1-carboxylic acid. The former were converted into 1-(1-isochromanyl)alkylamines through their corresponding oximes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. США 3438995 (1969).
2. H. Boehme, K. Lindenberg, Arch. Pharm., 301, 544 (1968).
3. H. Boehme, R. Prlesner, B. Unterhalt, Arch. Pharm., 299, 931 (1966).

ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СОПОЛИМЕРА
 ВИНЛАЦЕТАТ-ДИАЛЛИЛЦИАНАМИД

IV. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛОВОГО
 СПИРТА С АЛЬДЕГИДАМИ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Э. Б. САФАРЯН и А. Г. САЯДЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 15 IX 1977

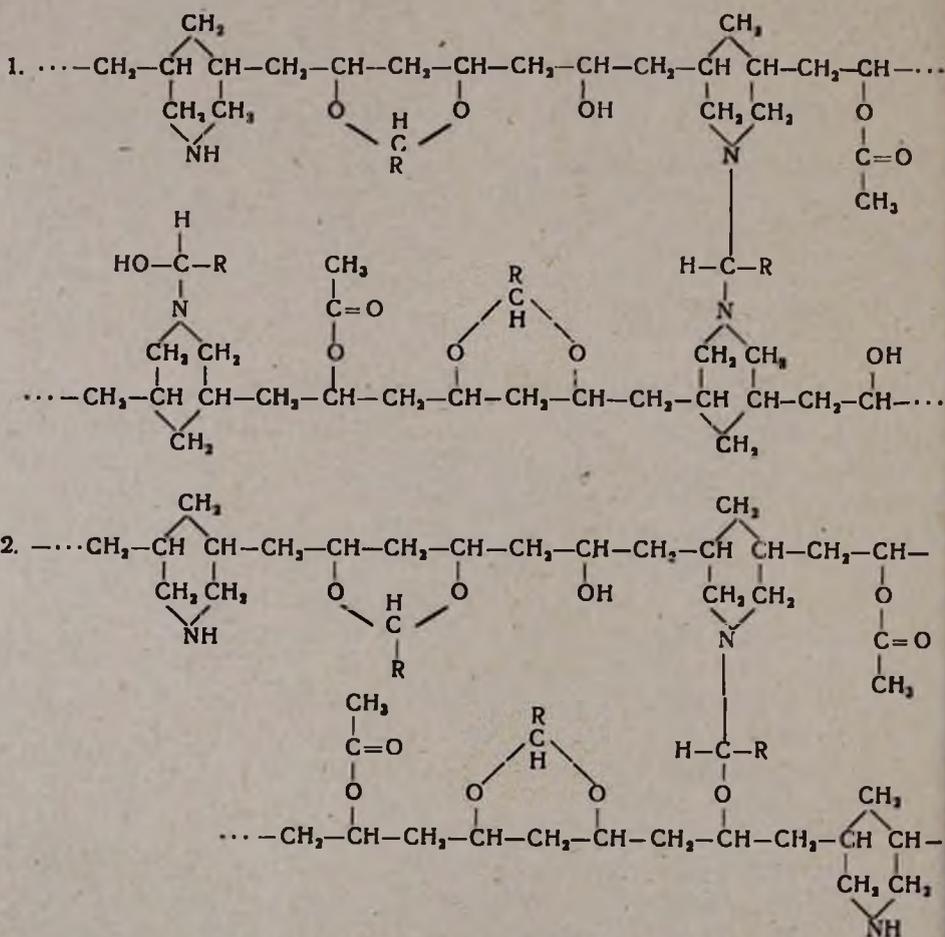
Изучено взаимодействие модифицированного поливинилового спирта, содержащего в полимерной цепи пиперидиновые звенья, с формальдегидом, ацетальдегидом и масляным альдегидом в водной среде. Показано, что в выбранных условиях обе функциональные группы модифицированного поливинилового спирта—гидроксильная и пиперидиновая, вступают в реакцию с альдегидами, образуя модифицированные поливинилацеталы пространственной структуры.

Табл. 1, библиограф. ссылки 4.

В литературе подробно изучено взаимодействие как гидроксильных групп поливинилового спирта с альдегидами [1], так и пиперидиновых звеньев циклического полидиаллиламина с формальдегидом, ацетальдегидом и масляным альдегидом [2]. При взаимодействии модифицированного поливинилового спирта (МПВС), содержащего две реакционноспособные функциональные группы, гидроксильную и пиперидиновую, с альдегидами возможны следующие реакции: 1. соседних гидроксильных групп с альдегидами; 2. гидроксильных групп различных макромолекул с альдегидами; 3. пиперидиновых групп различных макромолекул с альдегидами; 4. гидроксильных и пиперидиновых групп различных макромолекул с альдегидами. Исключается реакция между соседними пиперидиновыми звеньями с альдегидами вследствие изолированности пиперидиновых групп в исходном сополимере [3].

Вследствие образования 7-членных неустойчивых циклов конденсация соседних гидроксильных и пиперидиновых групп с альдегидами маловероятна. Реакция (1), по-видимому, является основной. Как показывает статистический расчет Флори [4], при ацеталировании ПВС степень превращения гидроксильных групп составляет 86,5%. В случае МПВС доля изолированных гидроксильных групп будет больше. Реакция (2) имеет место при более глубокой степени превращения, когда число гидроксильных групп мало. В начальной стадии процесса эта реакция исключается, т. к. число гидроксильных групп больше и образование 6-членных диоксановых циклов, с точки зрения термоди-

намиической устойчивости, протекает легко. В случае МПВС с незначительным содержанием пиперидиновых звеньев реакцией (3) можно пренебречь. Реакция (4) более вероятна в начальной стадии процесса. По мере уменьшения количества свободных гидроксильных групп вследствие реакции (1) и возникновения пространственных затруднений благодаря образованию диоксановых звеньев, вероятность реакции (4) должна уменьшаться. Причем вероятность протекания реакций (2), (3) и (4) должна уменьшаться с увеличением алкильных групп альдегидов и уменьшением содержания пиперидиновых групп в сополимере. Следовательно, следует ожидать образования модифицированного поливинилацетата пространственной структуры.



Взаимодействие МПВС с альдегидами изучалось в водных растворах, приготовленных из сухого МПВС, а также в гидролизате, полученном при кислотном гидролизе водной дисперсии сополимера винилацетат-диаллилцианамид. В качестве альдегидов применены муравьиный,

уксусный и масляный альдегиды. Соотношение формальдегида к МПВС составляло 20 : 100, ацетальдегида—70 : 100, масляного альдегида—60 : 100. Альдегиды подавались при 5—10°. При взаимодействии с формальдегидом через несколько минут после подачи альдегида наблюдалось гелеобразование, а в случае ацетальдегида и масляного альдегида через 5—10 мин. происходило комкообразование. Интересно отметить (табл.), что водный раствор МПВС даже без добавки кислоты подвергается ацеталированию вследствие кватернизации аминогрупп хлористым водородом. Во всех случаях полученные образцы полимеров не растворялись в обычных растворителях, что обусловлено возникновением пространственной структуры. Как и следовало ожидать, содержание ацетальных групп в полученных образцах ниже, чем при ацеталировании поливинилового спирта в аналогичных условиях.

Таблица

Изменение содержания ацетальных групп под действием кислот при ацеталировании МПВС в водных растворах

№ опытов	Содержание МПВС, %	Содержание HCl, %	Содержание уксусной кислоты, %	Содержание ацетальных групп		
				формаль-ных	этиляльных	бутираль-ных
1	7,0	—	—	11,5	—	—
	7,0	—	—	—	12,0	—
	7,0	—	—	—	—	34,0
2	7,0	1,0	—	19,0	—	—
	7,0	1,0	—	—	15,0	—
	7,0	1,0	—	—	—	38,0
3	7,0	1,0	6,5	21,0	—	—
	7,0	1,0	6,5	—	20,0	—
	7,0	1,0	6,5	—	—	39,5
Гидролизат 4	7,0	2,0	6,5	21,2	—	—
	7,0	2,0	6,5	—	21,0	—
	7,0	2,0	6,5	—	—	40,0

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏ-ԴԻԱԼԻԼՑԻԱՆԱՄԻԴ ՍՈՊՈԼԻՄԵՐԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՆԱԼՈՔ ՎԵՐԱՓՈՆՈՒՄՆԵՐ

IV. ԶՐԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ՄՈԴԻՖԻԿԱՑՎԱՍ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՍՊԻՐՏԻ ՓՈՆԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՐԵՆԻՐՆԵՐԻ ՀԵՏ

Է. Բ. ՍԱՅԱՐՑԱՆ և Հ. Գ. ՍԱՅԱԴՅԱՆ

Զրային միջավայրում ուսումնասիրված է մոդիֆիկացված պոլիվինիլ-սպիրտի փոխազդեցությունը ֆորմալդեհիդի, ացետալդեհիդի և կարազալդեհիդի հետ: Ցույց է տրված, որ մոդիֆիկացված սպիրտի երկու՝ հիդրօքսիդ և պոլիմերիզացիային ֆունկցիոնալ խմբերը փոխազդում են ալդեհիդների հետ, առաջացնելով տարածական կառուցվածքի մոդիֆիկացված պոլիվինիլացետալներ:

POLYMERIC TRANSFORMATIONS OF VINYL ACETATE-DIALLYLCIANAMIDE COPOLYMERS

IV. THE INTERACTION OF MODIFIED POLYVINYL ALCOHOLS WITH ALDEHYDES IN AQUEOUS MEDIUM

E. B. SAFARIAN and H. G. SAYADIAN

The interaction of modified polyvinyl alcohols with formaldehyde, acetaldehyde, and butyl aldehyde has been studied in an aqueous medium.

It has been shown that both hydroxyl and piperidine functional groups in the modified polyvinyl alcohols interact with the aldehydes forming space modified polyvinyl acetals.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, т. 2, Изд. АН СССР, М.—Л., 1960.
2. Э. Б. Сафарян, А. Г. Саядян, Арм. хим. ж., 30, 859 (1977).
3. А. Г. Саядян, Д. А. Симомян, Арм. хим. ж., 22, 528 (1969).
4. P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc., 61, 1518 (1939).

ПОЛИМЕРАНОЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СОПОЛИМЕРА
 ВИНИЛАЦЕТАТ-ДИАЛЛИЛЦИАНАМИД

V. ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ

Э. Б. САФАРЯН и А. Г. САЯДЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

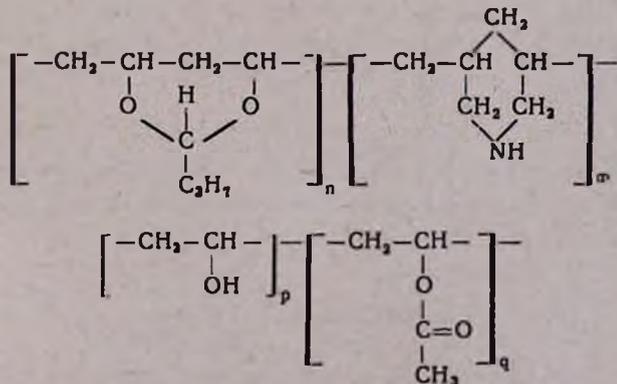
Поступило 16 IX 1977

Ацеталированием модифицированного поливинилового спирта масляным альдегидом в среде метанола получен модифицированный поливинилбутираль, содержащий в полимерной цепи пиперидиновые звенья. Определены физико-механические показатели нового сополимера.

Табл. 2, библиографических ссылок 2.

Как было показано ранее [1], при взаимодействии альдегидов с циклическим полидиаллиламином в среде метанола аминогруппы пиперидиновых звеньев не реагируют с альдегидами. Очевидно, аналогичное явление должно иметь место и при ацеталировании модифицированного поливинилового спирта (МПВС), содержащего пиперидиновые звенья, в метанольной среде.

При ацеталировании МПВС масляным альдегидом, как и следовало ожидать, только гидроксильные группы реагируют с масляным альдегидом. Структуру полученного поливинилбутираля можно представить так:



где $n=60\text{—}74\%$, $m=3\text{—}12\%$, $p=20\text{—}25\%$, $q=2\text{—}3\%$.

На основании экспериментальных данных установлены оптимальные условия ацеталирования МПВС [2]. Ацеталированию подвергались.

несколько образцов МПВС, содержащих различное количество пиперидиновых звеньев. Характеристики полученных образцов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика образцов МПВБ

Марки МПВБ	Содержание азота, %	Содержание звеньев, %				Вязкость 10% спирт. р-ра, сек	Теплостойкость по Вика, °С
		m	n	q	p		
МПВБ-3	0,57	3,2	73,8	2,7	20,2	88	65
МПВБ-5	0,80	5,3	69,9	2,9	21,9	70	67
МПВБ-7	1,23	8,8	64,8	2,6	23,8	25	72
МПВБ-10	1,78	11,5	60,0	3,0	25,6	10	78

Как видно из приведенных данных, содержание бутиральных групп в МПВБ уменьшается с увеличением содержания пиперидиновых звеньев в полимере и одновременно увеличивается содержание изолированных гидроксильных групп, не вступающих в реакцию ацеталирования.

Из образцов МПВБ были приготовлены пленки и определены их физико-механические показатели (табл. 2).

Таблица 2

Физико-механические показатели пленок МПВБ

Марки МПВБ	Предел прочности, кг/см ²	Относительное удлинение, %	Адгезия, кг/см ²	Электрическая прочность, кВ/мм ²
МПВБ-3	250—280	260	80—85	87,0
МПВБ-5	280—300	220	85—90	85,5
МПВБ-7	300—320	200	93—100	83,6
МПВБ-10	400—420	180	90—95	84,5

Приведенные данные показывают, что пленки на основе МПВБ имеют удовлетворительные физико-механические свойства и не уступают пленкам из обычного ПВБ.

Экспериментальная часть

В колбу загружается порошкообразный МПВС, добавляется метанол с таким расчетом, чтобы получилась 10% суспензия МПВС, и соляная кислота в количестве 1% от массы. Далее при перемешивании загружается масляный альдегид из расчета масляный альдегид: МПВС=

60:100 и поддерживается температура 60°. Продолжительность процесса 12 час. Полученный метанольный раствор поливинилбутираля разбавляется до 5% и осаждается водой.

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏ-ԴԻԱԼԻԿՆԱՆԱՄԻԴ ՍՈՊՈԼԻՄԵՐԻ
ՊՈԼԻՄԵՐԱՆԱԼՈԳ ՎԵՐԱՓՈԽՈՒՄՆԵՐ

V. ՄՈԴԻՖԻԿԱՑՎԱԾ ՊՈԼԻՎԻՆԻԹՐՈՒՑԵՐԱԼԻ ՍՍԱՑՈՒՄԸ

Է. Բ. ՍԱՖԱՐՅԱՆ և Հ. Գ. ՍԱՅԱԴՅԱՆ

Մեթանոլի միջավայրում կարագալդեհիդով մոդիֆիկացված պոլիվինիլ-սպիրտի ացետալացմամբ ստացված է մոդիֆիկացված պոլիվինիլբուտիրալ, որը պոլիմերային շղթայում պարունակում է պիպերիդինային օղակներ: Որպես ելանյութ օգտագործվել է վինիլացետատ-դիալիցիանամիդ սոպոլիմերի քիմիական վերափոխումից ստացված մոդիֆիկացված պոլիվինիլ սպիրտը: Որոշված են նոր սոպոլիմերի ֆիզիկո-մեխանիկական հատկությունները:

POLYMERIC TRANSFORMATIONS OF VINYL ACETATE—
DIALLYLCIANAMIDE COPOLYMERS

V. PREPARATION OF MODIFIED POLYVINYL BUTYRALS

E. B. SAFARIAN and H. C. SAYADIAN

Modified polyvinyl butyrals containing piperidine groups have been obtained from modified polyvinyl alcohols by way of acetalation with butyric aldehyde in a methanolic medium.

The physico-mechanical properties of the new copolymers have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. Б. Сафарян, А. Г. Саядян, Арм. хим. ж., 30, 859 (1977).
2. А. Г. Саядян, Э. Б. Сафарян, Г. П. Оганесян, Авт. свид. СССР 478030, Бюлл. изобр. № 27 (1975).

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 678.744

О ФАКТОРАХ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ СКОРОСТЬ
ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Р. С. АРУТЮНЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 2 XI 1978

До последнего времени общепринятой была мицеллярная теория эмульсионной полимеризации. Существующие трактовки этой теории принципиально отличаются друг от друга.

Согласно Харкинсу [1], Смигу и Иварту [2], первичные радикалы генерируются в водной фазе (при применении водорастворимых инициаторов), диффундируют в мицеллы эмульгатора, где и начинается рост цепи. Процесс продолжается в полимерно-мономерных частицах. Мономер до исчезновения капелек мигрирует в полимерно-мономерные частицы, причем диффузия мономера не лимитирует скорость полимеризации. Согласно [2], скорость полимеризации пропорциональна числу этих частичек, концентрации мономера в них, и поэтому в определенном интервале изменения конверсии скорость остается постоянной. Каждая полимерно-мономерная частица—это самостоятельный очаг полимеризации.

Медведев [3, 4] предполагает, что слои мицелл играют определяющую роль при эмульсионной полимеризации. Они являются основными очагами роста цепи. В ряде случаев инициатор распадается в слоях мицелл. Согласно Медведеву, между очагами полимеризации возможен массообмен.

Развивая представления Медведева, Мелконян [5, 6] предполагает, что инициатор адсорбируется на поверхности слоев мицелл, где и иницируется полимерная цепь. В росте цепи участвуют молекулы мономера, солюбилизованные в «капиллярах» мицелл, где они ориентированы. Таким образом, Мелконян полагает наличие «коллективных» актов в эмульсионной полимеризации.

Однако наши данные [7—10] по определению величины и скорости солюбилизации различных виниловых и диеновых мономеров в водных растворах анионоактивных и неионогенных ПАВ приводят к однозначному выводу о том, что скорость солюбилизации мономеров значитель-

но меньше скорости их полимеризации. Поэтому солюбилизация не может быть определяющим этапом при эмульсионной полимеризации. Кроме того, существуют экспериментальные факты, которые трудно объяснить на основе мицеллярной теории. Например, не совсем ясна роль эмульгатора. В литературе имеются работы, в которых описаны безэмульгаторная полимеризация [11, 12] или эмульсионная полимеризация в отсутствие мицелл [13]. Имеются неясности в топахимии распада инициатора и иницировании цепи, в объяснении влияния добавок, в частности неорганических солей, на кинетику эмульсионной полимеризации и т. д.

В последнее время Праведниковым и Грицковой [14] выдвинута новая немиецеллярная теория эмульсионной полимеризации, где развивается принципиально новая точка зрения о дроблении мономерных капелек по ходу процесса.

Исходя из [13, 14] можно полагать, что определяющую роль играет размер частиц эмульсии или число мономерных капелек (МК). Таким образом, скорость эмульсионной полимеризации будет зависеть от тех факторов, от которых зависит число МК. На наш взгляд, такими факторами являются межфазное поверхностное натяжение (σ), разность плотностей водных и органических фаз ($\rho_v - \rho_m$) и соотношение вязкостей мономерных и водных фаз (η_m/η_v).

Эмульгатор в основном выполняет две функции: уменьшает σ и стабилизирует МК. Уменьшение σ способствует дроблению и увеличению удельной поверхности МК. Для предотвращения коалесценции МК необходима некая минимальная концентрация защитника, которым может являться сам эмульгатор. Только при избытке эмульгатора возможно образование мицелл.

Действие добавок на поведение эмульгатора следует рассматривать в основном с точки зрения их влияния на стабилизирующие свойства последнего. Одновременно добавки влияют и на величину σ . Водорастворимый инициатор распадается в водной фазе, а маслорастворимый — в МК.

В работе [15] показано, что удельная поверхность капелек эмульсии типа М/В увеличивается с увеличением разности $\rho_v - \rho_m$ и соотношения η_m/η_v , что является результатом дробления капелек.

Аналогично в эмульсионных полимеризационных системах удельная поверхность или размер МК будет зависеть от разности $\eta_v - \eta_m$ и соотношения η_m/η_v . Возрастание вязкости неводной фазы способствует дроблению МК, и даже при низких конверсиях мономера должно происходить интенсивное дробление МК (Надо отметить, что по ходу процесса разность $\eta_v - \eta_m$ уменьшается, а δ должна увеличиваться).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. D. Harkins, J. Am. Chem. Soc., 69, 1428 (1947).
2. W. V. Smith, R. H. Ewart, J. Chem. Phys., 16, 592 (1948).

3. А. Шейнкер, С. С. Медведев, ДАН СССР, 97, III (1934).
4. С. С. Медведев Кинетика и механизм образования и превращений макромолекул. Изд. «Наука», М., 1968.
5. Л. Г. Мелконян, Э. Л. Шакарян, А. А. Шагинян, А. М. Зарафян, Арм. хим. ж., 22, 1062 (1969).
6. Л. Г. Мелконян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 111 (1970).
7. Л. Г. Мелконян, Р. С. Арутюнян, Е. Н. Атанасян, Арм. хим. ж., 29, 12 (1976).
8. Р. С. Арутюнян, А. Л. Пембеджян, Е. Н. Атанасян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 30, 288 (1977).
9. Р. С. Арутюнян, Н. М. Бейлерян, Е. Н. Атанасян, Л. Х. Симонян, Арм. хим. ж., 31, 560 (1978).
10. Р. С. Арутюнян, Уч. зап. ЕГУ, № 3, 70 (1978).
11. M. C. Wilkinson, R. A. Cow, Polymer preprints, 16, 781 (1975).
12. K. Furukawa, W. Nodde, J. Leklenc, Koll. Zeit., 250, 908 (1972); J. Melracken, A. Datumer, J. Appl. Sci., 18, 3365 (1974).
13. J. Ugelstad, M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff, J. Pol. Sci., 11, 5031 (1973).
14. И. А. Грицкова, Л. И. Седякова, Д. С. Мурадян, А. Н. Праведников, ДАН СССР, 238, 607 (1978).
15. «Эмульсии», под ред. Ф. Шермана, пер. с англ., Изд. «Химия», Л., 1972.