

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳ
ԵՐԱՅԻՆ ԱՆՆԱԿԱՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

Խ Մ Բ Ա Գ Բ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ե Գ Ի Ա

Գ. Հ. Գրիգորյան, Մ. Հ. Իճճիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Լ. Ա. Հա-
կոբյան, Հ. Ա. Մառնիշյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Թ. Մարտիրոսյան.
Ս. Գ. Մացոյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ա. Բ. Նալբանդյան (գլխ.
խմբագիր), Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան,
Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. քարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, И. А. Варданян, С. А. Вартанян, Г. О. Григорян,
М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора), Э. А. Маркарян, Г. Т. Мар-
тиросян, А. А. Матнишян, С. Г. Мацюкн (зам. глав. редактора),
А. Б. Налбандян (глав. редактор),
С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)

Օրգանական բիմբա

Պողոսյան Գ. Մ., Զուպիշնի Վ. Ն. — սիմ-ճբիադիւնադուհադդ պոլիմերներ . .	207
Մարյան Ն. Մ., Խաչատրյան Դ. Ս., Վարդապետյան Ա. Ա., Բադալյան Շ. Հ., Մա- րեսյան Ռ. Հ. — Ացեալացեալներ, ագեալացեալ-թթվական և մալո- նաթթվական էսթերներէ պիւլմուր 1,4-գիլոլ-2-բուտենոլ միջֆազ կա- ռուկէի պայմաններում	220
Ոսկանյան Մ. Գ., Դանգյան Յու. Մ., Փանոսյան Գ. Ա., Բադալյան Շ. Հ. — Ձեռ- գեցած միացութիւններէ առեկցիաներ, CXII. Ննայեալին ֆոսֆոնա- տներէ առեկցիան միակի հետ	225
Դարբինյան Է. Գ., Պողոսյան Ա. Ս., Էլիազյան Գ. Ա., Հասարայան Գ. Վ. — 1-Ակ- րիլոյիլ- և 1-մեապրիլիլպրոպիլներէ սինթէզ և պոլիմերացում . . .	230
Գրիբյան Ա. Գ., Դանիկյան Վ. Հ., Սարգսյան Ա. Ե., Նոյան Ռ. Վ., Դարբինյան Է. Գ., Մացոյան Մ. Գ. — 1-Վինիլ-3(Տ)մեթիլպրոպիլի ապիկալային պո- լիմերման կինետիկական պարամետրերը	234
Պողոսյան Գ. Մ., Ավանեսյան Է. Ս., Զուպիշնի Վ. Ն. — Մի քանի պոլիտրիմա- տներէ սինթէզը հիմնած 2-ֆենօքսի-4,6-բիս(4'-կարբօքսիֆենիլ)-սիմ- աբիադիլի քլորանիդիդիլի վրա	237
Գրիգորյան Ս. Գ., Արզումանյան Ա. Մ., Մանիշյան Հ. Ա., Մացոյան Ս. Գ. — Մալո- բային վինիլացեալիւնային խումբ պարունակող պոլիմերիզացիայի ըն- դունակ օլիգոէսթերներէ սինթէզը և հապոլիթիւնները	243
Հակոբյան Լ. Ա., Համբարձումյան Գ. Վ., Գևորգյան Ս. Բ., Հովակիմյան Է. Վ. — Ացեալիւնային միացութիւններէ ցիկլազմային համադրութիւնում . . .	247
Դարբինյան Է. Գ., Ալայան Ս. Վ., Ոսկանով Ս. Ե., Քինոյան Յ. Ս., Մացոյան Մ. Ս. — Ցինկի 3(Տ)-մեթիլպրոպիլային պոլիիւլումով էպօքսիդային խմբեր պնդեցման պրոցեսի հետազոտութիւնը	251
Չուխաջյան Գ. Ա., Գևորգյան Հ. Ք., Կարապետյան Ս. Ա., Դարբինյան Է. Ս. — Թժշկական նպատակներէ համար կիրառվող կենսահամառեղիւ, ինքնա- կաշիւ, երկշերտ պոլիմերային թաղանթներէ ստացում	255
Չուխաջյան Գ. Ա., Ղազարյան Ա. Վ., Գևորգյան Հ. Ք., Կարապետյան Ս. Ա., Դար- բինյան Է. Ս. — Երկշերտ, ինքնակաշիւ, կենսահամառեղիւ պոլիմերային թաղանթներէ ֆիզիկո-քիմիական հատկութիւններէ ուսումնասիրումը և նրանց մանրէագրման և փաթեթավորման եղանակներէ մշակումը . . .	259

Կարճ հաղորդումներ

Հակոբյան Լ. Ա., Փոքրիկյան Է. Վ., Սարգսյան Ա. Ե., Մատուրյան Ի. Ս., Հայրա- պետյան Ս. Մ., Մացոյան Ս. Գ. — Պերլիտի ազդի ազդեցութիւնը պոլի- վինիլացեալառի կազմավորման վրա պոլիմերիզացիան լցոնավորման ժա- մանակ	262
Գեորգյան Ս. Բ., Խառատյան Վ. Հ., Ղազարյան Վ. Բ., Հակոբյան Լ. Ա. — Գրադու- դիլանիլիւններէ սինթէզ միջֆազ կառուկի պայմաններում	265
Նիկողոսյան Լ. Լ., Ներսիսյան Կ. Ա., Սատիցա Տ. Յու., Ինճիկյան Մ. Հ. — Նա- ռիւմի գիլթիլֆոնֆիտի փոխազդեցութիւնը գիլթիլթի(3-քլոր-2-բուտե- նիլ)մոնիւմի քլորիդի հետ	267
Դարբինյան Է. Գ., Մացոյան Մ. Ս., Սահակյան Հ. Ա., Էլիազյան Մ. Ա. — Հրա- կայուն էպօքսիդային կոպոլիմերներ	268

Նամակներ խմբագրութեանը

Հակոբյան Լ. Ա., Հայրապետյան Ս. Մ., Փոքրիկյան Է. Վ., Սելիմյան Ա. Ե., Մա- ցոյան Ս. Գ. — Փոքիկերա պոլիքլորոպրենի ստացումը պոլիմերիզացիան լցոնավորման եղանակով	270
--	-----

ԳՄՏԻՀԻ-ում գեղանցաված հոգվածներէ ռեֆերատներ

Օվշիյան Վ. Տ., Զանուով Ա. Ն. — Պենտէրիտիւրի առաջընթաց մէջ գոլոր- շիւթումը խաղող ապարառի պայմաններում պողպատների կորզիլոյի ուսումնասիրութիւնը	270
--	-----

Органическая химия

Погосян Г. М., Заплишный В. Н. — сим-м-Триазинсодержащие полимеры	207
Морлян Н. М., Хачатрян Д. С., Вардапетян А. А., Матевосян Р. О., Баданян Ш. О. — Алкилирование ацетилацетона, ацетоуксусного и малонового эфиров 1,4-дихлор-2-бутеном в условиях межфазного ката- лиза	220
Восканян М. Г., Дангян Ю. М., Пакосян Г. А., Баданян Ш. О. — Реакции непредельных соединений. СХП. Еназленовые фосфонаты в реакции с аммиаком	225
Дарбинян Э. Г., Погосян А. С., Элиазян Г. А., Асратян Г. В. — Синтез и способность к полимеризации 1-акрилов- и 1-метакрилонипиразолов	230
Гзырян А. Г., Даниелян В. А., Сардарян А. Е., Езоян Р. В., Дарбинян Э. Г., Мацюян С. Г. — О некоторых кинетических параметрах радикальной полимеризации 1-винил-3(5)метилпиразола	234
Погосян Г. М., Аванесян Э. С., Заплишный В. Н. — Синтез некоторых по- лиарилатов на основе хлорангидрида 2-фенокси-4,6-бис(4'-карбоксифе- нил)-сим-м-триазина	237
Григорян С. Г., Арзуманян А. М., Матнишян А. А., Мацюян С. Г. — Син- тез и свойства полимеризационноспособных олигоэфиров с концевыми винилацетиленовыми группами	243
Акопян Л. А., Амбарцумян Г. В., Геворкян С. Б., Овакимян Э. В. — Цик- лолинейная сополимеризация ацетиленовых соединений	247
Дарбинян Э. Г., Алаян С. В., Восканов С. Е., Киоян Ф. С., Мацюян М. С. — Исследование процесса отверждения эпоксидных смол 3(5)-метилпи- разольным полихелатом цинка	251
Чухаджян Г. А., Геворкян И. Х., Карапетян С. А., Габриелян Э. С. — Получение биосовместимых самоклеющихся двухслойных полимерных пленок	255
Чухаджян Г. А., Газарян А. В., Геворкян И. Х., Карапетян С. А., Габ- риелян Э. С. — Физико-химические свойства и разработка методов стерилизации и упаковки двухслойных полимерных самоклеющихся пленок	259

Краткие сообщения

Акопян Л. А., Покриян Э. В., Сардарян А. Е., Цатурян И. С., Айра- петян С. М., Мацюян С. Г. — Влияние перлитового песка на форми- рование поливинилацетата при полимеризационном наполнении	262
Геворкян С. Б., Харатян В. Г., Гаваян В. Б., Акопян Л. А. — Синтез пропаргилланилинов в условиях межфазного катализа	265
Никогосян Л. Л., Нерсисян К. А., Сатина Т. Я., Инджикян М. Г. — Взаи- модействие диэтилфосфата натрия с хлористым диметилди(3-хлор-2- бутенил) аммонием	267
Дарбинян Э. Г., Мацюян М. С., Саакян А. А., Элиазян М. А. — Огнестой- кие эпоксидные композиции	268

Письма в редакцию

Акопян Л. А., Айрапетян Э. В., Покриян Э. В., Селимян А. Е., Ма- цюян С. Г. — Получение порошкообразного полихлоропрена методом полимеризационного наполнения	270
---	-----

Рефераты статей, депонированных в ВИНТИ

Овчян В. Н., Джанумов А. Н. — Исследование коррозии сталей в условиях работы выпарного аппарата производства пентаэритрита	270
---	-----

CONTENTS

Organic Chemistry

<i>Pogossian G. M., Zaplishni V. N.</i> — Polymers Containing s-Triazines . . .	207
<i>Morlian N. M., Khachatryan D. S., Vardapetian A. A., Matevosian R. O., Badanlian Sh. O.</i> — Alkylation of Acetylacetone, Ethyl Acetoacetate and Ethyl Malonate by 1,4-Dichloro-2-butene under Conditions of Interphase Catalysis	220
<i>Voskanian M. G., Dangian Yu. M., Panossian G. A., Badanlian Sh. O.</i> — Reactions of Unsaturated Compounds. CXIII. The Interaction of Enal-lic Phosphonates with Ammonia	225
<i>Darbinian E. G., Pogossian A. S., Ellazian G. A., Asratian G. V.</i> — Synthesis and Polymerization of 1-Acryloyl and 1-Methacryloylpyrazoles	230
<i>Gzirian A. G., Danellian V. A., Sardarian A. E., Yegoyan R. V., Darbinian E. G., Matsoyan S. G.</i> — Certain Radical Polymerization Kinetic Parameters of 1-Vinyl-3(5)methylpyrazole	234
<i>Pogossian G. M., Avanesian E. S., Zaplishni V. N.</i> — Synthesis of Some Polyarylates on the Basis of 2-Phenoxy-4,6-bis-(4'-carboxyphenyl)-s-triazine Acid Chlorides	237
<i>Grigorian S. G., Arzumanyan A. M., Matnitskian A. A., Matsoyan S. G.</i> — Synthesis and Certain Properties of Polymerizable Oligoesters with Terminal Vinylacetylenic Groups	243
<i>Akopian L. A., Ambartsumian G. V., Guevorkian S. B., Ovakimian E. V.</i> — The Cyclolinear Copolymerization of Acetylenic Compounds	247
<i>Darbinian E. G., Alayan S. V., Voskanian S. E., Kinoyan F. S., Matsoyan M. S.</i> — Investigation of the Hardening Process of Epoxy Resins by Zinc 3(5)-Methylpyrazolic Polychelates	251
<i>Chukhajian G. A., Guevorkian I. Kh., Karapetian S. A., Gabriellian E. S.</i> — Preparation of Bio-Compatible, Self-Sticking Bilayer Polymer Films	255
<i>Chukhajian G. A., Gazarian A. V., Guevorkian I. Kh., Karapetian S. A., Gabriellian E. S.</i> — The Physico Chemical Properties, Elaboration of Sterilization and Packing Methods of Self-Sticking Bilayer Polymer Films	259

Short Communications

<i>Akopian L. A., Pokrikian E. V., Sardarian A. E., Tsaturian I. S., Ayrapetian S. M., Matsoyan S. G.</i> — The Influence of Perlite Sand on the Polyvinylacetate Formation During Polymerization Fillings	262
<i>Guevorkian S. B., Kharatian V. G., Gavallan V. B., Akopian L. A.</i> — The Synthesis of Prepargylantines Under Conditions of Interphase Catalysis	265
<i>Nicogossian L. L., Nersessian K. A., Satina T. Ya., Injikian M. G.</i> — The Interaction of Sodium Diethyl Phosphite with Dimethyl-di(3-chloro-2-butenyl)ammonium Chloride	267
<i>Darbinian E. G., Matsoyan S. G., Saakian A. A., Ellazian M. A.</i> — Fire-Resistant Epoxide Compositions	268

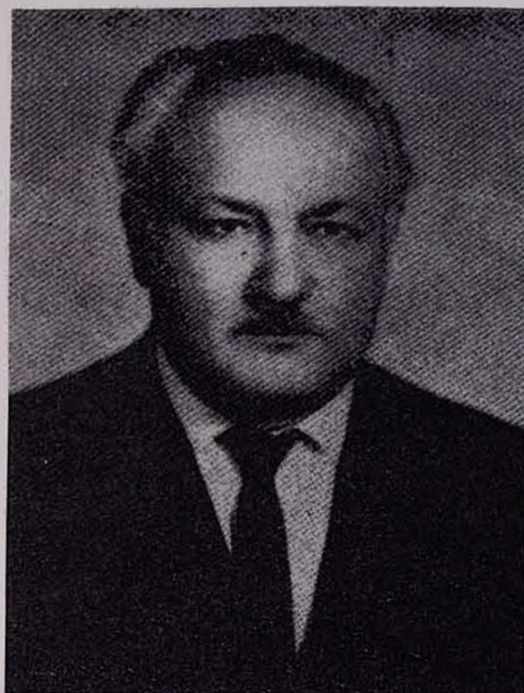
Letters of the Editor

<i>Akopian L. A., Ayrapetian S. M., Pokrikian E. V., Sellmian A. E., Matsoyan S. G.</i> — The Preparation of Powdered Polychloroprene by a Polymerization Filling Method	270
--	-----

Annotations of Papers Deposited at the AUISTI (All-Union Institute of Scientific and Technical Information)

<i>Ouchian V. N., Janumov A. N.</i> — Investigation of Steel Corrosion in the Operating Conditions of Evaporator for Obtaining Pentaeritrite . . .	270
--	-----

*Академику АН Армянской ССР
С. Г. МАЦОЯНУ — 60 лет.*



Многоуважаемый СТЕПАН ГРИГОРЬЕВИЧ!

Президиум и Отделение химических наук АН Армянской ССР, редакция «Армянского химического журнала» и вся химическая общественность республики сердечно поздравляют Вас с 60-летием со дня рождения и 35-летием научной деятельности.

Общепризнан Ваш большой вклад в развитие полимеризации неклассических мономерных систем. Вы по праву считаетесь одним из основоположников циклополимеризации. Общезвестны Ваши работы в области превращений ацетиленовых соединений, химии азолов, производных этиленимина, сичтеза и полимеризации функционально замещенных стиролов, олигомеров винилацетата и его производных. Неоценим Ваш вклад в дело воспитания молодых специалистов и подготовки высококвалифицированных научных кадров. Вы много внимания и сил уделили научно-организационной и общественной деятельности.

От всей души желаем Вам, видному ученому в области химии высокомолекулярных соединений и органического синтеза, доброго здоровья, новых творческих свершений.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.8 : 541.64 + 678.6/678.072

симм-ТРИАЗИНСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ

Г. М. ПОГОСЯН и В. Н. ЗАПЛИШНЫЙ

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 VII 1982

В данном обзоре рассмотрены и систематизированы литературные данные по вопросам получения, изучения свойств и применения полимеров, содержащих *симм*-триазиновый цикл в полимерной цепи. Основное внимание уделено полимерам, получаемым полимеризацией и поликонденсацией производных циануровой кислоты и дианурхлорида.

Полимеры, содержащие *симм*-триазиновый цикл в главной полимерной цепи (политриазины), наряду с высокой тепло-, термо- и хемостойкостью обладают хорошими диэлектрическими и дугогасящими свойствами, слабой газопроницаемостью, огнестойкостью, устойчивостью к ионизирующему излучению. Это открывает возможности широкого практического использования таких полимеров в традиционных, и особенно в новых и развивающихся отраслях промышленности в качестве герметиков, селективных мембран, поглотителей ультрафиолетового излучения, антипиренов, связующих для стеклопластиков.

В 1972 году Панкратов и Виноградова опубликовали обстоятельный обзор, посвященный химии политриазинов [1]. Однако накопившийся в последнее время фактический материал требовал обобщения и систематизации, чему и посвящен настоящий обзор.

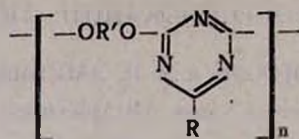
Создание политриазиновых структур в настоящее время развивается в двух основных направлениях: а) полициклотримеризация и полициклоконденсация нитрилов и их производных; б) поликонденсация и полимеризация *симм*-триазинсодержащих мономеров. Поскольку первое направление подробно освещено в обзорах [1, 2], нами рассмотрены только пути синтеза, важнейшие свойства и некоторые аспекты использования полимеров на основе мономеров—производных *симм*-триазина.

Наиболее важными и перспективными соединениями для получения политриазинов являются производные *симм*-триазина—циануровая кислота (ЦУК) и ее хлорангидрид—цианурхлорид (ЦХ). Превращения и перспективы применения ЦХ и его производных подробно изложены в [3, 4]. Специфические свойства ЦХ и его производных, достаточно высокая реакционная способность открывают широкие возможности использования их в качестве исходных мономеров в различных полиреакциях для создания политриазиновых структур. Обобщенный ниже фактический материал классифицирован по типу полиреакций, лежащих в основе создания политриазиновых структур.

Поликонденсационные политриазины

1. Полиэфиры

Поликонденсацией ЦХ и его монозамещенных производных с различными диолами синтезирован ряд политриазинов с эфирными связями:



Такие полиэфиры обладают высокой тепло- и термостойкостью, но имеют ограниченную растворимость в органических растворителях и низкую мол. массу [1]. Следует отметить, что низкомолекулярность—основной недостаток поликонденсационных политриазинов, по-видимому, связан с недостаточной подвижностью атомов хлора в ЦХ и его производных.

Политриазины, содержащие в полимерной цепи простые и сложные эфирные связи, продолжают исследоваться и в последние годы [5—29].

Коршак и др. [5] изучили кинетику поликонденсации 2,4-дихлор-6-дифениламино-*симм*-триазина с гидрохиноном, дианом, фенолфталеином и другими *бис*-фенолами в растворе в дифенилоксиде при 200—250°. Установлено, что полиреакция описывается уравнением первого порядка по каждому из компонентов и протекает по механизму S_N2 , а на ее скорость существенно влияет только кислотность *бис*-фенола. Аналогичные данные были получены Акутиным с сотр. [6] на других примерах.

Хорошо растворимый полиэфир получен межфазной поликонденсацией диана и цианурхлорида в системе водная щелочь—хлороформ [7]. Полиэфир устойчив в атмосфере азота до 400°, имеет унимодальное молекулярно-массовое распределение и среднечисловую ($\bar{M}_n$) и среднемассовую ($\bar{M}_w$) мол. массу $6,5 \cdot 10^4$ и $2,2 \cdot 10^5$, соответственно. На наш взгляд, данные о высокомолекулярности такого полиэфира сомнительны, тем более, что, как отмечают сами авторы, выход полиэфира порядка 60%, а из растворов он образует хрупкие пленки, что характерно для олигомеров, но не высокополимеров.

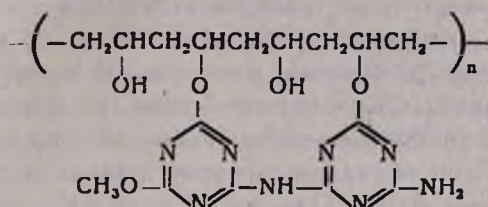
Экономи и др. [8] взаимодействием цианургалогенидов с полиэфиобразующими мономерами получили термостойкие ароматические полиэфиры разветвленного строения. Они хорошо перерабатываются традиционными методами и могут применяться в производстве термостойких покрытий, пленок, волокон и в качестве связующих для композиций, усиленных волокном.

В швейцарском патенте [9] сообщается, что нагреванием в токе азота гетероциклических диолов с *симм*-триазиновыми дикарбоновыми кислотами с последующим вакуумированием при 265—325° получены термостойкие полиэфиры, растворимые в смеси фенол-трихлорэтан (1:1) с температурой стеклования (T_g) 190—210°.

Позднее [10] Кутелов с сотр. описали поликонденсацию 2-дифениламино-4,6-дихлор-*симм*-триазинов с фосфазенсодержащими *бис*-фенолами в нитробензоле при 180—210°.

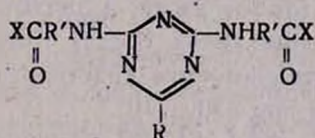
Константинова с сотр. [11, 12] получили и описали окрашенные ненасыщенные смешанные политриазины, а также окрашенные в темно-фиолетовые и черные цвета гомополимеры с т. разм. около 400°.

Интересные исследования по получению *симм*-триазинсодержащих производных поливинилового спирта и полиэтиленгликоля выполнены японскими авторами [13—17]. Изучены особенности гелеобразования полиэтиленгликоля с цианурхлоридом [16], а также поливинилового спирта с различными ди- и трифункциональными производными *симм*-триазина [13, 15]. Некоторые триазинсодержащие производные поливинилового спирта нашли применение для отделки тканей, как антистатик, для получения пленок и волокон. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы термические характеристики реакции поливинилового спирта с 2-метокси-4-амино-6-хлор-*симм*-триазином [17]. Установлено, что при нагревании указанных соединений в вакууме при 250° получают частично лестничные полимеры строения:



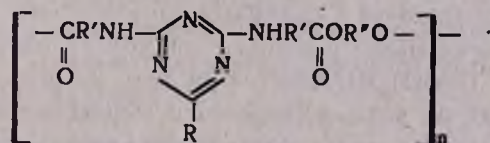
Антрианов с сотр. [18] поликонденсацией в расплаве 2-дифениламино-4,6-дихлор-*симм*-триазинов и различных аминозамещенных силоксанов в токе азота при 220° за 20 ч получили триазинсодержащие кремний-органические растворимые олигомеры, не разлагающиеся на воздухе до 380—400°.

Погосян с сотр. [19—26] синтезировали, изучили свойства и возможности практического применения ряда алифатических и ароматических полиэфиров, содержащих *симм*-триазиновый цикл в основной полимерной цепи. В качестве исходных *симм*-триазинсодержащих мономеров авторы использовали дикислоты и их хлорангидриды, содержащие аминогруппу у атома углерода триазинового цикла [19, 20, 24]:



где R=OAlx, N(Alk)₂, N(Ar)₂ и др.; R'=CH₂, n-C₆H₄; X=OH, Cl.

Высокотемпературной поликонденсацией таких дикислот и их хлорангидридов с некоторыми гликолями и *бис*-фенолами в инертном растворителе [20—25] получен ряд полиэфиров строения:



где R и R'—те же, что в вышеуказанных мономерах, R''—остатки гликолей или бис-фенолов. В [24] показано, что наивысшей тепло- и термостойкостью обладают полиэфиры с R'=*n*-фенилен. Все полученные полиэфиры представляют собой порошки серого, коричневого и черного цветов с т. разм. 165—285° и T_с 161—275°. Они растворимы в сильно полярных органических растворителях и минеральных кислотах, имеют характеристическую вязкость ([η]) до 0,18 дл/г при 20°. При нагревании на воздухе такие полимеры устойчивы до 210—320°, а наиболее термостойкие полимеры, содержащие дифениламинный остаток в положении 2 триазинового цикла. Полученные полимеры имеют $\overline{M}_n$ в пределах 2000—4000; фактически авторам удалось получить лишь сравнительно высокомолекулярные олиготриазины. Некоторые из полученных олиготриазинов [26] использованы в качестве модифицирующих добавок эпокси-дных смол.

Обрабатывая дикарбоновую кислоту производным 2-дифениламино-4,6-бис(2-оксиэтокси)-симм-триазина и действуя на образовавшийся эфир производным кислоты общей формулы $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}'')\text{COOH}$ в присутствии водоотнимающего средства, растворителя и ингибитора, авторы [27, 28] синтезировали ненасыщенные эфиры, на основе которых получены термостойкие до 280° полимеры. Полимеры типа полиэфирами-дов с простыми и сложными эфирными связями, пригодные для изготовления электроизоляционных материалов, лаков и эмалей, описаны в патенте [29].

2. Полиамиды, полиимиды и родственные им полимеры

Наряду с гетероцепными политриазинами, содержащими в основной цепи эфирные группы, в литературе описаны и полимеры, содержащие аминные, амидные и имидные группы, также полученные на основе производных триазина. По тепло- и термостойкости такие полимеры, как правило, превосходят полиэфиры, но по растворимости в доступных органических растворителях значительно им уступают. С целью получения полимеров с хорошей растворимостью Кутепов [30] высокотемпературной поликонденсацией в инертном растворителе дихлортриазинов с N-замещенными ароматическими диаминами получил полиамины, не содержащие водорода у атомов азота, а значит, и не способные образовывать сильные водородные связи. В силу этого полученные полимеры отличаются хорошей растворимостью (растворяются даже в хлороформе) и теряют до 5% веса при 430—470°.

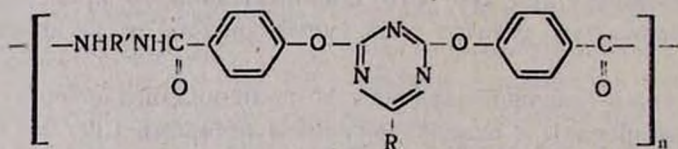
Позднее Кутепов и Санина [31, 32] получили политриазиниламины с кардовыми группировками, а также изучили кинетику высокотемпературной поликонденсации 2,4-дихлор-6-фенил-симм-триазина со вторичными диаминами и показали, что поликонденсация протекает по механизму S_N2.

Крей и Винтер [33—35] осуществили синтез высокотермостойких полиимидов взаимодействием в полярных растворителях соответствующих диаминопроизводных симм-триазина с диангидридами тетракарбоновых кислот формулы: $\text{O}(\text{CO})_2\text{R}(\text{CO})_2\text{O}$. При этом на первой стадии получались соответствующие полиамидокислоты, термической или химической имидизацией которых синтезированы растворимые полиимиды строения:

Риозо и др. [46] высокотемпературной поликонденсацией в растворе (ДМСО, ДМФА) диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты с 2-алкиламино-4,6-дигидразино-*симм*-триазином, с последующим удалением растворителя и имидизацией нагреванием в вакууме синтезировали полиимиды с $[\eta]$ около 0,15 *дл/г* и мол. массой около 16000. С увеличением длины алкильного радикала в положении 2 триазинового цикла улучшается их растворимость и убывают плотность и упорядоченность строения. Термическое разложение таких политриазинов протекает в три стадии: первая стадия (начало разложения) наблюдается в интервале 380—410°, вторая—при 410—480° и третья (окислительное разложение)—при температурах выше 480°.

Взаимодействием *симм*-триазинсодержащих макрогетероциклов с ароматическими диаминами при 110° в растворе в ДМФА и в токе азота Берлин с сотр. [47] получили макрогетероциклические полиамины, представляющие собой серого цвета нерастворимые порошки с мол. массой (по конечным группам) 2600 и т. начала разложения 425°.

Авторы [48—53] для синтеза *симм*-триазинсодержащих полиамидов в качестве исходных поликонденсационных мономеров использовали хлорангидриды 2-замещенных 4,6-*бис*(*n*-карбоксифенокси)-*симм*-триазинов. Неравновесной поликонденсацией на границе раздела фаз таких хлорангидридов с алифатическими и ароматическими диаминами в системе органический растворитель—вода [48—50] синтезирован ряд полиамидов строения:



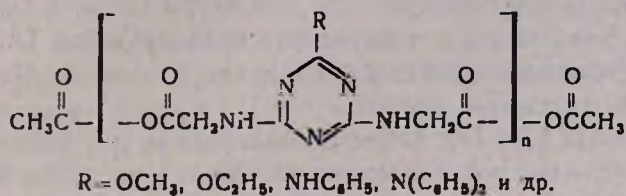
где R—Cl, OAlk, N(Alk)₂ и др.; R'—остатки алифатических и ароматических диаминов. Полученные порошкообразные полиамиды имеют т. разм. 200—400°, они растворимы в ДМФА, ДМСО, N-метилпирролидоне, *m*-крезоле, серной и муравьиной кислотах. Сочетанием дихлортриазинов с остатком *n*-оксibenзойной кислоты авторы синтезировали дикарбоновые кислоты и высокореакционноспособные хлорангидриды на их основе, что позволило методом межфазной поликонденсации впервые получить высокомолекулярные ($\bar{M}_w$ до 200000) триазинсодержащие полиамиды. По данным ТГА, в зависимости от строения диамина и радикала в положении 2 триазинового цикла, т. начала разложения полиамидов находятся в интервале 270—380° (на воздухе). Подробно изучены термомеханические свойства полученных политриазинов [52]. С целью улучшения растворимости на основе *n*-фенилендиамина, гексаметилендиамина, фенолфталеина и хлорангидрида 2-диэтиламино-4,6-*бис*(*n*-карбоксифенокси)-*симм*-триазина синтезирован ряд омешанных полиамидов и полиамидоарилатов [50]. Некоторые из них могут быть использованы в качестве эффективных (повышающих эластичность, прочность, тепло- и термостойкость) модифицирующих добавок эпокси-дных композиций [53].

В ряде японских патентов [54—58, 60] сообщается о получении полиамидных волокон с повышенной тепло-, термо- и светостойкостью, а также с улучшенной окрашиваемостью, путем добавок в традиционные волокнообразующие полимеры (типа анида) различных производных *симм*-триазина. В патентах [59, 61, 62] описаны способы получения тепло- и огнестойких полиамидных композиций (в том числе окрашенных), нашедших применение в качестве антипиреновых добавок и красителей электроизоляционных материалов.

Ароматические симм-триазинсодержащие полицианамиды, обладающие термостойкостью порядка 440—500°, получены Коршаком и др. [63] реакцией полициклотримеризации олигоамидо-*бис*(цианамидов).

3. Полиангидриды

Полиангидриды, содержащие *симм*-триазиновый цикл в главной полимерной цепи, впервые описаны авторами [64]. Синтез таких полиангидридов осуществляли полиангидридизацией в две стадии:



Полученные полиангидриды представляют собой сравнительно низкомолекулярные ($[\eta] = 0,13—0,17 \text{ дл/г}$) различных оттенков коричневого цвета порошки, растворимые в сильно полярных органических растворителях с т. разм. 160—290°.

Позднее [65] в аналогичных условиях синтезирован также ряд полиангидридов на основе 2-замещенных 4,6-*бис*-(*n*-карбоксифенокси)-*симм*-триазинов; они имеют т. разм. 145—275°. По данным ТГА, такие полиангидриды более термостойки по сравнению с полиангидридами на основе диглицил-*симм*-триазинов.

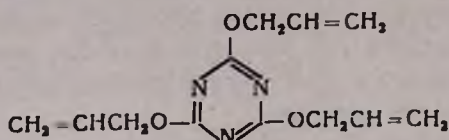
В [26, 66] показано, что *симм*-триазинсодержащие полиангидриды и полупродукты их синтеза (смешанные ангидриды) являются эффективными отвердителями-модификаторами эпоксидиановых смол. Некоторые из них нашли применение в получении высокотеплостойких эпоксидных композиций, превосходящих по физико-механическим свойствам традиционные композиции на основе эпоксидных смол и фталевого ангидрида [66, 67].

Полимеризационные политриазины

При использовании в качестве исходных мономеров производных ЦУК и ее хлорангидрида, содержащих ненасыщенные (преимущественно двойные) связи, реакцией радикальной полимеризации получают полимеризационные политриазины. В последнее десятилетие опубликован ряд интересных работ, посвященных синтезу, исследованию свойств и возможностей практического использования таких полимеров [68—110].

1. Гомополимеры

Широкое применение в синтезе полимеризационных политриазиннов нашел триаллиловый эфир циануровой кислоты (ТАЦ)



особенности полимеризации которого описаны в [68—75].

Гилхем и Менцзер [68, 69] показали, что при термической полимеризации ТАЦ (280—580°K) с увеличением плотности шивков процесс полимеризации замедляется, в результате чего исчерпывающей реализации двойных связей достичь не удастся. К аналогичным выводам пришли также Балицкая и др. [70, 71]. Отмечается также [69, 72, 74, 75], что при глубоких степенях превращений и с повышением температуры процесса наблюдается изомеризация структуры ТАЦ в триаллилизациануратную. Сообщается о возможности полимеризации ТАЦ при действии ультрафиолетового излучения [73]; при этом образуется твердый, устойчивый к окислению полимер.

Авторы работ [76, 77] полимеризацией ТАЦ в массе в условиях всестороннего сжатия под давлением 40—50 атм получили монолитные прозрачные образцы полимеров, которые при нагревании на воздухе теряют 10% массы при 355°. Такая же потеря массы у полимера ТАЦ, полученного в массе без давления, наблюдается при 310°. Изучение строения полученных образцов полимеров показало, что при полимеризации без давления происходит изомеризация триазинового цикла, чего не наблюдается при проведении процесса под давлением.

Кава и др. [78] изучили радикальную полимеризацию 2-(*n*-винилфенил)-4,6-диамино-*симм*-триазинов в присутствии динитрила азо-бис-изомасляной кислоты в растворе ДМФА и ДМСО и получили ряд растворимых политриазиннов с выходом 73—91% и $[\eta]=0,26\text{—}0,325$ дл/г. Термостойкость этих полимеров высокая: при нагревании на воздухе они теряют 10 и 15% веса при 375 и 400°, соответственно.

Авторы [79] установили, что при УФ облучении моностирилтриазинов в растворе в толуоле наблюдается образование димеров циклобутановой структуры, а дистирилтриазинов—олигомеров, содержащих триазиновые и циклобутановые кольца.

Исследованию процессов радикальной полимеризации различных 6-изопропенил-*симм*-триазинов посвящены работы Юки и др. [80—89]. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследована термодинамика полимеризации 2-замещенных 4-амино-6-изопропенил-*симм*-триазинов [80—83] в интервале 120—170°. Отмечается, что повышение температуры полимеризации снижает предельную конверсию, при этом удельная скорость полимеризации носит экстремальный характер. Исследована также сополимеризация 6-изопропенил-*симм*-триазинов со стиролом, определены константы сополимеризации, теплоты и энтропии плавления и полимеризации. Ряд работ [87—89] посвящен

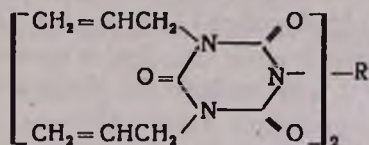
изучению инициированной γ -лучами постполимеризации 2-амино-4-N-метиланилино-6-изопропенил-симм триазины в условиях переохлажденной жидкости и в стеклообразном состоянии. Для некоторых изопропенил-симм-триазинов [84, 85] доказано существование α - и β -диморфных форм, сильно (на 16—27°) отличающихся значениями температур плавления.

Конденсацией тринатриевой соли изотиануровой кислоты и 1,4-дихлор-2-бутена в ДМФА получен термореактивный полимер, дальнейшая термическая полимеризация которого при 120—220° приводит к полимеру трехмерной структуры, устойчивому к концентрированным растворам минеральных кислот и щелочей с термостойкостью на воздухе 280° [90].

2. Сополимеры

Как и в случае гомополимеризации, сополимеризация непредельных производных симм-триазины, содержащих две и более изолированных ненасыщенных связей, с другими мономерами приводит к образованию неплавких и нерастворимых продуктов трехмерного строения. Однако сравнительно недавно появились сообщения о возможности (вопреки установившемуся мнению) получения сополимеров, не обладающих жесткой структурой на основе ди- и даже тетрафункциональных триазиновых мономеров.

Так, Федоренко и др. [91] синтезировали новые производные изотиануровой кислоты формулы



и показали, что они не приводят при модификации ими к полимерам трехмерного строения. Такие соединения хорошо совмещаются с виниловыми мономерами, придавая сополимерным изделиям высокую термостойкость, ударную прочность, масло- и светостойкость. В другой работе [92] сообщается, что сополимеризация алкилдиаллилизотиануратов с метилметакрилатом протекает с участием одной двойной связи диаллилового мономера. Вторая двойная связь вовлекается в реакцию в незначительной степени. Сообщается также [93] о возможности синтеза растворимого сополимера хлоропрена и диаллилового эфира 2-пиперидил-4,6-диглицил-симм-триазины. Но такие сообщения единичны. Практически все описанные сополимеры на основе многофункциональных триазиносодержащих мономеров трехмерны.

Авторы [94] частичным аминоллизом триаллилцианурата синтезировали 2-амино-4,6-диаллилокси-симм-триазины, которые применили в качестве сшивающих агентов полимеров для повышения их стабильности при хранении. Интересные сополимеры звездообразного строения на основе триаллилцианурата получили авторы [95] и применили их для калибровки в гель-хроматографии.

Кутепов с сотр. [96] сополимеризацией акриловых эфиров триглицидилизоцианурата с виниловыми мономерами синтезировали трехмерные сополимеры с твердостью по Бринеллю 28---32 кг/мм² и температурой начала деформации около 320°. Они же [97] радикальной сополимеризацией ненасыщенных олигомеров *симм*-триамина с виниловыми мономерами получили сополимеры, способные отверждаться при 18—25°.

Трехмерного строения сополимеры, обладающие повышенной термостойкостью, синтезированы на основе диаллиловых эфиров 2-замещенных 4,6-диглицил-*симм*-триазинов [98]. При радикальной сополимеризации в массе и в растворе при 80° в присутствии перекиси бензоила с метилакрилатом и акрилонитрилом уже небольшие (порядка 0,1 моля) добавки указанных диэфиров приводят к образованию трехмеров. Полученные сополимеры обладают на 10—50° большей термостойкостью на воздухе по сравнению с гомополимерами акрилонитрила и метилакрилата.

Радикальной сополимеризацией 2-амино-4-анилино-6-*транс*-пропencil-*симм*-триамина со стиролом при 60° получен сополимер с $[\eta]$ 0,2 дл/г [99]. Константа сополимеризации производного триамина $g_2=0$, что указывает на отсутствие его гомополимеризации. Сшивающиеся сополимеры кислого и основного характера на основе сложных виниловых эфиров и ненасыщенных производных триамина нашли применение при получении лакокрасочных и нетканых материалов, клеев и композиций [100].

Окрашенные сополимеры стирола, акрилонитрила и аллилокси-производного триамина, содержащего в положении 2 триазинового цикла антрахинониламино группировку, описаны в [101, 102].

Для формирования акриловых волокон и пленок с повышенной размерной стабильностью и шелкоподобным грифом авторы [103, 104] использовали тройные сополимеры акрилонитрила, белка и мономеров ненасыщенного производного триамина.

В [105] описан синтез диаллиловых эфиров моноаминозамещенных *симм*-триазинов. Показано, что такие эфиры легко совместимы с полиолефинами, а при облучении электронами таких совмещенных смесей происходит «пришивание» диэфиров к полиолефинам. В полученных сополимерах триазиносодержащие структуры играют роль антиоксидантов; при этом сополимеры остаются стабильными даже после продолжительного вымывания метанолом, в то время как традиционные антиоксиданты в таких условиях полностью вымываются.

Авторы [93] синтезировали сополимер хлоропрена и диаллилового эфира триазиносодержащей дикислоты, на основе которого получили клей, пригодный для крепления резины к металлам, отличающийся повышенной термостойкостью. Резина на основе такого сополимера характеризуется повышенной прочностью, слабой набухаемостью в органических растворителях, в 2 раза меньшей усадкой и остаточным удлинением по сравнению с наиритом ПХК.

Вопросам модификации изделий из поливинилхлорида производными *симм*-триамина посвящен обзор [106] и работа советских авторов [107]. В [108, 109] сообщается об использовании различных производ-

ных симм-триазина и гексагидро-симм-триазина для получения устойчивых к термоокислительной деструкции и трудновоспламеняемых композиций на основе полипропилена, а также о получении мелкодисперсных вспенивающихся трудновоспламеняемых полимеров на основе стирола и производных триазина [110].

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, Усп. хим., 41, 117 (1972).
2. В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. А. Панкратов, Усп. хим., 48, 148 (1979).
3. В. И. Мур, Усп. хим., 33, 182 (1964).
4. E. M. Smolin, L. Rappoport, s-Triazines and derivatives, N. Y., INC, 1959, p. 45.
5. А. К. Микитаев, Д. Ф. Кутепов, В. В. Коршак, Л. Г. Захарченко, Вопросы физ. химии полимеров, Нальчик, 1972, № 1, с. 44.
6. Л. А. Королева, Л. А. Фоднилова, М. С. Акутин, ВМС, А15, 923 (1973).
7. G. Allen, A. G. Boos, Pol., 15, 56 (1974).
8. J. Economy, S. G. Cottis, B. Nowak, Пат. США 3772250 (1973); РЖХ, 20С451П (1974).
9. Швейц. пат. 598295 (1977); Бюлл. изобр. № 7, 218 (1978).
10. А. А. Алексеев, В. В. Киреев, Д. Ф. Кутепов, Деп. ВИНТИ № 2844—77 (1977).
11. Т. Н. Константинова, А. С. Драганов, С. В. Шопова, Докл. Болг. АН, 29, 1011 (1976).
12. Т. Н. Константинова, А. С. Драганов, В. Г. Борисова, Докл. Болг. АН, 29, 1015 (1976).
13. О. Ясунцузу, Яп. пат. 47867 (1972); РЖХ, 20С396П (1973).
14. И. Тацуо, Г. Хиро, В. Тецуюми, И. Яохинико, К. Тецухиро, Ц. Тацухи, О. Масамитсу, Пат. США 3700662 (1972); РЖХ, 19Н200П (1973).
15. K. Kitamura, M. Hiro, I. Sclnohara, J. Chem. Soc. Jap., № 12, 2434 (1973).
16. Пат. США 3705877 (1972); РЖХ, 20С471П (1973).
17. G. Tomoko, N. Masamitsu, O. Masao, Kobunshi Kagaku, 29, 946 (1972); РЖХ, 12С151 (1973).
18. К. А. Андрианов, В. В. Астахин, Д. С. Хасиева, Н. П. Гашикова, ВМС, А16, 2255 (1974).
19. Г. М. Погосян, В. Н. Заплишный, Арм. хим. ж., 29, 259 (1976).
20. В. Н. Заплишный, И. А. Асатуриян, Г. М. Погосян, Арм. хим. ж., 29, 505 (1976).
21. В. Н. Заплишный, И. А. Асатуриян, Г. М. Погосян, Арм. хим. ж., 29, 717 (1976).
22. Г. М. Погосян, В. Н. Заплишный, И. А. Асатуриян, Арм. хим. ж., 30, 74 (1977).
23. Г. М. Погосян, В. Н. Заплишный, И. А. Асатуриян, Арм. хим. ж., 30, 83 (1977).
24. Г. М. Погосян, В. Н. Заплишный, И. А. Асатуриян, Арм. хим. ж., 30, 342 (1977).
25. В. Н. Заплишный, Г. М. Погосян, Тез. молодежной конф., посвященной 60-летию Великого Октября, Ереван, 1978, с. 93.
26. В. Н. Заплишный, Канд. дисс., Ереван, 1978.
27. С. А. Гласко, Д. Ф. Кутепов, Л. А. Денисова, Л. Л. Столярова, Авт. свид. СССР 326192 (1972); Бюлл. изобр., № 4, 77 (1972).
28. Д. Ф. Кутепов, С. А. Гласко, ВМС, 15Б, 203 (1975).
29. G. Thomas, L. I. Dantel, Пат. США 3737432 (1973); РЖХ, 6С413П (1974).
30. Д. Ф. Кутепов, Пласт. массы, № 12, 43 (1970).
31. Н. Н. Сакина, Д. Ф. Кутепов, Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, № 102, 40 (1978).
32. Н. Н. Сакина, Д. Ф. Кутепов, ВМС, А19, 1892 (1977).
33. R. E. A. Winter, R. J. Kray, Пат. ФРГ 2038275 (1971); С. А. 74, 127005 (1971).
34. R. J. Kray, R. E. A. Winter, Пат. США 3666723 (1972); РЖХ, 4С370П (1973).
35. R. J. Kray, R. E. A. Winter, Пат. США 3803075 (1974); РЖХ 6С491П (1975).
36. В. И. Азаров, В. В. Фефилов, Б. П. Воробьев, Б. Н. Митюхин, Н. П. Анциферова, Т. В. Девдериани, Авт. свид. СССР 376406 (1973); Бюлл. изобр. № 17, 790 (1973).

37. Ю. А. Муравьев, В. Н. Клюев, Авт. свид. СССР 394399 (1973); Бюлл. изобр. № 34, 85 (1973).
38. Ф. Акио, С. Акира, С. Акио, Х. Исаму, Я. Кацутоси, Яп. пат. 4832788 (1973); РЖХ, 15С413П (1974).
39. Т. Unishi, А. Yuuki, К. Araki, I. Honda, J. Synth. Org. Chem. Jap., 31, 161 (1973).
40. Т. Unishi, S. Kashiuchi, К. Araki, I. Honda, Kogyo Kagaku Zasshi, 74, 121 (1971).
41. Р. О. Gervasi, S. Petris, D. Lupinacci, Eur. Polym. J., 11, 233 (1975).
42. М. Rio, I. Behnke, Пат. ФРГ 2326473 (1974); РЖХ, 16С303П (1975).
43. О. Такао, Т. Сюньити, К. Макао, Яп. пат. 3747 (1972); РЖХ, 6С364П (1973).
44. М. С. Millot, J. Lezec, R. Audebert, C. Qulvoron, Bull. soc. chim. Fr., 5, 1380 (1975).
45. К. Юкиеси, Э. Юмио, И. Дзедзи, М. Гофу, Яп. пат. 4930712 (1974); РЖХ, 8С348П (1975).
46. Т. Ryozi, U. Terunobu, Н. Itaru, К. Toshio, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 15, 1785 (1977).
47. Ю. Г. Воробьев, Р. П. Смирнов, А. А. Берлин, З. К. Тимохина, Авт. свид. СССР 527451 (1976); Бюлл. изобр. № 33, 78 (1976).
48. Г. М. Погосян, И. А. Асатурян, В. Н. Заплишный, Арм. хим. ж., 29, 597 (1976).
49. Г. М. Погосян, И. А. Асатурян, В. Н. Заплишный, Арм. хим. ж., 29, 963 (1976).
50. Г. М. Погосян, И. А. Асатурян, В. Н. Заплишный, Э. Б. Бохан, Арм. хим. ж., 30, 337 (1977).
51. Г. М. Погосян, И. А. Асатурян, В. Н. Заплишный, Арм. хим. ж., 30, 1016 (1977).
52. И. А. Асатурян, В. Н. Заплишный, В. Г. Харатян, Г. М. Погосян, Арм. хим. ж., 33, 662 (1980).
53. И. А. Асатурян, В. Н. Заплишный, Г. М. Погосян, Пласт. массы, № 2, 57 (1981).
54. J. D. Garforth, Пат. США 3622543 (1971); РЖХ, 13С1182П (1974).
55. К. Chitnra, К. Ито, S. Takajime, М. Катате, Яп. пат. 7127678 (1971); С. А., 77, 36201v (1971).
56. А. Saketa, Т. Nizoguchi, А. Sasaki, Яп. пат. 7127076 (1971); С. А., 77, 63209k (1971).
57. Н. Kimura, А. Furuschima, Т. Tanijikhi, К. Kuto, Яп. пат. 7118666 (1977); С. А., 77, 21427z (1971).
58. А. Сакада, А. Сааки, Яп. пат. 5027492 (1975); РЖХ, 20С386П (1976).
59. А. Судзуки, С. Осава, Яп. пат. 492355 (1974); РЖХ, 20С476П (1974).
60. Ю. Кавахара, Ю. Эндо, Д. Ибата, Г. Мацумото, Яп. пат. 4930712 (1974); РЖХ, 8С348П (1975).
- РЖХ, 8С348П (1975).
61. М. Исими, К. Таканосэ, Т. Судзуки, Яп. пат. 515678 (1976); РЖХ, 2С325П (1977).
62. К. Миёси, Ю. Омура, Яп. пат. 53125459 (1978); РЖХ, 18Т135П (1979).
63. В. В. Коршах, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, Д. Ф. Кутепов, Л. С. Выгодский, Т. Н. Щукиров, Г. С. Гурович, Авт. свид. СССР 702034 (1979); Бюлл. изобр. № 45, 110 (1979).
64. Г. М. Погосян, В. Н. Заплишный, И. А. Асатурян, Арм. хим. ж., 29, 1043 (1976).
65. Г. М. Погосян, И. А. Асатурян, В. Н. Заплишный, Арм. хим. ж., 31, 267 (1978).
66. И. А. Асатурян, В. Н. Заплишный, И. А. Исаков, Г. М. Погосян, Пласт. массы, № 6, 56 (1980).
67. И. А. Асатурян, В. Н. Заплишный, Г. М. Погосян, В. А. Даниелян, Ф. С. Киоян, Арм. хим. ж., 34, 691 (1981).
68. J. K. Gillham, С. С. Mentzer, J. Appl. Pol. Sci., 17, 1143 (1973).
69. J. K. Gil lham, С. С. Mentzer, Soc. Plast., 18, 207 (1972).
70. Л. Г. Балицкая, С. В. Лаптий, К. К. Хоменкова, К. А. Корнев, Синтез и физ. химия полимеров, К., 1973, вып. 11, с. 129.
71. Л. Г. Балицкая, С. В. Лаптий, К. К. Хоменкова, К. А. Корнев, Укр. хим. ж., 39, 378 (1973).
72. Н. Voos, К. R. Hauschildt, Angew. makromol. chem., 25, 75 (1972).
73. G. L. Brande, Пат. США 3730951 (1972); Изобрет. за рубежом, № 8 (1973).
74. В. Н. Clampitt, D. E. German, J. R. Galli, J. Pol. Sci., 24, 5115 (1958).
75. J. K. Gillham, С. С. Mentzer, Pol. Prepr., 13, 247 (1972).

76. Л. К. Яралов, А. С. Маршалкович, Зав. лаб., 37, 247 (1971).
77. А. С. Маршалкович, Л. К. Яралов, Е. Е. Баскакова, Г. С. Ованесова, ВМС, 18Б, 327 (1974).
78. O. Kawas, K. Horiguchi, Bull. Chem. Soc. Jap., 48, 737 (1975).
79. G. H. Buehrer, R. Aeschbach, P. Tomistokles, T. Phillipou, J.-J. Parnaud, H. G. Elias, Makromol. Chem., 157, 13 (1972).
80. Y. Yuki, M. Ocatani, Kobunshi Kagaku, 30, 275, 303 (1973); РЖХ, 24С180 (1973).
81. Y. Yuki, T. Oouchi, Kobunshi ronbunshu, 31, 67, 82 (1974); РЖХ, 16С128 (1974).
82. Y. Yuki, T. Oouchi, Kobunshi ronbunshu, 31, 750, 778 (1974); РЖХ, 12С129 (1975).
83. Y. Yuki, T. Oouchi, Kobunshi ronbunshu, 32, 97, 134 (1975); РЖХ, 16С151 (1975).
84. Y. Yuki, T. Oouchi, Kobunshi ronbunshu, 33, 303 (1976); РЖХ, 20С154 (1976).
85. Y. Yuki, M. Octani, T. Oouchi, Kobunshi ronbunshu, 33, 679 (1976); РЖХ, 13С125 (1977).
86. Y. Yuki, T. Oouchi, Kobunshi ronbunshu, 34, 173 (1977); РЖХ, 22С222 (1977).
87. Y. Yuki, T. Taika, K. Kawase, M. Nagano, Kobunshi Kagaku, 29, 939, 953 (1972); РЖХ, 12С124 (1973).
88. K. Kawase, Y. Yuki, T. Taika, M. Nagano, Repts. Govt. Ind. Res. Inst., Nagoya, 22, 367 (1973); РЖХ, 17С218 (1974).
89. Y. Yuki, Hirabagashi, K. Kawase, T. Taika, Kobunshi ronbunshu, 34, 143 (1977); РЖХ 23С197 (1977).
90. Г. Т. Есаян, Г. М. Погосян, Л. А. Нерсисян, С. Л. Закоян, В. Н. Заплишний, Г. А. Исаян, Авт. свид. СССР 709635 (1980); Бюлл. изобр. № 2, 126 (1980).
91. В. П. Федоренко, Г. А. Чернышская, В. А. Жилина, К. А. Корнев, Синтез и физ. химия полимеров, К., 1972, вып. 10, с. 15.
92. С. К. Захаров, К. К. Хоменкова, Л. Г. Балицкая, Е. В. Кувшинский, Синтез и физ. химия полимеров, К., вып. 20, 1977, с. 40.
93. В. Н. Заплишний, Г. М. Погосян, В. Г. Покрикан, Кауч. и рез., № 6, 33 (1979).
94. H. Ahne, R. Wiedenmann, W. Kleeberg, Kautsch. und Gummi Kunstst., 28, 135 (1975).
95. I. Kojl, F. Takashi, K. Toshito, Pol. J., 7, 570 (1975).
96. Л. Н. Борисова, В. К. Скубин, Д. Ф. Кутепов, Авт. свид. СССР 477164 (1975); Бюлл. изобр. № 26, 67 (1975).
97. Л. Н. Борисова, Д. Ф. Кутепов, В. К. Скубин, Авт. свид. СССР 513986 (1976); Бюлл. изобр., № 18, 75 (1976).
98. Г. М. Погосян, В. Н. Заплишний, Н. А. Асатурян, Арм. хим. ж., 30 190 (1977).
99. Y. Yuki, T. Oouchi, Kobunshi ronbunshu, 33, 519 (1976).
100. H. Brsbezt, D. Wiest, D. Gorset, Пат. ФРГ 2441892 (1976); РЖХ, 5С303П (1977).
101. Т. Константинова, Х. Константинов, А. Драганов, В. Кабаиванов, Годишник Высшего хим. технол. инстит., София, 20, 49 (1974).
102. Т. Константинова, А. Драганов, С. Манова, Годишник высш. хим. технол. инстит., София, 20, 275 (1974).
103. А. Ямамото, К. Никаожи, К. Оохара, З. Момияма, Н. Мураками, А. Томита, Пат. США 3759849 (1973); РЖХ, 17С1350П (1974).
104. А. Ямамото, К. Накаодзи, К. Оохара, Д. Момияма, А. Томита, М. Идати, Яп. пат. 10278 (1972); РЖХ, 8С1124П (1973).
105. W. Gentzkow, R. Wiedenmann, Angev. Makromol. Chem., 62, 33 (1977).
106. Y. Nakamura, Jap. Chem. Fibres. Mon., 28, 58 (1975); РЖХ, 5С327 (1976).
107. В. Н. Дакин, Э. С. Егорова, Р. С. Барштейн, Л. В. Рыжакова, В. Л. Карпов, Пласт. массы, № 5, 18 (1973).
108. J. Osawa, Seng Ng Mok, Y. Ogiwara, Y. Oto, K. Matsui, J. Appl. Pol. Sci., 17, 929 (1973).
109. K.-H. Wegleitner, W. Müller, F. Weinrotter, Пат. ФРГ 2424410 (1975); РЖХ, 13Т119П (1976).
110. Y. Mixtch, H. Yastrow, Пат. ФРГ 2807710 (1979); РЖХ, 11С300П (1980).

АЛКИЛИРОВАНИЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНА, АЦЕТОУКСУСНОГО И МАЛОНОВОГО ЭФИРОВ 1,4-ДИХЛОР-2-БУТЕНОМ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

Н. М. МОРЛЯН, Д. С. ХАЧАТРЯН, А. А. ВАРДАПЕТЯН,
Р. О. МАТЕВОСЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

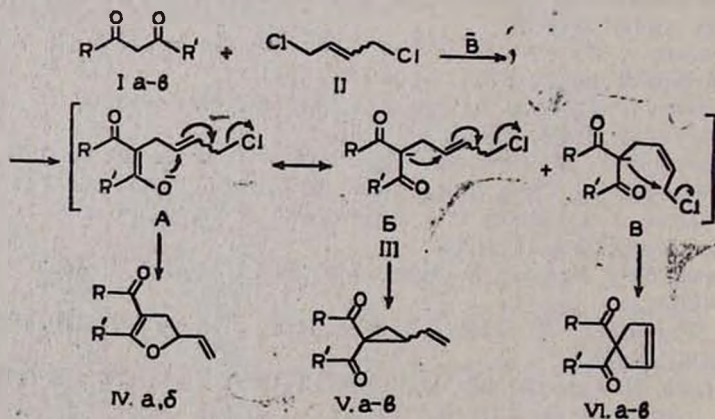
Поступило 28 X 1982

Исследовано взаимодействие ацетилацетона, ацетоуксусного и малоновых эфиров с 1,4-дихлор-2-бутеном (*транс/цис* = 7/3) в условиях межфазного катализа и установлено, что региохимия процесса циклоалкилирования зависит от природы C—H кислоты и условий проведения реакции.

Табл. 3, библиограф. ссылок 9.

В продолжение исследований [1, 2] по генерации енолят-анионов из C—H кислот под действием карбонатов щелочных металлов нами изучено взаимодействие ацетилацетона, ацетоуксусного и малоновых эфиров с 1,4-дихлор-2-бутеном (*транс/цис* = 7/3) в условиях межфазного катализа. Выбор 1,4-дихлор-2-бутена в качестве алкилирующего агента был обусловлен тем, что вышеуказанные взаимодействия приводят к образованию производных дигидрофурана (IV), винилциклопропана (V) и циклопентена (VI), которые нашли применение в синтезе физиологически активных веществ, в том числе феромонов и простогландинов [3—6].

Оказалось, что реакция ацетилацетона с 1,4-дихлор-2-бутеном в полярных растворителях (этанол, диметилформамид) под действием углекислого калия в присутствии каталитического количества (5 вес. %) триэтиламина протекает региоспецифично с образованием 3-ацетил-5-винил-2-метил-4,5-дигидрофурана (IVa), в то время как применение



a. R=R'=CH₃; б. R=OC₂H₅, R'=CH₃; в. R=R'=OC₂H₅

менее полярного растворителя (толуол), а также замена углекислого калия углекислым натрием или литием приводят к смеси ожидаемых изомерных соединений IVa, Va, VIa (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость региохимии взаимодействия ацетилацетона с 1,4-дихлор-2-бутеном от условий проведения реакции

Основание	Растворитель	T, °C	Время, ч	Суммарный выход, %	Соотношение IV : V : VI согласно ПМР спектрам
K ₂ CO ₃	EtOH	78—80	6	74	только IVa
-	ДМФА	70—75	3	82	только IVa
Na ₂ CO ₃	EtOH	78—80	16	56	86 : 10 : 4
-	толуол	110—112	16	22*	30 : 45 : 25
Li ₂ CO ₃	ДМФА	70—75	6	33*	70 : 5 : 25
-	толуол	110—112	16	—*	—
50% водный р-р K ₂ CO ₃	бензол	78—80	5	45	только IVa

* Не вступившие в реакцию реагенты получены обратно.

Интересно отметить, что, вопреки ожиданию, проведение реакции в системе 50% водный р-р K₂CO₃—бензол в присутствии каталитического количества катамина АБ (алкилбензилдиметиламмоний хлорид) также региоспецифично приводит к дигидрофурану IVa, что, по-видимому, связано с циклизацией аниона III в полярной водной среде.

В отличие от ацетилацетона при вовлечении в реакцию с 1,4-дихлор-2-бутеном ацетоуксусного эфира под действием углекислого калия в среде полярных растворителей (EtOH, ДМФА), а также в системе 50% K₂CO₃—бензол, катамин АБ, основным продуктом реакции является 1-ацетил-2-винил-1-этоксикарбонилциклопропан (Vb) (IVb : Vb : VIb = 5 : 82 : 13 по данным ГЖХ и ПМР спектра).

Как и ожидалось, взаимодействие малонового эфира с 1,4-дихлор-2-бутеном в указанных условиях привело к смеси соединений Vb и VIb (80 : 20 по данным ГЖХ и ПМР спектра).

Из приведенного материала следует, что исследованные C—N кислоты реагируют с 1,4-дихлор-2-бутеном по-разному, кроме того, региохимия внутримолекулярной циклизации анионов III зависит от среды, что, по-видимому, можно объяснить различным распределением электронной плотности в интермедиатах III A-B и их различной конформацией в зависимости от применяемых растворителя и основания и характера карбаниона [7, 8].

Строение и соотношение продуктов реакций установлено с помощью ПМР, масс-спектральными методами и ГЖХ, а также сравнением с известными образцами [4, 5, 9] по ГЖХ.



Экспериментальная часть

ПМР спектры сняты на приборе «Perkin-Elmer R 12B» с рабочей частотой 60 МГц, растворитель CCl_4 , внутренний стандарт ТМС, температура 34°. Масс-спектры получены на масс-спектрометре МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при ионизирующем напряжении 50 эВ и температуре напуска 20°. ГЖХ проводилось на приборе ЛХМ-72, колонка SE 30 5% на целите 545, скорость газа-носителя (гелий) 30 мл/мин, температура 140—180°, $l=2$ м, $d=4$ мм.

Во всех опытах использованы свежеперегнанные исходные реагенты.

Метод А. Смесь 0,2 моля С—Н кислоты (ацетилацетон, ацетоуксусный или малоновый эфир), 25 г (0,2 моля) II, 75,9 г (0,55 моля) углекислого калия, 2,5 г триэтиламина и 100 мл этанола или ДМФА нагревают на кипящей водяной бане. После завершения реакции смесь фильтруют, отгоняют растворители, остаток перегоняют в вакууме (табл. 1—3).

Таблица 2

Алкилирование ацетилацетона 1,4-дихлор-2-бутеном

Соединение	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	Соотношение IVa : Va : VIa и ПМР спектр (в CCl_4 , δ , м. д.)	Масс- спектр, М ⁺ /Z	Вычис- лено, м. м.	Литера- тура
IVa	80,8	1,4935	2,06 с (3H—CH ₃ CO), 2,15 т (3H, CH ₃), 2,85 м (2H, центр АВ-системы; каждая линия д. кв. CH _A H _B), 4,98 (1H, д. д. д. т, H _X), $J_{2-\text{CH}_3-\text{HA(B)}}=1,6$, $J_{\text{AB}}=13,8$, $J_{\text{AX}}=10,0$, $J_{\text{BX}}=8,2$ Гц, винильная группа: 5,16 (1H, H _{A'}), 5,24 (1H, H _{B'}); 5,86 (1H, H _{C'}), $J_{\text{B'C'}}=16,6$, $J_{\text{A'C'}}=9,7$, $J_{\text{A'B'}}=2,0$, $J_{\text{C'X}}=6,0$, $J_{\text{A'(B')-X}}=1,0$ Гц	152	152,19	[9]
Смесь I	81/10	1,4880	86:10:4 1,2—1,8 м (2H, CH ₃ в Va); 2,00 с (3H, CH ₃ CO в IVa), 2,02 с (6H, 2CH ₃ CO в VIa), 2,03 и 2,11 с (6H, 2CH ₃ CO в Va), 2,06 т (3H, CH ₃ C= в IVa), 2,12—2,75 м (3H, CH ₃ в VIa), 4,50—5,90 м (9H, OCHCH=CH ₂ в IVa, —CH=CH ₂ в Va, —HC=CH в VIa)	152	152,19	[5, 9]
Смесь II	76—82/10	1,4820	30:45:25	152	152,19	
Смесь III	79—80/10	1,4860	70:5:25	152	152,19	

Метод Б. Смесь 0,2 моля С—Н кислоты (ацетилацетон, ацетоуксусный эфир), 25 г (0,2 моля) II, 150 г 50% водного раствора углекислого калия, 3 г катамина АВ и 100 мл бензола кипятят на водяной бане. После завершения реакции органический слой отделяют, нейтрали-

Таблица 3

Алкилирование ацетоуксусного и малонового эфиров 1,4-дихлор-2-бутеном

Соединение	Т. перегонки, °C/мм	n_D^{20}	Выход			Соотношение IV : V : VI и ПМР спектр (CCl ₄ , δ , м. д.)	Масс-спектр M ⁺ /Z	Вычислено М. м.	Литература
			А		Б				
			EtOH	ДМФА	50% K ₂ CO ₃ — бензол				
Смесь IVб, Vб, VIб	90—95/8	1,4630	52	67	46	5 : 82 : 13 1,20—1,90 м (2H, CH ₂ в Vб), 1,24 т (9H, 3CH ₃ CH ₂ O в IVб, Vб, VIб, J=7 Гц), 2,05 с (3H, CH ₃ CO в VIб), 2,11 т (CH, CH ₂ =C= в IVб), 2,20 и 2,27 с (3H, <i>цис</i> - и <i>транс</i> -CH ₃ CO в Vб), 2,30—3,00 м (3H, CH ₃ в IVб) и (CH в Vб), 2,83 с (4H, 2CH ₂ в VIб), 4,16 к (6H, 3CH ₂ CH ₂ O в IVб, Vб, VIб), J=7 Гц), 4,40—6,00 м (9H, O—CH—CH=CH ₂ в IVб, CH=CH ₂ в Vб и CH=CH в VIб)	182	182,222	[5]
Смесь Vв, VIв	110—115/6	1,4610	41	72	—	80 : 20 1,20—1,90 м (2H, CH ₂ в Vв), 2,18 т (6H, 2CH ₂ CH ₂ O в Vв), 2,20 т (6H, 2CH ₂ CH ₂ O в VIв), 2,25—2,70 м (1H, CH в Vв), 2,89 с (4H, 2CH ₂ в VIв), 4,90—5,45 м (3H, CH=CH ₂ в Vв), 5,52 с (2H, HC=CH в VIв), 4,10 к (8H, 4CH ₂ CH ₂ O в Vв и VIв)	212	212,25	[4]

зуют уксусной кислотой, высушивают сульфатом магния и отгоняют бензол. Остаток перегоняют в вакууме (табл. 1—3).

Метод В. Из 20 г (0,2 моля) ацетилацетона, 25 г (0,2 моля) II в присутствии 58,3 г (0,55 моля) углекислого натрия, 2,5 г триэтиламина и 100 мл этанола или толуола получена смесь соединений IVa, Va, VIa. В этаноле, смесь I, 17 г (56%), в толуоле, смесь II—6,7 г (22%). Соотношение и ПМР спектры соединений IVa, Va, VIa приведены в табл. 1, 2.

Метод Г. Из 20 г (0,2 моля) ацетилацетона, 25 г (0,5 моля) 1,4-дихлор-2-бутена в присутствии 40,7 г (0,55 моля) углекислого лития, 2,5 г триэтиламина и 100 мл ДМФА или толуола получена смесь соединений IVa, Va, VIa.

В ДМФА—10 г (33%)—смесь III (см. табл. 2), в толуоле—исходные реагенты получены обратно.

ԱՅԵՏԻԱՅԵՏՈՆԻ, ԱՅԵՏՈՔԱԵԱԹՔՎԱԿԱՆ ԵՎ ՄԱԼՈՆԱԹՔՎԱԿԱՆ
ԷՍԹԵՐԵՐԻ ԱԿԻԼՈՒՄԸ 1,4-ԴԻՔԼՈՐ-2-ԲՈՒՏԵՆՈՎ ՄԻՋՓԱԶ
ԿԱՏԱԼԻԶԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Ն. Մ. ՄՈՐԼԻԱՆ, Դ. Ս. ԽԱՉԱՏՐԻԱՆ, Ա. Ա. ՎԱՐԴԱՊԵՏԻԱՆ, Ռ. Ն. ՄԱՏԵՎՈՍԻԱՆ
Լ Շ. Ն. ԲԱԴԱՆԻԱՆ

Ուսումնասիրված է ացետիլացետոնի, ացետոքացախաթթվական և մալոնաթթվական էսթերների փոխազդեցությունը 1,4-դիքլոր-2-բուտենի (տրանս) ցիս-7(3) հետ: Ցույց է տրված, որ ցիկլոալիլման պրոցեսի ռեգիոքիմիան կախված է C—H թթվի բնույթից և ռեակցիան իրականացնելու պայմաններից:

ALKYLATION OF ACETYLACETONE, ETHYL ACETOACETATE AND ETHYL MALONATE BY 1,4-DICHLORO-2-BUTENE UNDER CONDITIONS OF INTERPHASE CATALYSIS

N. M. MORLIAN, D. S. KHACHATRIAN, A. A. VARDAPETIAN,
R. O. MATEVOSSIAN and Sh. O. BADANIAN

The interaction of acetylacetone, ethylacetoacetate and ethyl malonate with 1,4-dichloro-2-butene (*trans: cis*—7:3). It has been shown that the regiochemistry of the cycloalkylation process depends upon the nature of the C—H acid and the reaction conditions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Морлян, Д. С. Хачатрян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 33, 733 (1980).
2. Д. С. Хачатрян, Н. М. Морлян, Р. Г. Мирзоян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 34, 480 (1981).
3. В. Н. Ипатьев, ЖРФХО, 33, 540 (1901).
4. R. W. Kierstead, R. P. Linstead, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., 1952, 3610.
5. J. Bahurel, F. Collongs, A. Menet, F. Poutet, O. Poncet, G. Decotes, Bull. Soc. chim. Fr., 1971, 2203.
6. Л. А. Яновская, В. А. Домбровский, А. Х. Хусид, Циклопропаны с функциональными группами, Изд. «Наука», М., 1980, стр. 223.
7. В. И. Мишкин, А. Л. Курц, И. П. Белецкая, ЖОрХ, 10, 1345 (1974).
8. А. А. Петров, С. М. Есаков, Б. А. Ершов, Вопросы физической органической химии, Вып. 1: Межвуз. сб., Ред. Б. А. Ершов, Изд. Ленинград. ун-та, 72 (1980).
9. Г. Г. Меликян, Д. А. Мкртчян, Ш. О. Баданян, ХГС, 1980, 884.

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХИ. ЕНАЛЛЕНОВЫЕ ФОСФОНАТЫ В РЕАКЦИИ С АММИАКОМ

М. Г. ВОСКАНЯН, Ю. М. ДАНГЯН, Г. А. ПАНОСЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

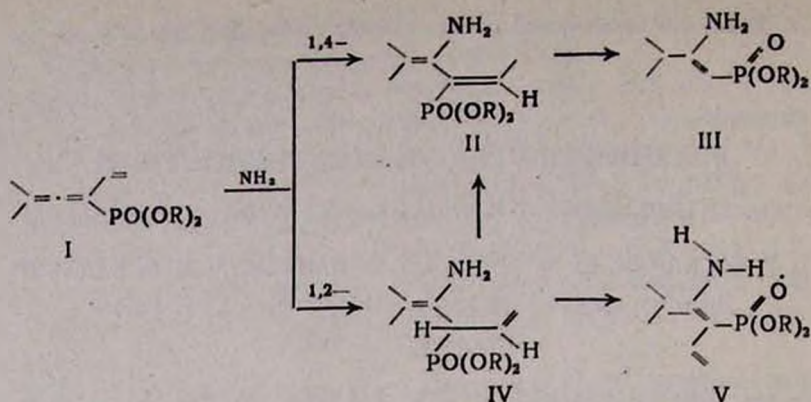
Поступило 17 II 1983

Методом ПМР спектроскопии показано, что взаимодействие аммиака с винилалленовыми фосфонатами приводит к смеси аддуктов 1,4- и 1,2-присоединения, которые устойчивы лишь в среде аммиака. При удалении избытка аммиака продукт 1,4-присоединения подвергается фрагментации посредством С—С расщепления, а продукт 1,2-присоединения посредством прототропии превращается в 1,3-диеновый фосфонат.

Рис. 2, библиограф. ссылки 8.

Среди систем, содержащих неравноценные кратные связи по отношению к нуклеофильным реагентам, особый интерес представляют еналленовые фосфонаты, проявляющие повышенную реакционную способность и позволяющие синтезировать малодоступные еновые и диеновые соединения, содержащие фосфорильную группу [1—3].

При исследовании взаимодействия еналленовых фосфонатов с алифатическими первичными и вторичными аминами было установлено, что в отличие от еналленовых углеводородов [4] имеет место региоспецифичная атака нуклеофила по центральному (*sp*-гибризованному) атому углерода алленовой группировки с образованием продуктов *цис*- и *транс*-1,4-присоединения. В продолжение этих исследований в настоящем сообщении приводятся результаты, полученные при исследовании взаимодействия еналленовых фосфонатов с аммиаком. Оказалось, что в отличие от реакции винилалленовых фосфонатов I с первичными и вторичными аминами, в ходе которой образуются лишь продукты 1,4-присоединения [2], взаимодействие с аммиаком приводит к нескольким соединениям. Исследование этой реакции в ампуле ЯМР показало, что в случае избытка аммиака образуются продукты как 1,4-, так и 1,2-присоединения II и IV в приблизительно равном соотношении. В спектре ПМР (δ , м. д.) смеси II и IV ($R=Me$) при $\delta=6,61$ наблюдается дублет квартетов с $J_{P,H}=21,6$ Гц, характерный для олефинового атома водорода Е-изомера II [5], а при $\delta=5,90$ —сигнал протона винильной группы соединения IV, имеющий вид дублет дублетов триплетов с константами спин-спинового взаимодействия $J_{H,H}(\text{транс})=17,5$, $J_{H,H}(\text{цис})=9,1$ и $J_{H,H}(\text{CH—CH})=J_{P,H}=7,6$ Гц, а при $\delta=3,68$ дублет дублетов от протона РСН группы с $J_{P,H}=26,5$ Гц (рис. 1).



С помощью последовательно снятых спектров ПМР было установлено, что продукт 1,2-присоединения IV со временем превращается в продукт 1,4-присоединения II, который в свою очередь приводит к enamину III. Реакция завершается в течение 4—5 дней при комнатной температуре. При этом в сырой смеси было обнаружено также небольшое количество (до 10%) соединения V, являющегося альтернативным вариантом прототропии фосфоната IV. Соединения III и V были выделены индивидуально и их строение подтверждено методами ИК и ПМР спектроскопии (рис. 2 и эксперимент. часть).

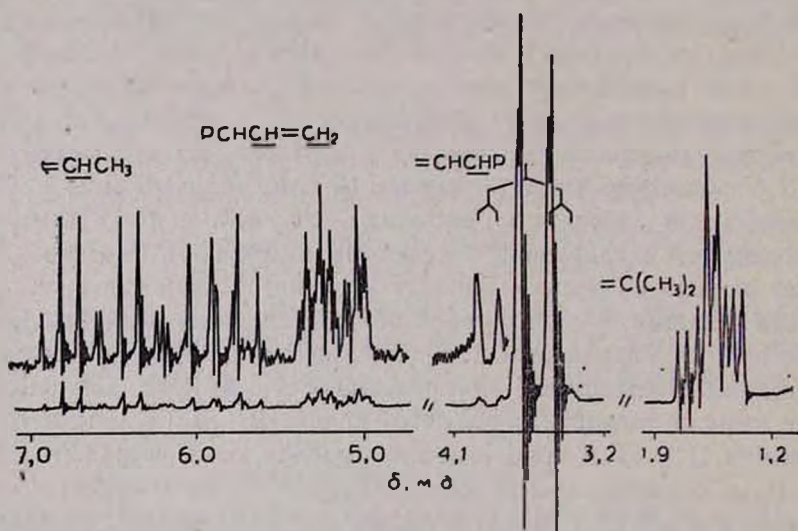
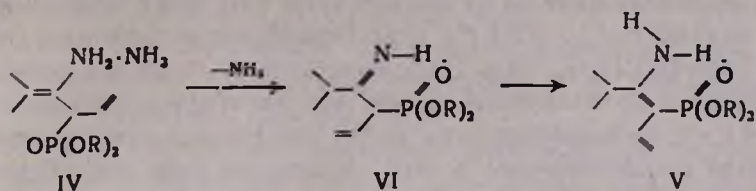


Рис. 1. Спектр ПМР смеси соединений II и IV в CCl_4 при 6) МГц.

Таким образом, полученные экспериментальные данные подтверждают высказанное нами ранее [2] предположение о 1,2-присоединении аминов к винилалленовым фосфонатам I и последующей прототропии.

Далее выяснилось, что при удалении избыточного аммиака после завершения процесса присоединения (1,5 ч) продукт 1,2-присоединения сразу же переходит в соединение V. Поскольку скорость изомеризации $\text{IV} \rightarrow \text{V}$ резко увеличивается с удалением избыточного аммиака, предпо-

лагается, что последний экранирует протоны NH_2 группы и тем самым препятствует образованию промежуточного имина VI:



Вероятно, более высокая термодинамическая устойчивость соединения V обусловлена не только появлением сопряженности двойных связей в системе, но и возможностью образования внутримолекулярной водородной связи, в пользу которой свидетельствует химический сдвиг сигнала протонов NH_2 группы в спектре ПМР с $\delta = 6,5$ м. д. [6].

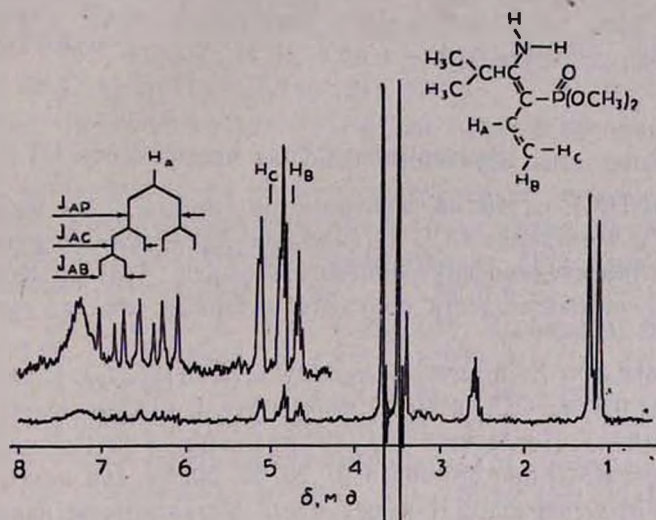
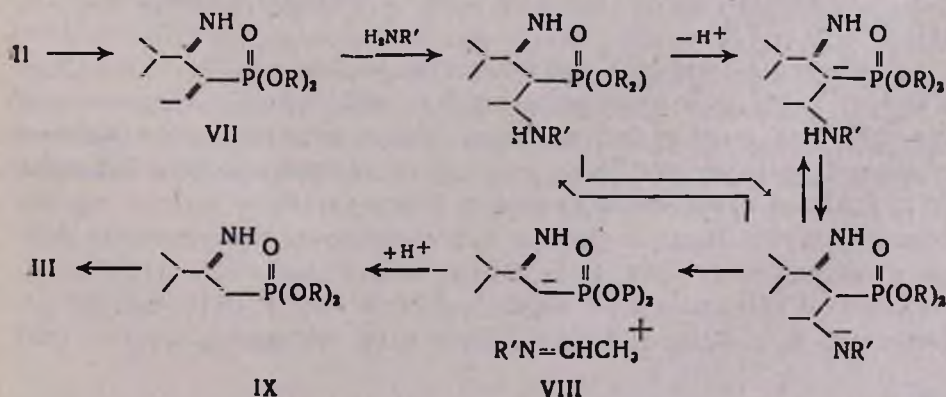


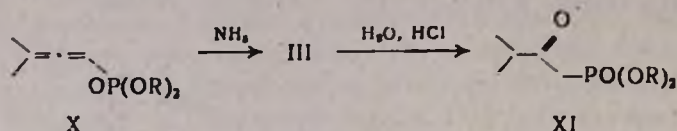
Рис. 2. Спектр ПМР соединения V в $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ при 60 МГц.

Интересно, что удаление избыточного аммиака способствует фрагментации II посредством C—C расщепления, возможно, через промежуточный имин VII. Последний в результате взаимодействия с амином II—V по sp^2 -гибридизованному атому углерода этилиденовой группировки превращается в III по типу ретрокротоновой конденсации.



Хотя альдимины VIII нам не удалось выделить, тем не менее следует отметить, что в спектрах ПМР в некоторых случаях наблюдаются сигналы, свидетельствующие об их образовании. Так, при $\delta = 7,35$ м. д. обнаружен квартет с $J_{H, N} = 4,7$ Гц, характерный для олефинового атома водорода $-N=CHCH_3$ группы. Поскольку этот факт не мог служить доказательством предложенной схемы, мы попытались выделить второй продукт C—C расщепления (альдимин) введением в реакционную смесь в качестве расщепляющего агента первичный амин ($R' = C_3H_7$). При этом, действительно, удалось выделить легкокипящий (т. кип. 74°) устойчивый пропилимин ацетальдегида [7].

Енамины III были получены также встречным синтезом из алленовых фосфонатов X и далее подвергнуты гидролизу, приводящему к фосфорилкетонам XI [8].



Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на спектрометре «Perkin-Elmer R-12B» с частотой 60 МГц в растворе CCl_4 и $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$. Химические сдвиги приведены в м. д. относительно внутреннего стандарта ТМС, а КССВ—в Гц. ИК спектры чистых веществ получены в тонком слое на спектрометре UR-20.

Аддукты 1,2- и 1,4-присоединения IV и II ($R = \text{CH}_3$). В ампулу ЯМР, заполненную 0,3 мл CCl_4 и 50 мг фосфоната I, конденсируют при $-50^\circ \sim 10$ мг аммиака. После чего ампулу запаивают и последовательно снимают спектры ПМР при 35° через 10, 20, 30, 50, 90, 140 мин и далее через 20 и 96 ч. С расходом I имеет место параллельное накопление IV и II. Через 90 мин после начала реакции полностью исчезают сигналы, относящиеся к исходному фосфонату I (рис. 1), а соотношение аддуктов IV и II $\sim 0,9 : 1$. Через 20 ч их соотношение становится $\sim 0,5 : 1$, а через 96 ч образуется смесь соединений II, IV, III и V с основным содержанием енамина III. Спектр ПМР II: 1,4—1,6 м ($6H, =CCH_3$), 1,68 дд ($3H, =CHCH_3$, 6,7, 3,3), 3,62 д ($6H, POCH_3$), 6,61 дк ($1H, =CHCH_3$, 21,6). Спектр ПМР IV: 1,4—1,6 м ($6H, =CCH_3$), 3,60 д ($6H, POCH_3$, 11,2), 3,68 дд ($1H, PCH$, 26,5, 7,6), 4,97—5,38 м ($2H, =CH_2$), 5,90 ддт ($1H$, 17,5, 9,1, 7,6).

0,0-Диметил-2-амино-3-метил-1-бутенилфосфонат (III) ($R = \text{CH}_3$). В ампулу с 0,02 моля фосфоната I и 2 мл абс. спирта конденсируют при $-50^\circ \sim 0,06$ моля сухого аммиака. Смесь выдерживают 4 дня при комнатной температуре. После чего ампулу вскрывают (при охлаждении), удаляют избыточный аммиак и растворитель, а остаток перегоняют в вакууме. Продукт быстро кристаллизуется (перекристаллизация из смеси гексан-эфир, 1 : 1). Выход 55%, т. кип. $112-115^\circ/0,2$ мм, т. пл. $60-61^\circ$. Найдено %: C 43,52; H 8,38; N 7,53; P 15,11. $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{NO}_3\text{P}$. Вычислено %: C 43,05; H 8,29; N 7,25; P 16,06. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1220

($P=O$), 1635 ($C=C$). 1580, 3210, 3250, 3335, 3343 (NH_2). Спектр ПМР: 1,16 д (6H, CH_3 *изо*-Pr, 7,2), 2,26 м (1H, CH *изо*-Pr), 3,45 д (1H, $=CH$, 12,6) 3,59 д (6H, $POCH_3$, 11,5), 6,2 ш (2H, NH_2).

0,0-Диэтил-2-амино-3-метил-1-бутенилфосфонат (III). ($R=C_2H_5$). Получают аналогично III ($R=CH_3$). Выход 60%, т. кип. 118—122°/0,2 мм, т. пл. 58—59°. ИК и ПМР спектры [1].

0,0-Диметил-1-визил-2-амино-3-метил-1-бутенилфосфонат (V). В ампулу с 0,015 моля фосфоната I в 2 мл абс. спирта конденсируют при —50° ~ 0,015 моля аммиака. Смесь выдерживают 26—30 ч при комнатной температуре. Выпавшие белые кристаллы фильтруют, промывают 3 мл спирта и 10 мл абс. эфира. Выход 14%, т. пл. 98—99°. Найдено %: C 49,57; H 7,73; N 6,02; P 13,23. $C_9H_{13}NO_2P$. Вычислено %: C 49,31; H 8,22; N 6,39; P 14,15. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1200 ($P=O$), 945, 990, 1610, 3105 ($-CH=CH_2$), 1645 ($C=C$), 1580, 3215, 3250, 3340, 3420 (NH_2). Спектр ПМР: 1,15 д (6H, CH_3 , *изо*-Pr, 6,0), 3,40 м (1H, CH, *изо*-Pr), 3,59 д (6H, $POCH_3$, 11,5), 4,69 м и 4,90 м (2H, $=CH_2$), 6,53 дд (1H, $=CH$, 28,4, 17,5, 11,4), 7,3 ш (2H, NH_2).

Гидролиз 0,0-диметил-2-амино-3-метил-1-бутенилфосфоната (III). К 0,01 моля III приливают 3 мл 15% HCl. Смесь взбалтывают 20 мин. После чего добавляют 10 мл эфира и нейтрализуют поташом. Эфирный слой отделяют, а водный экстрагируют 3×5 мл эфира. После удаления эфира 0,0-диметил-2-оксо-3-метилбутилфосфонат (XI) выделяют вакуумной перегонкой. Выход 55%, т. кип. 74—76°/0,2 мм, n_D^{20} 1,4425. Найдено %: C 43,82; H 7,34; P 14,88. $C_7H_{15}O_4P$. Вычислено %: C 43,30; H 7,73; P 15,98. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1250 ($P=O$), 1705 ($C=O$). Спектр ПМР: 1,05 д (6H, CH_3 , *изо*-Pr, 6,9), 2,96 д (2H, $POCH_3$, 22,7), 2,82 м (1H, CH, *изо*-Pr), 3,64 д (6H, $POCH_3$, 11,6).

0,0-Диэтил-2-оксо-3-метилбутилфосфонат (XI) получают аналогично XI ($R=CH_3$). Выход 65%, т. кип. 76—77°/0,2 мм, n_D^{20} 1,4365. Лит. данные [8]: т. кип. 139—140°/11 мм, n_D^{20} 1,4360.

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

СХII. ԵՆԱԿՆԱՅԻՆ ՆՈՍՅՈՆԱՅՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆ ԱՄԻԱԿԻ ՀԵՑ

Մ. Գ. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Յու. Մ. ԴԱՆԴՅԱՆ, Գ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ Ե Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

ՊՄՌ սպեկտրալ եղանակով ցույց է տրված, որ վինիլալենային ֆոսֆոնատների և ամիակի փոխազդեցությունը բերում է 1,4-և 1,2-միացման արգասիքների առաջացման, որոնք կայուն են միայն ամիակի միջավայրում: 1,4-Միացման արգասիքը ավելցուկ ամիակի հեռացումից հետո ենթարկվում է ֆրագմենտացիայի՝ C—C ճեղքմամբ, իսկ 1,2-միացման արգասիքը՝ փոխարկվում է 1,3-դիենային ֆոսֆոնատի պրոտոտրոպ իզոմերման հետևանքով:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

CXII. THE INTERACTION OF ENALLENIC PHOSPHONATES WITH AMMONIA

M. G. VOSKANIAN, Yu. M. DANGIAN, G. A. PANOSSIAN
and Sh. O. BADANIAN

It has been shown by PMR spectra that the interaction of vinylallenic phosphonates with ammonia leads to the formation of the corresponding 1,4- and 1,2-adducts which have been found to be stable only in the presence of ammonia. The former have been converted in pure form into enaminalic phosphates as a result of a C—C bond cleavage, while the latter are transformed into 1,3-dienic phosphonates as a result of a prototropic isomerization.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю. М. Дангян, Г. А. Паносян, М. Г. Восканян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 33, 780 (1980).
2. Ю. М. Дангян, Г. А. Паносян, М. Г. Восканян, Ш. О. Баданян, ЖОХ, 51, 767 (1981).
3. Ю. М. Дангян, Г. А. Паносян, М. Г. Восканян, Ш. О. Баданян, ЖОХ, 52, 277 (1982).
4. Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, А. А. Пашаян, С. В. Аракелян, Арм. хим. ж., 29, 53 (1976).
5. G. L. Kenyon, F. H. Westheimer, J. Am. Chem. Soc., 88, 3557 (1966).
6. J. Y. Meroui, N. T. Thuong, P. Chabrier, Compt. Rend., C-280, 473 (1975).
7. B. W. Layer, Chem. Rev., 63, 489 (1963); K. A. W. Parry, P. J. Robinson, P. J. Sainsbury, M. J. Waller, J. Chem. Soc., "B", 1970 (700).
8. А. Н. Пудовик, Н. Г. Хусанова, ЖОХ, 36, 1236 (1966).

Армянский химический журнал, т. 36, № 4, стр. 230—234 (1983 г.)

УДК 547.775.07 : 542.951

СИНТЕЗ И СПОСОБНОСТЬ К ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1-АКРИЛОИЛ- И 1-МЕТАКРИЛОИЛПИРАЗОЛОВ

Э. Г. ДАРБИНЯН, А. С. ПОГОСЯН, Г. А. ЭЛИАЗЯН и Г. В. АСРАТЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 II 1983

Взаимодействием хлорангидридов акриловой и метакриловой кислот с пиразолами и 1-(β-оксиптил)пиразолами получены акрилоил- и метакрилоилпиразолы. Изучена их способность к полимеризации.

Табл. 2, библиограф. ссылок 9.

Акрилоильные и метакрилоильные производные 1,2,3-триазолов и имидазолов [1, 2] рекомендованы для химической модификации полимеров, а также для получения сополимеров с комплексом интересных свойств.

В продолжение исследований по синтезу мономеров и полимеров с азольными циклами [3—5] в настоящей работе осуществлен синтез и изучена способность к полимеризации новых акриловых мономеров, со-

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

CXII. THE INTERACTION OF ENALLenic PHOSPHONATES WITH AMMONIA

M. G. VOSKANIAN, Yu. M. DANGIAN, G. A. PANOSSIAN
and Sh. O. BADANIAN

It has been shown by PMR spectra that the interaction of vinylallenic phosphonates with ammonia leads to the formation of the corresponding 1,4- and 1,2-adducts which have been found to be stable only in the presence of ammonia. The former have been converted in pure form into enaminal phosphates as a result of a C—C bond cleavage, while the latter are transformed into 1,3-dienic phosphonates as a result of a prototropic isomerization.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю. М. Дангян, Г. А. Паносян, М. Г. Восканян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 33, 780 (1980).
2. Ю. М. Дангян, Г. А. Паносян, М. Г. Восканян, Ш. О. Баданян, ЖОХ, 51, 767 (1981).
3. Ю. М. Дангян, Г. А. Паносян, М. Г. Восканян, Ш. О. Баданян, ЖОХ, 52, 277 (1982).
4. Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, А. А. Пашаян, С. В. Аракелян, Арм. хим. ж., 29, 53 (1976).
5. G. L. Kenyon, F. H. Westheimer, J. Am. Chem. Soc., 88, 3557 (1966).
6. J. Y. Meroui, N. T. Thuong, P. Chabrier, Compt. Rend., C-280, 473 (1975).
7. B. W. Layer, Chem. Rev., 63, 489 (1963); K. A. W. Parry, P. J. Robinson, P. J. Sainsbury, M. J. Waller, J. Chem. Soc., "B", 1970 (700).
8. А. Н. Пудовик, Н. Г. Хусанова, ЖОХ, 36, 1236 (1966).

Армянский химический журнал, т. 36, № 4, стр. 230—234 (1983 г.)

УДК 547.775.07 : 542.951

СИНТЕЗ И СПОСОБНОСТЬ К ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1-АКРИЛОИЛ- И 1-МЕТАКРИЛОИЛПИРАЗОЛОВ

Э. Г. ДАРБИНЯН, А. С. ПОГОСЯН, Г. А. ЭЛИАЗЯН и Г. В. АСРАТЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 II 1983

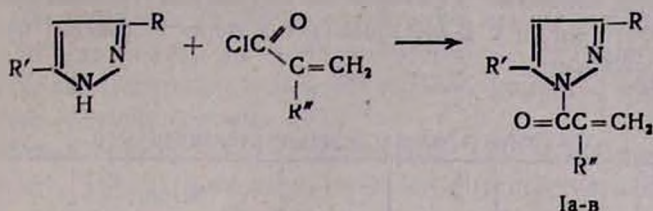
Взаимодействием хлорангидридов акриловой и метакриловой кислот с пиразолами и 1-(β-оксиптил)пиразолами получены акрилоил- и метакрилоилпиразолы. Изучена их способность к полимеризации.

Табл. 2, библиограф. ссылок 9.

Акрилоильные и метакрилоильные производные 1,2,3-триазолов и имидазолов [1, 2] рекомендованы для химической модификации полимеров, а также для получения сополимеров с комплексом интересных свойств.

В продолжение исследований по синтезу мономеров и полимеров с азольными циклами [3—5] в настоящей работе осуществлен синтез и изучена способность к полимеризации новых акриловых мономеров, со-

держащих пиразольные остатки, полученных взаимодействием соответствующих пиразолов с акрилоил- и метакрилоилхлоридами.



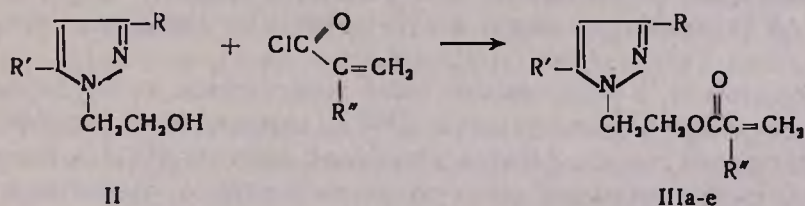
Ia. R=CH₃, R'=H и R=H, R'=CH₃, R''=H; б. R=CH₃, R'=H и R=H, R'=CH₃, R''=CH₃; в. R=R'=CH₃, R''=H.

При взаимодействии 3(5)-метилпиразола с хлорангидридом акриловой и метакриловой кислот имеет место образование двух возможных изомеров—1-акрилоил-3(5)метил-(Ia) и 1-метакрилоил-3(5)-метилпиразолов (Iб) в соотношении 3 : 1 и 5 : 1, соответственно.

Наличие изомеров установлено по значению химических сдвигов метильных протонов кольца в 3- и 5-положениях (2,28, 2,60 м. д. для Ia и 2,27, 2,55 м. д. для Iб) в спектрах ПМР.

Нам удалось также охарактеризовать соединение Iв, которое, по литературным данным, невозможно выделить из-за крайней реакционной способности [6].

Из других производных пиразолов в реакции с хлорангидридами ненасыщенных кислот были использованы 1-(β-оксиэтил)пиразолы II, получающиеся оксиэтилизацией N-H пиразолов.



IIIa. R=R'=R''=H; б. R=R'=H, R''=CH₃; в. R=CH₃, R'=H и R=H, R'=CH₃, R''=H; г. R=CH₃, R'=H и R=H, R'=CH₃, R''=CH₃; д. R=R'=CH₃, R''=H; е. R=R'=R''=CH₃.

Ацилирование II протекает без осложнений, в присутствии триэтиламина (ТЭА) как акцептора, выделяющегося в процессе реакции кислоты, выходы 2-(пиразол)этилакрилатов (III а-е) составляют 70—80%.

ИК спектры Ia-в, γ, см⁻¹: 1710—1730 (C=O акриловых и метакриловых групп), 1635—1640 (C=C), 1545 (пиразольное кольцо); III а-д 1715—1725 (C=O), 1630—1640 (C=C), 1515—1550 (пиразольное кольцо).

Полученные мономеры (кроме Iв) представляют собой легко полимеризующиеся бесцветные жидкости. Физико-химические свойства последних приведены в табл. 1.

Полимеризацию полученных мономеров проводили в диметилформамиде (ДМФА) и ацетоне в присутствии инициатора радикальной полимеризации—динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК).

Установлено, что в ДМФА и ацетоне при 60, 70 и 80° полимеризация Ia, б до глубоких степеней превращения протекает с образованием исключительно линейных растворимых полимеров. Полимеризация этих же мономеров в массе с ДАК приводит к нерастворимым продуктам с высокими выходами.

Таблица 1

Свойства акрилонл- и метакрилонлпиразолов

Соединение	Выход, %	Т. кип., °C/1 мм	n_D^{20}	d_4^{20}	N, %		MR _D	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
Ia	79	41—42	1,5208	1,0770	20,53	20,50	38,42	37,84
Iб	83	47—49	1,5070	1,0496	19,27	18,60	42,55	42,49
Iв	78	68—69	т. пл. 37—38°		18,28	18,60	—	—
IIIa	81	84—86	1,4940	1,1158	16,44	16,80	43,35	44,49
IIIб	77	94—95	1,4900	1,0865	15,20	15,53	47,95	48,92
IIIв*	65	80—82	1,4924	1,0863	15,45	15,53	48,15	48,92
IIIг*	76	86—88	1,4890	1,0709	14,32	14,40	52,34	53,57
IIIд	62	98—100	1,4890	1,0623	14,54	14,40	52,70	53,57
IIIе	72	100—103	1,4900	1,0505	13,00	13,44	57,31	58,22

* Смесь 1,3- и 1,5-изомеров в соотношении 60÷40.

Полимеризация III а-д как в ДМФА (2—3 моль/л), так и в массе с ДАК (0,01 моль/л) приводит к образованию нерастворимых продуктов.

Полимеры Ia, б представляют собой термостойкие, белые порошкообразные вещества, растворимые в ДМФА, ацетоне, но не растворимые в углеводородах и воде. Характеристическая вязкость ($[\eta]$) и температуры размягчения для некоторых образцов поли-Ia, б, полученных при различных условиях, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Свойства полиакрилонл- и метакрилонлпиразолов, полученных в ДМФА.

Концентрация мономеров 1 моль/л, ДАК 0,01 моль/л

Мономер	Температура полимеризации, °C	Время полимеризации, ч	Глубина превращения, %	$[\eta]$ в ДМФА при 20° дл/г	Т. разм., °C
Ia	60	2,5	76	0,42	—
Ia	70	1,0	80	0,33	310—320
Ia	80	0,5	81	0,22	—
Iб	60	4,0	19	0,13	—
Iб	70	4,0	54	0,08	305—315
Iб	80	3,0	55	0,08	—
Iб*	70	—	76	0,36	—

* В ацетоне, концентрация 4,64 моль/л, ДАК 0,02 моль/л.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20, ПМР спектры—на спектрометре «Perkin-Elmer R-12B» с внутренним эталоном ГМДС в растворе CCl_4 . ГЖХ проведена на приборе «Сhrom-3», носитель Chromaton N-AW-HMDS, газ-носитель—гелий 40 мл/мин, размеры колонок 1000×4 мм, температура колонки 150° .

3(5)-Метилпиразол, 3,5-диметилпиразол [7], 1-(β -оксиэтил)-3,5-диметилпиразол [8], 1-(β -оксиэтил)пиразол [9] получены по известным методам.

Изомерные 1-(β -оксиэтил)-3-метил- и 1-(β -оксиэтил)-5-метилпиразолы (II, $R = \text{CH}_3$, $R = \text{H}$ и $R = \text{H}$, $R' = \text{C}_2\text{H}_5$). Смесь 41 г (0,5 моля) 3(5)-метилпиразола, 22 г (0,5 моля) окиси этилена и 1 мл воды нагревалась в запаянной ампуле 16 ч при $80-90^\circ$. После охлаждения и вскрытия содержимое ампулы перегонялось. Получено 54,6 г (86,6%) смеси изомерных 1-(β -оксиэтил)-3-метил- и 1-(β -оксиэтил)-5-метилпиразолов (соотношение 60 : 40 по ГЖХ), перегнавшейся при $79-81^\circ/1$ мм, n_D^{20} 1,5060. Найдено %: N 22,25; MR_D 35,64. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено %: N 22,22; MR_D 35,23.

Общее описание ацилирования пиразолов. К смеси 0,1 моля соответствующего пиразола, 70 мл абс. эфира и 0,15 моля ТЭА при перемешивании и охлаждении ледяной водой по каплям прибавлялось 0,15 моля хлорангидридов акриловой или метакриловой кислот так, чтобы температура смеси не превышала $5-10^\circ$. После этого смесь перемешивалась при комнатной температуре 4 ч и фильтровалась. Фильтрат промывался водой, сушился над сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегонялся в вакууме в присутствии пирогаллола. Выходы и физико-химические свойства полученных соединений приведены в табл. 1.

Полимеризацию 1-акрилоил- и 1-метакрилоилпиразолов проводили ампульным методом. Образовавшиеся полимеры осаждали из растворов в ДМФА водой, сушили до постоянного веса в вакууме (10 мм рт. ст.) и температуре $40-50^\circ$.

1-ԱԿՐԻԼՈՒԼ- ԵՎ 1-ՄԵՏԱԿՐԻԼՈՒԼՊԻՐԱԶՈՒՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ

Է. Դ. ԴԱՐԲԻՆԻԱՆ, Ա. Ս. ԵՂԴՈՍԻԱՆ, Գ. Ս. ԷՆԻԱԶՅԱՆ և Գ. Վ. ՀԱՍՐԱՅԱՆ

Ակրիլաթթվի և մետակրիլաթթվի ժլորանհիդրիդները պիրազոլների և 1-(β -օքսիէթիլ)պիրազոլների հետ փոխազդելիս առաջացնում են համապատասխան ակրիլոլ- և մետակրիլոլպիրազոլներ: Ուսումնասիրված է նրանց պոլիմերումը:

SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF 1-ACRYLOYL AND 1-METHACRYLOYLPYRAZOLES

A. S. POGOSSIAN, G. A. ELIAZIAN, G. V. ASRATIAN and E. G. DARBINIAN

The corresponding acryloyl and methacryloylpyrazoles have been obtained by the interaction of acrylic and methacrylic acid cglorides with

pyrazoles and 1-(β -oxyethyl)pyrazoles. Their polymerization ability has been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P. Ferruti, A. Pere, G. Cottica, J. Pol. Sci., Pol. Chem. Ed., 12, 553 (1974).
2. F. Paolo, J. Pol. Sci. Pol. Chem. Ed., 12, 2453 (1974).
3. С. Г. Мацюян, Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митарджян, ХГС, 1989, 750.
4. Э. Г. Дарбинян, Г. А. Эллазян, Т. Г. Абрамян, Р. Я. Мушиц, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 27, 790 (1974).
5. Э. Г. Дарбинян, Г. А. Эллазян, Г. Г. Абрамян, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 27, 796 (1974).
6. Г. В. Шаталов, С. А. Преображенский, Б. И. Михантьев, Изв. вузов, «Химия и химическая технология», 20, 292 (1977).
7. Синтезы орг. препаратов, ИЛ, М., 1953, сб. 4, стр. 189.
8. С. Г. Мацюян, Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митарджян, Авт. свид. СССР № 241447 (1969), Бюлл. изобр. № 14 (1969).
9. И. И. Грандберг, Г. И. Широга, ХГС, 1988, 326.

Армянский химический журнал. т. 36, № 4, стр. 234—237 (1983 г.)

УДК 541.127

О НЕКОТОРЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРАХ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1-ВИНИЛ-3(5)МЕТИЛПИРАЗОЛА

А. Г. ГЗЫРЯН, В. А. ДАНИЕЛЯН, А. Е. САРДАРЯН, Р. В. ЕГОЯН,
Э. Г. ДАРБИНЯН и С. Г. МАЦЮЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 II 1983

Определены скорости и константы скоростей иницирования полимеризации 1-винил-3(5)метилпиразола в ацетоне и водно-ацетоновой среде. Установлено наличие деградативной передачи цепи на мономер, определена константа передачи цепи на мономер.

Рис. 2, библиограф. ссылки 4.

В предыдущих работах исследовались полимеры, полученные свободно-радикальной полимеризацией 1-винил-3(5)метилпиразола (ВМП), а также сополимеры последнего с винилацетатом и метакриловой кислотой [1, 2]. При изучении формальной кинетики гомогенной полимеризации ВМП в ацетоне и в смеси последнего с водой было обнаружено, что внесение воды в реакционную систему приводит к увеличению скорости полимеризации, что объяснялось ее влиянием как осадителя на конформацию растущих цепей, их свертыванием и затруднением акта обрыва. Одновременно было установлено, что как в ацетоне, так и в смеси его с водой порядки скоростей полимеризации по мономеру при увеличении его концентрации стремятся к нулю, а по инициатору — к единице [3]. Этот необычный эффект был приписан акту деградативной передачи цепи на мономер, что привело к необходимости более подробного исследования кинетики данного процесса.

pyrazoles and 1-(β -oxyethyl)pyrazoles. Their polymerization ability has been investigated.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Ferruti, A. Pere, G. Cottica, J. Pol. Sci., Pol. Chem. Ed., 12, 553 (1974).
2. F. Paolo, J. Pol. Sci. Pol. Chem. Ed., 12, 2453 (1974).
3. С. Г. Мацюян, Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митарджян, ХГС, 1989, 750.
4. Э. Г. Дарбинян, Г. А. Эллазян, Т. Г. Абрамян, Р. Я. Мушиц, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 27, 790 (1974).
5. Э. Г. Дарбинян, Г. А. Эллазян, Г. Г. Абрамян, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 27, 796 (1974).
6. Г. В. Шаталов, С. А. Преображенский, Б. И. Михантьев, Изв. вузов, «Химия и химическая технология», 20, 292 (1977).
7. Синтезы орг. препаратов, ИЛ, М., 1953, сб. 4, стр. 189.
8. С. Г. Мацюян, Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митарджян, Авт. свид. СССР № 241447 (1969), Бюлл. изобр. № 14 (1969).
9. И. И. Грандберг, Г. И. Широга, ХГС, 1988, 326.

Армянский химический журнал. т. 36, № 4, стр. 234—237 (1983 г.)

УДК 541.127

О НЕКОТОРЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРАХ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1-ВИНИЛ-3(5)МЕТИЛПИРАЗОЛА

А. Г. ГЗЫРЯН, В. А. ДАНИЕЛЯН, А. Е. САРДАРЯН, Р. В. ЕГОЯН,
Э. Г. ДАРБИНЯН и С. Г. МАЦЮЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 II 1983

Определены скорости и константы скоростей иницирования полимеризации 1-винил-3(5)метилпиразола в ацетоне и водно-ацетоновой среде. Установлено наличие деградативной передачи цепи на мономер, определена константа передачи цепи на мономер.

Рис. 2, библиограф. ссылки 4.

В предыдущих работах исследовались полимеры, полученные свободно-радикальной полимеризацией 1-винил-3(5)метилпиразола (ВМП), а также сополимеры последнего с винилацетатом и метакриловой кислотой [1, 2]. При изучении формальной кинетики гомогенной полимеризации ВМП в ацетоне и в смеси последнего с водой было обнаружено, что внесение воды в реакционную систему приводит к увеличению скорости полимеризации, что объяснялось ее влиянием как осадителя на конформацию растущих цепей, их свертыванием и затруднением акта обрыва. Одновременно было установлено, что как в ацетоне, так и в смеси его с водой порядки скоростей полимеризации по мономеру при увеличении его концентрации стремятся к нулю, а по инициатору — к единице [3]. Этот необычный эффект был приписан акту деградативной передачи цепи на мономер, что привело к необходимости более подробного исследования кинетики данного процесса.

Как и в предыдущих работах, полимеризация ВМП в растворах ацетона и его смеси с водой инициировалась динитрилом азоизомасляной кислоты (ДАК) при 323К. Методом ингибирования свободным радикалом 2,2,6,6-тетраметилпиперидил-1-оксидом в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, при $[ВМП] = 1,51$ моль/л, $[ДАК] = 0,02$ моль/л, в ацетоне и в смеси последнего с водой (20 об. %). Определялись скорости и константы скоростей инициирования при 323К, составляющие $k_{ин} = 3,49 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ (в ацетоне) и $k_{ин} = 1,73 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ в водно-ацетоновой смеси. Уменьшение $k_{ин}$ при внесении воды в ацетоновый раствор объясняется увеличением микровязкости среды ($\eta_{ац} = 0,25 \text{ слз}$, $\eta_{вода} = 0,55 \text{ слз}$) [4] и уменьшением эффективности инициирования вследствие усиления «эффекта клетки». Используя значения эффективных констант скоростей полимеризации, приведенные ранее в работе [3], из приближения квадратичного обрыва цепей рассчитаны отношения констант $k_p/k_0^{1/2}$, составляющие для полимеризации в ацетоне 1,07 и в смеси с водой 1,52.

Таким образом, увеличение скорости полимеризации ВМП при внесении воды в ацетоновый раствор, даже несмотря на уменьшение $k_{ин}$ при этом, а также увеличение отношения $k_p/k_0^{1/2}$, дают основания предполагать ответственность конформационных факторов за увеличение скорости процесса посредством свертывания растущих цепей и уменьшения скорости их обрыва.

Далее определялась константа передачи цепи на мономер по уравнению:

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{k_0}{k_p^2} \frac{W_{пол}}{[M]^2} + C_M$$

Для исключения возможной передачи цепи на растворитель исследование проводилось в массе мономера с применением того же ДАК, передачей на который можно пренебречь. Скорости полимеризации варьировались при 323К изменением концентрации ДАК в области 0,02—0,12 моль/л и измерялись dilatометрически. Полимеризация ВМП при каждой концентрации инициатора проводилась до $\approx 10\%$ конверсии, полимер осаждался, высушивался и вискозиметрически определялись его среднечисловые молекулярные массы в метаноле при 298К по уравнению $[\eta] = 5,75 \cdot 10^{-4} \bar{M}_n^{0,695}$. Последнее уравнение выведено нами определением коэффициентов $K = 0,75 \cdot 10^{-4}$ и $\alpha = 0,695$ из зависимости $\lg [\eta] = \lg K + \alpha \lg \bar{M}_n$ (рис. 1). Среднечисловые значения $\bar{M}_n$ определялись для пяти фракций ПВМП осмотическим методом в метаноле при 298°К. Фракционирование проводилось согласно [1]. По значениям $\bar{M}_n$ определялись соответствующие степени полимеризации $\bar{P}_n$. Зависимость $1/\bar{P}_n = f(W_{пол})$ приведена на рис. 2, откуда рассчитано значение $C_M = 0,88 \cdot 10^{-4}$. Наклон прямой определяется отношением $k_0/k_p^2 [M]^2 = 0,01715$, откуда $k_0/k_p^2 = 1,4$. Рассчитанное по последней величине отношение $k_p/k_0^{1/2} = 0,845$ удовлетворительно со-

гласується со значенням $k_p/k_o^{1/2}$ при полімеризації в ацетоні. Небольшое расхождение можно объяснить сольватационным влиянием ацетона на элементарные кинетические константы роста и обрыва.

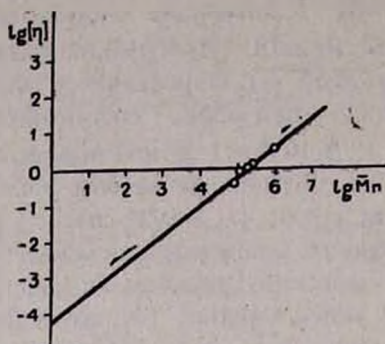


Рис. 1. Логарифмическая зависимость характеристической вязкости от среднечисловой молекулярной массы.

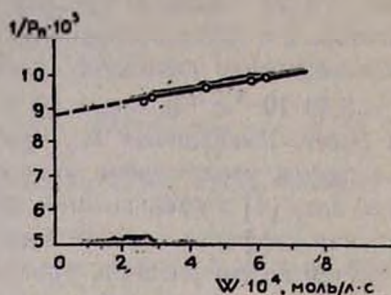


Рис. 2. Зависимость обратной величины степени полимеризации от скорости полимеризации. $t = 323$ К.

Таким образом, хотя и небольшое, но определенное наличие передачи цепи на мономер может быть причиной отклонения порядка полимеризации по мономеру и инициатору от «идеальных» значений, особенно при больших концентрациях мономера.

Экспериментальная часть

Мономер очищали 2-кратной перегонкой, т. кип. $331\text{K}/15\text{ мм}$, n_D^{20} 1,5150, d_4^{20} 0,9834 г/см³. ДАК очищали перекристаллизацией из этилового спирта. Ацетон использовали марки «п. д. а.», воду—дистиллированную. Метанол дважды перегоняли.

Кинетику полимеризации исследовали дилатометрически при неглубоких конверсиях $\approx 10\%$, использовали дилатометр объемом 2,23 см³, сечение капилляра 0,00618 см⁴. Заполнение дилатометра проводили в вакууме с глубокой дегазацией 10^{-2} мм при многократном замораживании жидким азотом и последующим размораживанием. Дилатометр термостатировали с точностью до $\pm 0,05^\circ\text{C}$. Вискозиметрические измерения проводили в вискозиметре Убеллоде. Осмометрические измерения проводили в пяти осмометрах одновременно статическим методом, используя металлический однокамерный осмометр типа Хельфрица с двумя мембранами типа «U» Ultrafilter „MFG-Göttingen“. Измерения проводили в интервале концентраций 0,3—1,4 г/дл при $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$.

1-ՎԻՆԻԼ-3(5)ՄԵԹԻԼՊԻՐԱԶՈՒԻ ՌԱԴԻԱԼԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐԻՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՊԱՐԱՄԵՏՐԵՐԸ

Ա. Գ. ԴԶԻՐՅԱՆ, Վ. Հ. ԴԱՆԻԵԼՅԱՆ, Ա. Ե. ՍԱՐԴԱՐՅԱՆ, Ռ. Վ. ԵՂՈՅԱՆ, Է. Գ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ
Լ Ս. Գ. ՄԱՅՈՅԱՆ

Շարունակված է ազոբիզոկարբաթթվի դինիտրիլով հարուցված 1-վինիլ-3(5)մեթիլպիրազոլի ռադիկալային պոլիմերման կինետիկայի ուսումնասիրությանը աղբյուրն է և ջուր-աղբյուրային միջավայրում: Որոշված են հարուց-

ման արագությունները հաստատունները, Հաստատված է մոնոմերով շղթայի փոխանցման ավելացությունը, որոշված է այդ փոխանցման հաստատունը:

CERTAIN RADICAL POLYMERIZATION KINETIC PARAMETERS OF 1-VINYL-3(5)METHYLPYRAZOLE

A. G. GZIRIAN, V. A. DANIELIAN, A. E. SARDARIAN, R. V. YEGOYAN
and S. G. MATSOYAN

The radical polymerization kinetics of 1-vinyl-3(5)-methylpyrazole initiated by azoisobutyric acid dinitrile has been studied in acetone and aqueous acetone media and the initiation rate constants determined.

The presence of a chain transition by the monomer has been established and the transition rate determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Г. Гзырян, В. А. Даниелян, В. Г. Бархударян, Ф. С. Киоян, Э. Г. Дарбинян, С. Г. Мацоян, ВМС. 24Б, 521 (1982).
2. А. Г. Гзырян, В. Г. Бархударян, В. А. Даниелян, ВМС, 24Б, 518 (1982).
3. А. Г. Гзырян, В. А. Даниелян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 35, 543 (1982).
4. Краткий справочник физико-химических величин, Изд. «Химия», Л., 1972, стр. 108.

Армянский химический журнал, т. 36 № 4, стр. 237—242 (1983 г.)

УДК 541.64 : 678.6+674/678.06

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ПОЛИАРИЛАТОВ НА ОСНОВЕ ХЛОРАНГИДРИДА 2-ФЕНОКСИ-4,6-БИС(4'-КАРБОКСИ- ФЕНИЛ)-СИММ-ТРИАЗИНА

Г. М. ПОГОСЯН, Э. С. АВАНЕСЯН и В. Н. ЗАПЛИШНЫЙ

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

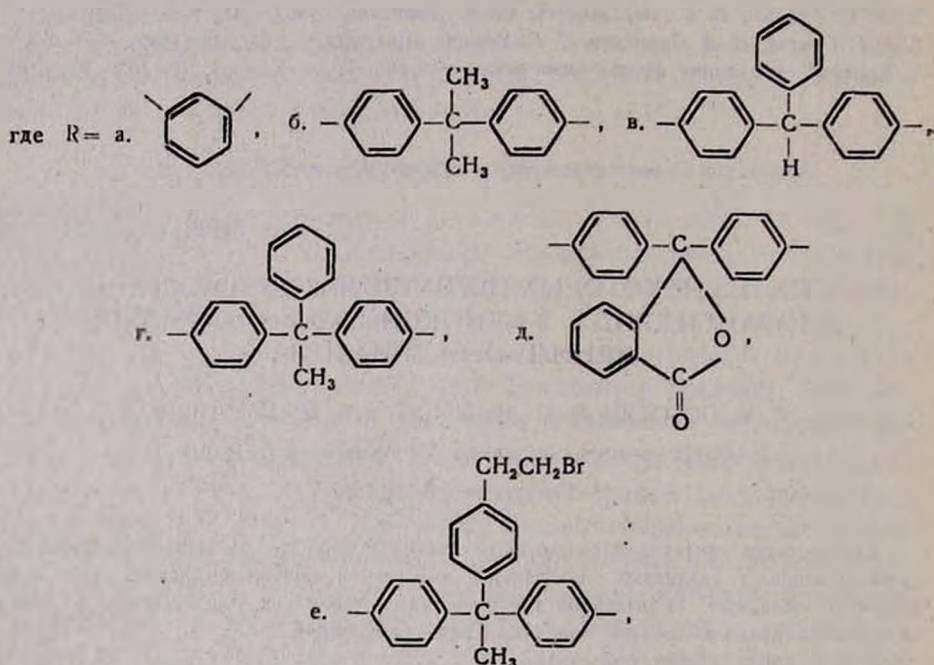
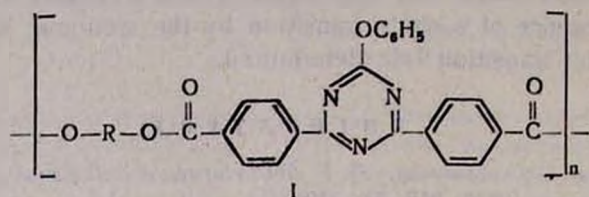
Поступило 4 VIII 1982

Осуществлен синтез полиарилатов на основе 2-фенокси-4,6-бис(4'-карбоксифенил)-симм-триазина и различных бис-фенолов межфазной поликонденсацией. Полученные полимеры обладают повышенной тепло- и термостойкостью. Они испытаны в качестве модифицирующих добавок для эпоксидных композиций.

Рис. 1, табл. 2, библиограф. ссылки 11.

Ранее [1] нами были синтезированы и изучены некоторые свойства полиарилатов на основе 2-замещенных 4,6-бис(п-карбоксифенокси)-симм-триазинов. Позднее [2] был получен хлорангидрид 2-фенокси-4,6-бис(4'-карбоксифенил)-симм-триазина (ХФКТ). Показана перспективность применения его в качестве поликонденсационного мономера для получения полиамидов и полиэфиров, содержащих симм-триазиновый цикл в основной цепи. Из полиэфиров описан только полиарилат на основе ХФКТ и диана. Определенный интерес может представить синтез полиарилатов с другими бис-фенолами с целью изучения влияния строения бис-фенола на свойства получаемых полимеров.

Синтез полимеров осуществляли межфазной поликонденсацией в системе органический растворитель—вода. Изучено влияние различных факторов на процесс поликонденсации. Установлено, что оптимальным количеством щелочи является 40% избыток, лучшей органической фазой—бензол, оптимальная температура процесса 20—25°, а продолжительность реакции 20—30 мин. Интересно, что при увеличении времени полиреакции до 60 мин и более частично образуется неплавкий и нерастворимый полиарилат, причем выход трехмерного продукта возрастает во времени. В оптимальных условиях известный полиарилат на основе диана и ХФКТ получен с лучшим выходом, более высокомолекулярным, тепло- и термостойким по сравнению с полученным в [2].



В ИК спектрах полиарилатов обнаружены поглощения в областях, характерных для триазинового и бензольного циклов (1610—1495), СОС группы (1740—1730, 1270—1080). Отличительной особенностью

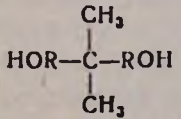
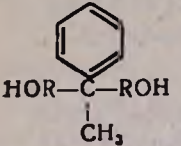
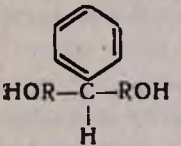
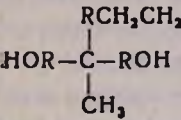
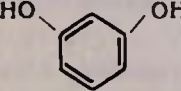
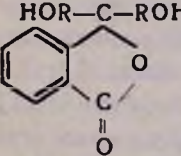
спектра полимера фенолфталеина является дублетная полоса поглощения (1765 и 1730), которая обусловлена наличием фталидной и карбонильной СО групп в структуре макромолекулы.

Все полученные полимеры представляют собой порошки преимущественно белого цвета, растворимые в м-крезоле, нитробензоле, ДМФА

и диоксана. В случае 1,1-ди(*п*-оксифенил)-1-(*п*-β-бромэтилфенил)этана (ОБЭФЭ) образуется полиарилат—неплавкий и нерастворимый желтоватый порошок. Это, по-видимому, связано с конкурирующим процессом дегидробромирования и последующего структурирования образовавшихся винильных групп. В присутствии эквимольного количества щелочи на основе ОБЭФЭ удалось получить растворимый термореактивный полиарилат, который при нагревании выше 200° в результате дегидробромирования также сшивается за счет образующихся винильных групп.

Таблица 1

Некоторые свойства синтезированных полиарилатов I

бис-Фенол R = 	Выход полим., %	Т. разм., полим., °C	Т _с полим., °C	[η] полим., дл/г, 20 C	N, %		Термостойкость, °C (ТГ)		
					найдено	вычислено	G _{B1}	G _{B10}	G _{B∞}
	83	300—310	300	0,38	7,57	6,94	280	435	530
	86	230—240	188	0,39	6,78	6,29	265	415	490
	89	130—140	166	0,38	5,92	6,43	300	435	590
	89	250—260	—	—	5,02	5,54	200	325	475
	82	180—200	268	0,30*	8,49	8,62	260	420	500
	87	210—220	207	0,25	6,42	6,37	300	445	500

* [η] определена в *м*-крезоле.

Изучение термоокислительной деструкции полимеров показало (табл. 1), что т. начала разложения (G_{B1}) в зависимости от строения бис-фенола находится в пределах 260—300° (за исключением полиарилата ОБЭФЭ); температура интенсивной потери массы (G_{B10}) равна

415—445°, а полуразпада ($G_{вн}$) — выше 500°. Таким образом, полученные системы полиарилатов более термостойки, сравнительно с известными, содержащими гетероатом азота у триазинового цикла [3].

Термомеханические кривые полиарилатов (рис.) не имеют четко выраженной области высокоэластичности, что, по-видимому, связано с жесткостью макромолекул. Особенно жесткая система получилась в случае полиарилата на основе диана II, видимо, поэтому его т. разм. и T_g совпадают и на 20° превышают значение $G_{вн}$ (табл. 1). По этой же причине полимер относительно плохо растворяется (растворим только в *м*-крезоле).

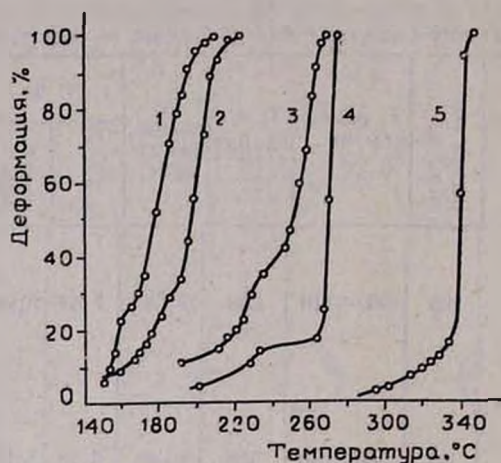


Рис. Термомеханические кривые полиарилатов на основе хлорангидрида 2-фенокси-4,6-бис-(4'-карбоксифенил)-симм-триазина и бис-фенолов: 1 — 2,2-ди(4-оксифенил)фенилметан, 2 — 2,2-ди(4-оксифенил)-2-фенилтан, 3 — фенолфталеин, 4 — резорцин, 5 — диан.

Высокая теплостойкость синтезированных полиарилатов позволила предположить возможность использования их в качестве модифицирующих добавок, повышающих теплостойкость эпоксидных композиций. Ранее [4] с аналогичной целью использовался симм-триазиносодержащий полиамидоарилат; добавка его в эпоксидную композицию в количестве до 10% от общей массы приводила к повышению теплостойкости по Вика на 12°.

В настоящей работе изучали влияние добавки полиарилата хлорангидрида 2-фенокси-4,6-бис(4'-карбоксифенил)-симм-триазина и диана (ПФТД) на свойства эпоксидной композиции на основе эпоксидной смолы ЭД-20, отвержденной фталевым ангидридом (23 масс. %). Как и следовало ожидать, уже небольшие (5—10 масс. %) добавки ПФТД значительно, на 20—60°, повышают теплостойкость отвержденных композиций по сравнению с контрольной, не снижая их прочности и ударной вязкости (табл. 2). Интересно, что предварительное совмещение ПФТД со смолой позволяет увеличить теплостойкость отвержденной композиции почти на 30°, что по-видимому, связано с равномерностью распределения ПФТД в массе смолы.

Таблица 2

Сравнительные свойства отвержденных эпоксидных композиций

Свойства композиции	Конт- роль	Содержание ПФТД, масс. %		
		10,0	10,0*	5,1
Теплостойкость по Вика, °С	71	132	94	90
Твердость по Бринеллю, МПа	221	158	195	170
Ударная вязкость, кДж/м ²	4,0	4,5	4,1	5,5
Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	64,1	71,1	78,1	57,0
Водопоглощение за 24 ч, %	0,12	0,04	0,05	0,07

* ПФТД введен в состав композиции без предварительного совмещения.

Экспериментальная часть

Исходные соединения. Хлорангидрид 2-фенокси-4,6-бис(4'-карбоксифенил)-сим-триазина синтезировали по [2]. Фенолфталеин и диан очищали по [5, 6]. Резорцин, т. пл. 108° (2-кратной кристаллизацией из бензола с углем). 2,2-Ди(4-оксифенил)-2-фенилэтан, ди(4-оксифенил)-фенилметан и 1,1-ди(*n*-оксифенил)-1-(*n*-β-бромэтилфенил)этан получали по [7—9]. Фталевый ангидрид очищали по [5].

Использованные для поликонденсации растворители очищали общепринятыми методами [10].

Синтез полимеров осуществляли межфазной поликонденсацией аналогично [2]. ИК спектры полимеров снимали на приборе UR-20 в брикетах с КВг. Термостойкость определяли из данных кривых ТГ, полученных нагреванием навесок полимеров на воздухе (прибор ОД-102, скорость нагрева 5°/мин). Температуру стеклования полимеров (T_g) определяли на приборе Цетлина [11] при нагрузке 3,45 кГ/см², характеристическую вязкость—в капиллярном вискозиметре Уббелодде для растворов полимеров в ДМФА.

Исходные эпоксидные композиции готовили следующим образом. Эпоксидную смолу ЭД-20 кратковременным нагревом до 200° и перемешиванием совмещали с расчетным количеством ПФТД, понижали температуру до 80—90° и вносили фталевый ангидрид. Параллельно готовили композиции, в которые ПФТД вносили после внесения фталевого ангидрида без предварительной гомогенизации, а также контрольную композицию без добавки ПФТД. Отверждение композиций проводили в специальных тефлоновых формах в режиме, аналогичном [4]. Теплостойкость по Вика определяли на приборе FWV при нагрузке 0,5 МПа, твердость по Бринеллю—на приборе Нр 50/250, прочность при изгибе и ударную вязкость определяли по Динстату на приборе DyS 67—38.

**ՄԻ ՔԱՆԻ ՊՈԼԻԱՐԻԼԱՏՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ՀԻՄՆՎԱՆ
2-ՖԵՆՕՔՍԻ-4,6-ԲԻՍ (4'-ԿԱՐԲՕՔՍԻՖԵՆԻԼ)-ՍԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆԻ
ՔԼՈՐԱՆՀԻԴՐԻԴԻ ՎՐԱ**

Գ. Մ. ՊՈԴՈՍՅԱՆ, Է. Ս. ԱՎԱՆԵՍՅԱՆ և Վ. Ն. ԶԱՊԼԻՇՆԻ

Իրականացված է պոլիարիլատների սինթեզը 2-ֆենօքսի-4,6-բիս(4'-կարբօքսիֆենիլ)-սիմ-տրիազինի և տարբեր բիս-ֆենոլների միջֆազ պոլիկոնդենսացմամբ: Ստացված պոլիարիլատները օժտված են բարձր ջերմակայունությամբ, որը հնարավորություն է տալիս նրանց օգտագործելու էպօքսիդային կոմպոզիցիաների համար որպես մոդիֆիկացնող ապենտներ:

**SYNTHESIS OF SOME POLYARYLATES ON THE BASIS OF
2-PHENOXY-4,6-bis(4'-CARBOXYPHENYL)-s-TRIAZINE
ACID CHLORIDES**

E. S. AVANESSIAN, V. N. ZAPLISHNI and G. M. POGOSSIAN

The synthesis of polyarylates has been realized by an interphase polycondensation of 2-phenoxy-4,6-bis(4'-carboxyphenyl)-s-triazines with various bis-phenols. The polyarylates thus obtained exhibit high heat resistance which renders possible to use them in epoxide compositions as modifying agents.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Погосян, Л. М. Акопян, Д. Н. Оганесян, Э. С. Аванесян, Арм. хим. ж., 30, 499 (1977).
2. Э. С. Аванесян, В. Н. Заплишный, Г. М. Погосян, Арм. хим. ж., 31, 627 (1978).
3. Г. М. Погосян, В. Н. Заплишный, И. А. Асптурян, Арм. хим. ж., 30, 74 (1977).
4. И. А. Асптурян, В. Н. Заплишный, Г. М. Погосян, Пласт. массы, № 2, 57 (1981).
5. Мономеры для поликонденсации, Под ред. В. В. Коршака, Изд., «Мир», М., 1976, стр. 476, 376.
6. У. Серенсон, Г. Кемпбел, Препарат. методы химии полимеров, ИЛ, М., 1963, стр. 151.
7. Пат. США 2858342, С. А. 53, 6165в (1959).
8. Пат. США 2542688; С. А. 45, 8713е (1951).
9. Г. М. Погосян, Г. А. Жамкоян, Э. С. Аванесян, С. Г. Мацоян, ВМС, Б14, 537 (1972).
10. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тунс, Органические растворители, ИЛ, М., 1958, стр. 519.
11. Б. Л. Цетлин, В. И. Гвирилов, Н. А. Великооская, В. В. Кочкин, Зав. лаб., 22, 352 (1936).

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОСПОСОБНЫХ ОЛИГОЭФИРОВ С КОНЦЕВЫМИ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫМИ ГРУППАМИ

С. Г. ГРИГОРЯН, А. М. АРЗУМАНЯН, А. А. МАТНИШЯН и С. Г. МАЦОЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 29 X 1981

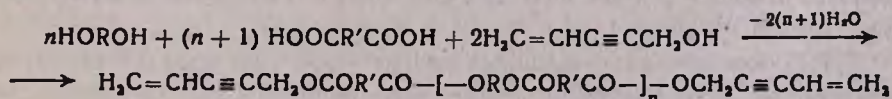
Методом конденсационной теломеризации синтезирован ряд олигоэфиров с применением в качестве телогена винилэтинилкарбинола. Показано, что полученные олигоэфиры полимеризуются с образованием трехмерных полисопряженных систем. Исследованы некоторые свойства полученных полиэфиров.

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

Полимеризационноспособные олигомеры имеют ряд достоинств по сравнению с мономерными соединениями. Так, переход их в высокополимеры осуществляется в сравнительно мягких условиях и не сопровождается большими усадками и внутренним напряжением. Использование олигомеров не только упрощает технологию переработки полимеров, но и позволяет создавать принципиально новые материалы, в том числе полисопряженные прозрачные блок-полимеры, с комплексом ценных свойств [1]. Ранее нами уже сообщалось о синтезе таких материалов на основе олигоэфиров с концевыми тройными связями [2, 3]. Однако эти олигомеры отверждаются при высоких температурах (150—200°), и из-за неполной реализации тройных связей в полимерах образуется недостаточное число поперечных связей.

Целью настоящей работы является синтез и исследование свойств новых легкоотверждаемых олигомеров, способных образовывать блоки сопряжения. Исследования показали, что винилэтинилкарбинол является подходящим телогеном для синтеза таких олигомеров в условиях конденсационной теломеризации. В связи с этим был разработан доступный метод получения винилэтинилкарбинола, заключающийся в конденсации винилацетилена с параформом в присутствии порошкообразного едкого кали в среде диметилсульфоксида.

Олигоэфиры с реакционноспособными винилацетиленовыми группами были синтезированы из двухосновных кислот (ангидридов) и гликолей:

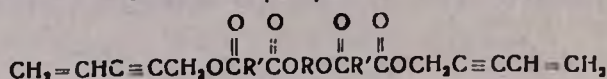


Синтез олигоэфиров проводили в присутствии каталитических количеств серной или *n*-толуолсульфокислоты в бензоле с азеотропной отгонкой реакционной воды, однако в случае фталевого ангидрида из-за сильного осмоления реакционной массы соответствующий олигоэфир был получен через хлорангидрид кислоты с применением пиридина в

качестве акцептора хлористого водорода. Синтезированы олигомеры с минимальным числом $n=1$, причем по найденным значениям молекулярных масс они приближаются к индивидуальным соединениям. Некоторые характеристики синтезированных олигомеров приведены в таблице.

Таблица

Олиговинилпропаргиловые эфиры



R	R'	Выход, %	Молек. масса		Найдено, %		Вычислено, %	
			най- дено	вычис- лено	С	Н	С	Н
(CH ₃) ₄	CH=CH	63	440	414	63,83	5,19	60,76	5,35
CH ₃ CH ₃ *	(CH ₃) ₃	30	530	558	67,82	8,70	68,79	8,29
(CH ₃) ₄		70	558	514	69,81	4,80	70,03	5,48
CH ₃ CH ₃	CH ₃ CH ₃	73	440	390	61,93	5,83	61,48	5,90

* Т. пл. 40—41°.

Полученные олигомеры представляют собой вязкие окрашенные жидкости, растворимые в бензоле, ацетоне, хлороформе, диоксане.

ИК спектры олигомеров, ν , см^{-1} : 1610 (C=C), 2240 (C≡C), 1720—1750 (C=O сложн. эф.), 1130—1170, 1200—1300 (COC); поглощение OH группы отсутствует.

Олигоэфиры полимеризуются при 70—80° в присутствии перекиси бензоила или термически при 120—150° с образованием трехмерных неплавких и нерастворимых полимеров. Олигомерные фталаты, малеаты, сукцинаты образуют жесткие окрашенные блок-продукты, в то время как олигомерный себацинат образует эластичные материалы благодаря наличию гибких олигомерных блоков, содержащих достаточно длинную углеводородную цепь.

Полученные полимеры по термостойкости превосходят полимеры [2] на основе олигоэфиров с концевыми тройными связями (рис.).

Полимеры парамагнитны, дают узкий сигнал ЭПР с g-фактором (2,0032), близким к значению для свободного электрона, и интенсивностью 10^{17} — 10^{18} спин/г.

В ИК спектрах отвержденных олигоэфиров наблюдается значительное снижение интенсивности полос поглощения C≡C, а также C=C связи с одновременным уширением последней, что наряду с проявлением парамагнетизма свидетельствует об образовании полисопряжения в результате полимеризации винилацетиленовых групп в положениях 1,2 и 1,4 [4].

Синтезированные олигомеры легко сополимеризуются с виниловыми (винилацетат, метилметакрилат, стирол) и аллиловыми (диаллилфла-

лат и триаллилцианурат) мономерами, выступая в качестве сшивающих агентов. Полученные олигомеры и композиции на их основе могут найти применение также в клеях.

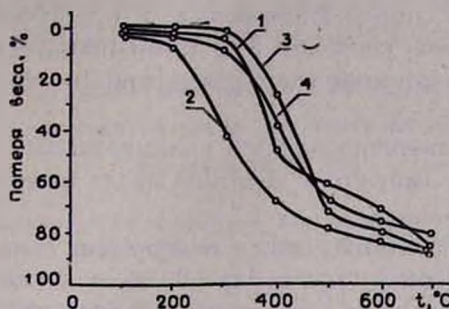


Рис. Кривые динамического ТГА полимеров на основе: 1 — α,ω -ди(винилпропаргилового)эфира—бутиленгликоль-1,4-малеата, 2 — α,ω -ди(винилпропаргилового)эфира—бутиленгликоль-1,4-фталата, 3 — α,ω -ди(винилпропаргилового)эфира—этиленгликольсебагината, 4 — α,ω -ди(винилпропаргилового)эфира—этиленгликольсукцината.

Экспериментальная часть

Гликоли и хлорангидрид фталевой кислоты очищали перегонкой, ангидриды кислот—перекристаллизацией. ИК спектры олигомеров и полимеров снимали на спектрометре UR-10 в тонком слое или в вазелиновом масле. Спектры ЭПР полимеров снимали на спектрометре E-2 «Varian»; эталон—ДФПГ. Молекулярные массы определяли криоскопическим методом; растворитель—бензол.

Синтез винилэтинилкарбинола. В колбу, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником, охлаждаемым смесью ацетон-сухой лед, и капельной воронкой, помещают 200 мл диметилсульфоксида, 11,2 г (0,2 моля) КОН и прибавляют смесь 67 г (1,28 моля) винилацетилена в 100 мл диметилсульфоксида. Смесью перемешивают 1 ч при 10° и по порциям в течение 1 ч загружают 30 г (1,0 моля) параформа и перемешивают еще 1 ч при 10—20°. По окончании нейтрализуют CO_2 , фильтруют, затем прибавляют 100 мл 20% водного раствора CaCl_2 , продукт экстрагируют эфиром порциями по 100 мл, сушат над безводным сульфатом магния и после удаления эфира перегоняют продукт при 50°/10 мм, n_D^{20} 1,4936 [5]. Выход винилэтинилкарбинола 61,5 г (75%).

Синтез α,ω -олиговинилпропаргиловых эфиров. Способ 1. В колбу с мешалкой, термометром, водоотделителем и обратным холодильником помещали 0,05 моля ангидрида кислоты или себадиновую кислоту, 0,025 моля гликоля, 0,05 моля винилэтинилкарбинола, 50 мл сухого бензола и добавили 0,2 мл конц. серной кислоты, а также 0,05 г ингибитора—гидрохинона. Реакцию проводили в режиме умеренного кипения в течение 5 ч. Конец реакции определяли по количеству образующейся воды. Реакционную смесь нейтрализовали 20% раствором соды, промывали водой, бензольный слой сушили над сухим MgSO_4 , а затем отгоняли бензол в вакууме 20 мм. Остаток представляет собой олигомер.

Способ 2. В колбу с мешалкой и обратным холодильником поместили 10,15 г (0,05 моля) хлорангидрида фталевой кислоты, 2,2 г (0,025 моля) бутиленгликоля-1,4, 4,1 г (0,05 моля) винилэтинилкарбинола, 30 мл сухого, свободного от спирта хлороформа и 4 г (0,05 моля) пиридина.

Реакционную смесь кипятили 5 ч, затем промыли водой и сушили над $MgSO_4$. После перегонки хлороформа при 10–20 мм получено 9 г олигомера.

Термическую и иницированную полимеризацию олигомеров проводили в запаянных ампулах в инертной среде в присутствии ПБ или ДАК (0,1 вес. %).

Сополимеризацию олигоэфиров с виниловыми мономерами (соотношение виниловый мономер: олигоэфир = 95 : 5, количество перекиси бензоила 0,5 вес. %) проводили в инертной атмосфере при 80°.

**ՄԱՅՐԱՅԻՆ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԽՈՒՄԱ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ
ՊՈԼԻՄԵՐԻԶԱՅԻՆ ԸՆԴՈՒՆԱԿ ՕԼԻԳՈԷՍԹԵՐՆԵՐԻ
ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

Ս. Դ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Մ. ԱՐԶՈՒՄԱՆՅԱՆ, Հ. Ա. ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՏՈՅԱՆ

Սինթեզված է կոնդենսացիոն տեղամերիզացիայի մեթոդով օլիգոէսթերների շարք, որոնք օգտագործվում են որպես վինիլէթինիլկարբինոլի տեղադեն։ Ապացուցված է, որ ստացված օլիգոէսթերները պոլիմերացվում են առաջացնելով եռակի պոլիզուգորդված սիստեմներ։ Ուսումնասիրված են ստացված պոլիէսթերների մի քանի հատկությունները։

**SYNTHESIS AND CERTAIN PROPERTIES OF POLYMERIZABLE
OLIGOESTERS WITH TERMINAL VINYLACETYLENIC GROUPS**

S. G. GRIGORIAN, A. M. ARZUMANIAN, A. A. MATNISHIAN
and S. G. MATSOYAN

Oligoesters have been synthesised by a condensational telomerization method using vinyl ethynyl carbinol as the telogen. It has been shown that oligoesters readily polymerize forming three-dimensional polyconjugated systems. Some properties of these polyesters have been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Т. В. Королев, Полиэфиракрилаты, Изд. «Наука», М., 1967.
2. С. Г. Григорян, А. М. Арзуманян, А. А. Берлин, Л. А. Акопян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 32, 906 (1979).
3. С. Г. Григорян, А. М. Арзуманян, А. А. Берлин, Л. А. Акопян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 32, 911 (1979).
4. А. А. Матнишян, С. Г. Григорян, А. М. Арзуманян, С. Г. Мацоян, ДАН СССР, 257, 1384 (1981).
5. И. Н. Назаров, С. И. Завьялов, ЖОХ, 23, 1703 (1953).

ЦИКЛОЛИНЕЙНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Л. А. АКОПЯН, Г. В. АМБАРЦУМЯН, С. Б. ГЕВОРКЯН и Э. В. ОВАКИМЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 II 1983

Исследованы закономерности совместной полимеризации моно- и диацетиленовых мономеров в присутствии хлористого палладия. Изучены некоторые свойства полученных циклолинейных полимеров.

Рис. 1, табл. 2, библиографических ссылок 6.

Ранее было показано, что 1,6- и 1,8-диацетилены в среде пиридина или ДМФА под действием хлористого палладия подвергаются циклополимеризации с образованием растворимых полисопряженных циклополимеров [1—4]. Настоящая работа посвящена исследованию закономерностей совместной полимеризации моно- и диацетиленовых мономеров.

Были выбраны две пары—дипропаргиланилин-пропаргильовый спирт и дипропаргилмалоновый эфир-диэтилпропаргиламин. Сополимеризацию ацетиленовых соединений в суммарном количестве 0,03 моля проводили в 20 мл ДМФА в присутствии 0,0009 моля хлористого палладия при 150°. Сополимеры выделяли и очищали 2-кратным осаждением из раствора в ДМФА водой и сушили при 54° и $1,6 \cdot 10^3$ Па.

Дипропаргиланилин-пропаргильовый спирт. Дипропаргиланилин в принятых условиях полимеризуется по циклическому механизму с образованием исключительно растворимого циклополимера [5]. Пропаргильовый спирт в аналогичных условиях приводит к нерастворимому полимеру [6]. Как показали исследования (табл. 1), при совместной по-

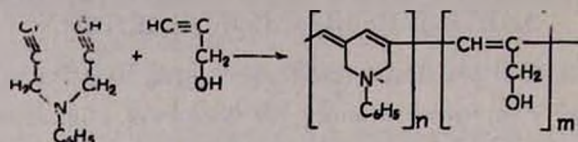
Таблица 1

Совместная циклолинейная полимеризация дипропаргиланилина (ДПА) и пропаргильового спирта (ПС). Приведены данные по растворимым фракциям

Молярное соотношение ДПА : ПС	Общий выход, %	Выход растворимой фракции, %	Содержание азота, %	Содержание ДПА, мол. %	Содержание ПС, мол. %	$[\eta]$ в ДМФА при 20°	M_n
1 : 9	95,3	19,2	3,22	17,4	82,6	0,210	5830
3 : 7	93,0	72,9	5,10	34,9	65,1	0,140	3890
5 : 5	91,0	81,9	6,34	52,0	48,0	0,094	2280
7 : 3	91,0	86,9	7,26	70,4	29,6	0,072	1460
9 : 1	92,2	89,1	8,10	93,8	6,2	0,064	880

лимеризации дипропаргиланилина и пропаргильового спирта при всех соотношениях мономеров образуются как растворимые, так и не растворимые в ДМФА фракции сополимеров, суммарный выход которых

превышает 90%. Увеличение молярной доли дипропаргиланилина в исходной смеси приводит к резкому возрастанию количества растворимой фракции. Молекулярные массы растворимых фракций закономерно



растут с увеличением доли пропаргилового спирта в сополимере. Как было отмечено выше, гомополимер пропаргилового спирта нерастворим, что не позволяет определить его молекулярную массу. Нами была найдена корреляция между логарифмом среднечисловой молекулярной массы растворимых фракций и их составом. Прямолинейная зависимость между указанными параметрами позволяет ориентировочно оценить молекулярную массу полипропаргилового спирта (рис.). Экстраполяция прямой до 100% содержания пропаргилового спирта в полимере дает для молекулярной массы гомополимера пропаргилового спирта значение 9100.

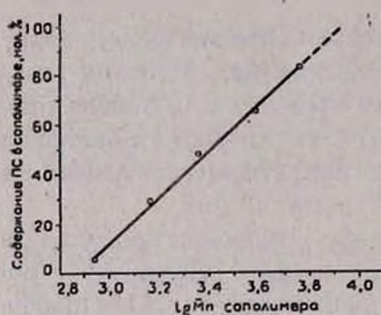
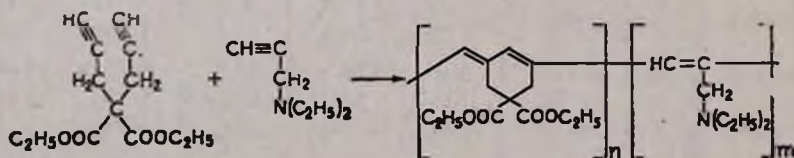


Рис. Зависимость между логарифмом среднечисловой молекулярной массы растворимых фракций сополимеров дипропаргиланилина и пропаргилового спирта и их составом.

Дипропаргилмалоновый эфир-диэтилпропаргиламин. Дипропаргилмалоновый эфир отдельно полимеризуется по циклическому механизму с образованием растворимого полимера [3]. К растворимому полимеру приводит также полимеризация диэтилпропаргиламина, однако при этом выходы полимера не превышают 10% [5]—диэтилпропаргиламин в принятых условиях проявляет себя как пассивный ацетиленовый мономер. Естественно, совместная циклолинейная полимеризация дипропаргилмалонового эфира с диэтилпропаргиламином приводит к растворимым полимерам, при этом выходы сополимеров закономерно умень-



шаются по ходу увеличения доли диэтилпропаргиламина в исходной смеси (табл. 2).

С увеличением доли диэтилпропаргиламина растут молекулярные массы сополимеров (судя по вязкостям). Несмотря на то, что диэтил-

пропаргиламин полимеризуется плохо, однако легче вовлекается в совместную циклолинейную полимеризацию, причем тем больше, чем меньше его доля в исходной мономерной смеси. Так, степень превращения диэтилпропаргиламина растет от 6,5 до 95,9% по мере уменьшения его доли от 90 до 10 мол. % в исходной смеси.

Таблица 2

Совместная циклолинейная полимеризация дипропаргилмалонового эфира (ДПМЭ) и диэтилпропаргиламина (ДЭПА)

Молярное соотношение ДПМЭ : ДЭПА	Выход сополимера, %	Содержание азота, %	Содержание ДЭПА, мол. %	$[\eta]$ в ДМФА при 20°	% превращения ДЭПА
1:9	18,5	3,59	45,0	0,093	6,5
3:7	25,8	3,35	43,5	0,081	13,1
5:5	64,3	2,87	38,6	0,072	45,8
7:3	85,2	1,60	23,6	0,065	64,5
9:1	92,5	0,65	10,4	0,062	95,9

Все полученные циклолинейные сополимеры представляют собой темноокрашенные порошки. В их ИК спектрах полностью отсутствуют поглощения $C\equiv CH$ групп, что свидетельствует о том, что исследованные изолированные диацетилены участвуют в сополимеризации по циклическому механизму, иначе надо было бы ожидать образование трехмерных нерастворимых сополимеров. В пользу истинной сополимеризации говорят также полученные закономерности. Кроме того, для этих двух пар отдельные образцы среднего состава были растворены в подкисленной воде и осаждены водным аммиаком, и при этом содержание азота в них не менялось. В случае смеси гомополимеров это привело бы к разделению азотсодержащего гомополимера и, следовательно, к повышению содержания азота в переосажденном образце.

Благодаря полисопряженной системе полученные циклолинейные сополимеры парамагнитны и дают сигнал ЭПР с $g \approx 2$; концентрация неспаренных электронов $10^{15} - 10^{17}$ спин/г, ширина сигнала 4,5—7,7 Э. Электропроводность сополимеров ($< 10^{-14} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) ниже ожидаемых величин. По-видимому, на электропроводность полисопряженных систем отрицательно оказывается разноразмерность полимерной цепи.

ԱՅԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՑԻԿԼԱԳԵՍԱՅԻՆ ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄ

Լ. Ա. ՀԱԿՈՅԱՆ, Գ. Վ. ՀԱՄԲԱՐՁՈՒՄՅԱՆ, Ս. Բ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ և Է. Վ. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ

Հետազոտված են մոնո- և դիացետիլենային մոնոմերների երկու զույգի՝ դիպրոպարգիլանիլին-պրոպարգիլային սպիրտ և դիպրոպարգիլմալոնային և թեթերիլպրոպարգիլամին, ցիկլագծային համապոլիմերման օրինաչափությունները: Պոլիմերումն իրականացված է պալադիումի քլորիդի ներկայությամբ դիմեթիլֆորմամիդի միջավայրում 150°-ում:

Առաջին զույգի համար գտնված է ուղղագծային կախվածություն համապուրիմերի միջին թվային մոլեկուլային մասսայի լոգարիթմի և կազմության միջև, որը հնարավորություն է տվել գնահատել պրոպարգիլային սպիրտի պուրիմերի մոլեկուլային մասսան, որը հայտնի չէր վերջինիս անլուծելիության պատճառով:

Յույց է տրված, որ դիէթիլպրոպարգիլամինը՝ շնայած պասիվ մոնոմեր է, սակայն հեշտությամբ ենթարկվում է համապուրիմերման:

Ուսումնասիրված են ստացված համապուրիմերների որոշ հատկությունները:

THE CYCLOLINEAR COPOLYMERIZATION OF ACETYLENIC COMPOUNDS

L. A. AKOPIAN, G. V. AMBARTSUMIAN, S. B. GUEVORKIAN
and E. V. OVAKIMIAN

The cyclolinear copolymerization of two pairs of mono and diacetylenic monomers, i. e. dipropargylaniline — propargylic alcohol and dipropargylmalonate — diethylpropargylamine in the presence of palladium chloride in DMF has been investigated. A direct relation between the logarithm of the mean value and copolymer composition has been found in the case of the first pair.

This has rendered possible to estimate the molecular weight of the propargyl alcohol polymer, recently unknown because of its insolubility. It has been shown that diethylpropargylamine undergoes copolymerization readily though it is known to be a passive monomer.

Certain properties of the copolymers thus obtained have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. А. Акопян, Г. В. Амбарцумян, Э. В. Овакимян, С. Г. Мацюян, ВМС, 19А, 271 (1977).
2. Л. А. Акопян, Г. В. Амбарцумян, С. Г. Григорян, С. Г. Мацюян, ВМС, 19А, 1068 (1977).
3. Л. А. Акопян, Г. В. Амбарцумян, М. С. Мацюян, Э. В. Овакимян, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 30, 771 (1977).
4. Л. А. Акопян, Г. В. Амбарцумян, Э. В. Овакимян, С. Б. Геворкян, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 31, 510 (1978).
5. Г. В. Амбарцумян, С. Б. Геворкян, В. Г. Харатян, В. Б. Гавалян, А. А. Саакян, С. Г. Григорян, Л. А. Акопян, Арм. хим. ж., 36, (1983).
6. Л. А. Акопян, С. Г. Григорян, Г. А. Жамкочян, С. Г. Мацюян, ВМС, 17А, 2517 (1975).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ 3(5)-МЕТИЛПИРАЗОЛЬНЫМ ПОЛИХЕЛАТОМ ЦИНКА

Э. Г. ДАРБИНЯН, С. В. АЛАЯН, С. Е. ВОСКАНОВ,
Ф. С. КИНОЯН и М. С. МАЦОЯН

Всесоюзный научно-исследовательский институт комплексного
электрооборудования, Ереван
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 II 1983

Изучены процесс отверждения эпоксидной диановой смолы ЭД-22 3(5)-метилпиразольным полихелатом цинка (ППЦ) и свойства полученных компаундов. Показана возможность использования ППЦ в электротехнической промышленности в качестве отвердителя.

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

Эпоксидные смолы благодаря высоким механическим и электрофизическим свойствам нашли широкое применение в электротехнике. Технология переработки и свойства отвержденных эпоксидных смол во многом определяются типом используемых отвердителей.

Современная термореактивная изоляция высоковольтных электрических машин базируется на использовании эпоксидных смол и отвердителей ангидридного типа. Недостатком таких отвердителей, усложняющим технологию изготовления изоляции, является относительно высокая химическая активность при обычных температурах, что приводит к сравнительно быстрому нарастанию вязкости и сокращению жизнеспособности эпоксидной композиции. Этот недостаток стимулирует поиски новых отвердителей, обладающих повышенной жизнеспособностью. В этом плане представляет интерес исследование в качестве отвердителя диановых эпоксидных смол технически доступного 3(5)-метилпиразольного полихелата цинка (ППЦ) [1].

В настоящей работе проведено исследование процесса отверждения эпоксидной смолы ЭД-22 с помощью ППЦ в сравнении с используемым в электротехнической промышленности отвердителем—изо-метилтетрагидрофталевым ангидридом (изо-МТГФА).

Жизнеспособность композиции контролировалась периодическими измерениями вязкости компаундов при соответствующей температуре. Образцы компаундов выдерживались во времени в термостате при 80 и 100°. При данных температурах вязкость компаунда становится достаточной для того, чтобы обеспечить стабильность процесса пропитки изоляционных конструкций.

На рис. 1 приводятся результаты сравнительного исследования вязкости компаундов в зависимости от времени выдержки. Как видно из кривых, компаунды с ППЦ можно отнести к композициям с высокой жизнеспособностью в противоположность изо-МТГФА.

Процесс отверждения изучался методом ИК спектроскопии. Было найдено, что характерные частоты валентных колебаний пиразольного цикла ($1582, 1538 \text{ см}^{-1}$) после комплексообразования смещаются в сторону низких частот ($1505, 1490 \text{ см}^{-1}$).

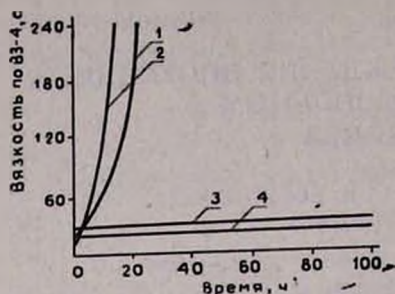


Рис. 1. Изменение вязкости эпоксидных композиций во времени: 1 — эпокси-МТГФА при 80° , 2 — эпокси-МТГФА при 100° , 3 — ППЦ при 80° , 4 — ППЦ при 100° .

Частота валентного колебания $\nu_{\text{N-H}}$ (3200 см^{-1}) исходного лиганда в полихелате не обнаружена, и вместо деформационных колебаний $\delta_{\text{N-H}}$ (663 и 612 см^{-1}) появляются новые полосы при 675 и 648 см^{-1} , которые, по всей вероятности, можно приписать валентным колебаниям цинк-азот (Zn-N) связи [2].

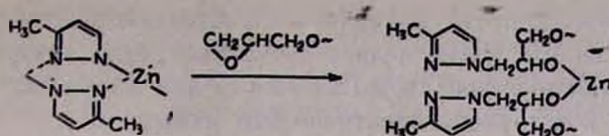
Для наблюдения за процессом отверждения (композиция с содержанием 2 вес. % ППЦ) была выбрана

частота валентных колебаний эпоксидной группы (CH-CH_2) при

915 см^{-1} . Как и следовало ожидать (табл.), оптическая плотность поглощения при 915 см^{-1} во времени уменьшается и уже через 8–10 ч в процессе участвует 78% эпоксидных групп, а через 21 ч происходит практически полное исчезновение этой полосы. Для выяснения отверждающего действия ППЦ проводили спектральное исследование процесса отверждения в аналогичных условиях в присутствии 16,6 вес. % ППЦ. При этом количественный контроль осуществляли измерением, наряду с частотой эпоксигруппы при 915 см^{-1} , оптической плотности полосы поглощения валентных колебаний Zn-N связи при 648 и 675 см^{-1} . Из данных таблицы видно, что при увеличении количества отвердителя процесс отверждения значительно ускоряется и уже за 6 ч степень превращения эпоксигруппы составляет 85%.

Одновременно в процессе отверждения имеет место уменьшение оптической плотности Zn-N связи при 648 и 675 см^{-1} , причем в течение первых четырех часов в процессе участвует 22–35% от исходного количества ППЦ, после чего расхода отвердителя не наблюдается. Таким образом, спектральным анализом можно быстро и точно определить оптимальное количество предлагаемого отвердителя и регулировать процесс отверждения эпоксидных смол.

На основании полученных данных можно предположить, что эпоксидные группы вступают во взаимодействие с отвердителем с разрывом связи азот-металл и образованием алколюлятов цинка, которые являются активными центрами трехмерной полимеризации. С другой стороны, не исключена возможность участия в акте инициирования также пиридинового азота пиразольного ядра путем взаимодействия с эпоксидной группой в присутствии протонодонорных соединений (остаточная влага) согласно [3] с образованием новых активных центров полимеризации.



Найденное время отверждения, по данным ИК спектроскопии, (~ 20 ч) при содержании ППЦ 2 вес. %, совпадает (18—21 ч) с результатом по исследованию проводимости (ρ_v) и диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) в процессе отверждения (рис. 2).

Таблица

Изучение процесса отверждения ЭД-22 ППЦ методом
ИК спектроскопии

Время, ч	Оптическая плотность			
	2 вес. % ППЦ	16,6 вес. % ППЦ		
	D_{915}	D_{915}	D_{475}	D_{648}
0	—	6,75	1,66	1,47
2	5,60	1,73	1,10	1,17
4	2,77	1,19	1,09 (65%)	1,15 (78%)
6	2,00	1,02 (15%)	1,07	1,13
8	1,50	следы	1,09	1,13
10	1,26 (22%)	—	1,09	1,15
12	1,15	—	1,09	1,15
14	1,03	—	1,09	1,15
16	1,03	—	1,09	1,15
21	следы	—	1,09	1,15

Для оценки термоокислительной устойчивости эпоксидных компаундов, отвержденных ППЦ и *изо*-МТГФА, был проведен динамический термогравиметрический анализ (ТГА). Для контроля изучено также поведение отвердителя ППЦ в условиях ТГА.

По данным ТГА (рис. 3), разложение ППЦ с потерей массы начинается при 340° , что проявляется в виде сильного экзотермического эффекта на кривой ДТА. Дальнейшее повышение температуры (выше 400°) приводит к интенсивному разложению комплекса, что четко проявляется в виде двух экзо-эффектов на кривой ДТА.

Сравнение термоокислительного разложения компаундов, отвержденных ППЦ и *изо*-МТГФА, показывает, что начала температур разложения их лежат при 280 и 270° , соответственно. При дальнейшем повышении температуры скорость потери массы компаунда, отвержденного ППЦ, меньше, чем отвержденного *изо*-МТГФА. Так, при 450° потеря массы первого составляет 50, а второго—65%.

Таким образом, результаты ТГА позволили установить, что термоокислительная устойчивость эпоксидных компаундов, отвержденных ППЦ, несколько выше, чем компаундов, отвержденных с помощью *изо*-МТГФА.

Следует отметить, что хорошая воспроизводимость свойств компаундов, отвержденных ППЦ, делает возможным использование последнего в электротехнической промышленности для получения изоляционных систем и конструкций электрических машин.

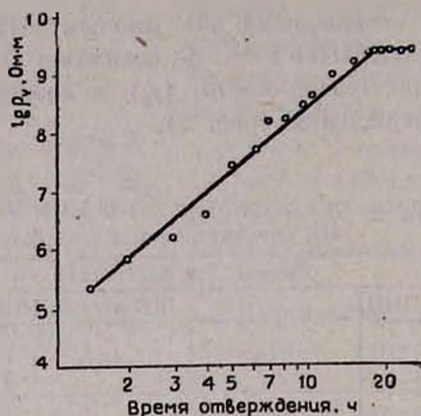


Рис. 2. Зависимость удельного объемного сопротивления (ρ_v) от времени отверждения смолы ЭД-22 с помощью ППЦ (2 вес. %).

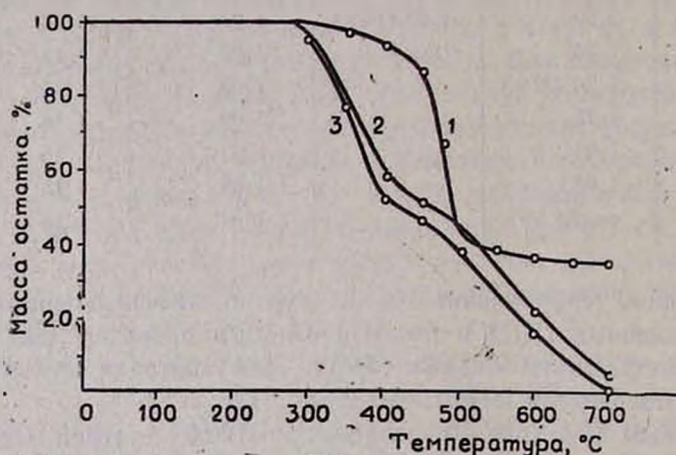


Рис. 3. Кривые потерь массы ППЦ (1), эпоксидной смолы отвержденной ППЦ (2) и изо-МТГФА (3).

Экспериментальная часть

Эпоксидную смолу ЭД-22 очищали перегонкой, использовали фракцию с т. кип. $230^\circ/1$ мм, эпоксидное число 25,3. ППЦ получали по методике [1], изо-МТГФА использовали продажный препарат. Вязкость композиций измеряли вискозиметром ВЗ-4. ИК спектры снимали на спектрометре UR-20 в области $600-3660$ см⁻¹. Отверждение эпоксидной смолы в присутствии ППЦ проводили между кристаллами КВг в термостате при 180° . Оптическую плотность определяли методом базовой линии [4].

ДТА проводили на дериватографе фирмы «МОМ» (Венгрия) на воздухе, скорость нагрева $10^\circ/\text{мин}$, масса образцов 50—90 мг.

Удельное объемное электрическое сопротивление определяли на тераомметре Е6-13 (класс точности 4) с пределами измерений 10^2 — 10^{14} Ом. Тангенс угла диэлектрических потерь определяли мостом переменного тока Р-571 (класс точности 0,1) с пределами измерений 40— 10^4 пФ.

ՅԻՆԿԻ 3(5)-ՄԵԹԻԼՊԻՐԱԶՈԼԱՅԻՆ ՊՈԼԻԽԵԼԱՏՈՎ ԷՊՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ԽԵՃԵՐԻ ՊԵՐԵՑԵՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Է. Դ. ԴԱՐԲԻՆԻԱՆ, Ս. Վ. ԱԼԱՅԱՆ, Ս. Ե. ՎՈՍԿԱՆՈՎ, Ֆ. Ս. ԿԻՆՈՅԱՆ և Մ. Ս. ՄԱՏՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված են էԴ-22 էպօքսիդիանային խեժի պնդեցման պրոցեսը ջինկի 3(5)-մեթիլպիրազոլային պոլիխելատով (ՑՊՊ) և ստացված կոմպլունդների հատկությունները ծույց է տրված ՑՊՊ-ի օգտագործման հնարավորությունը էլեկտրատեխնիկական արդյունաբերությունում իբրև պնդեցուցիչ:

INVESTIGATION OF THE HARDENING PROCESS OF EPOXY RESINS BY ZINC 3(5)-METHYLPYRAZOLIC POLYCHELATES

E. G. DARBINIAN, S. V. ALAYAN, S. E. VOSKANOV, F. S. KINOYAN
and M. S. MATSOYAN

The hardening process of epoxy dianic resins (ED-22) by zinc 3(5)-methylpyrazolic polychelate (PPZ) and certain properties of the compounds thus obtained have been determined. It has been shown that PPZ may be used as an hardener in electrotechnical industry.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. Г. Дарбинян, М. А. Элиазян, Г. А. Элиазян А. А. Сапкян, Р. Я. Муший, С. Г. Мацюк, Авт. свид. СССР № 602512, Бюлл. изобр., № 14 (1978).
2. К. Накамото, Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, Изд. «Мир», М., 1966, стр. 292.
3. П. П. Куш, Б. А. Камаров, Б. А. Розенберг, ВМС, А21, 1697 (1979).
4. И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке, Инфракрасная спектроскопия полимеров, Изд. «Химия», М., 1976, стр. 22.

Армянский химический журнал, т. 36, № 4, стр. 255—259 (1983 г.)

УДК 615.462 : 678].03 : 617

ПОЛУЧЕНИЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ САМОКЛЕЮЩИХСЯ ДВУХСЛОЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

Г. А. ЧУХАДЖЯН, И. Х. ГЕВОРКЯН, С. А. КАРАПЕТЯН и Э. С. ГАБРИЕЛЯН

Ереванский медицинский институт

Поступило 22 II 1983

Разработан способ получения двухслойной биосовместимой самоклеющейся полимерной пленки на основе производных поливинилового спирта с добавлением пластификаторов. Пленки по своим физико-химическим и медико-биологическим свойствам (нетоксичность, слабая тканевая реакция и др.) может найти широкое применение в различных областях медицины.

Библ. ссылок 15.

Полимерные материалы в настоящее время все шире внедряются в различные области медицины. Ортопедические материалы, искусственные сосуды, основы для создания кровезаменителей, сорбенты для крови, большой круг вспомогательных веществ в фармацевтической промышленности и др. прочно заняли свое место в медицинской практике [1]. В последнее время созданы также эластичные, гидрофильные, рассасывающиеся пленки на основе водорастворимых полимеров типа поливинилового спирта (ПВС), поливинилпирролидона, поливинилкапролактама и т. д. [2]. Применяются также пластичные гидрофобные пленочные или пленкоподобные материалы на основе полиуретанов. Описанные пленки гидрофобны, не имеют сродства к живым органам и тканям, и поэтому их применение ограничено только бинтованием ран [3, 4].

Нами разработан новый тип полимерной пленки. Технология ее получения такова, что позволяет сочетать как гидрофильные, так и гидрофобные свойства. Пленка самоклеющаяся, двухслойная, при контакте с живой тканью с гидрофильной стороны (клеящий слой) прочно приклеивается на поверхности раны или поврежденного участка. Гидрофильная сторона представляет собой пластифицированный слой частично омыленного поливинилацетата. В качестве пластификатора для этого слоя применяются полиэтиленгликоли (ПЭГ) различной молекулярной массы, начиная от 100 до 40000. Они играют роль не просто пластификатора, а пластифицирующего ингредиента, способствующего диффундированию гидрофильного слоя в гидрофобный, благодаря тому, что имеют одинаковое сродство к обоим полимерам, а также играют роль иммуностимулятора и антистатика [5].

Основу гидрофобной части составляют полимеры 2-оксиэтилметакрилата, модифицированного 0,001—1% этиленгликольдиметакрилата или п-дивинилбензола, а также его сополимеры с винилпирролидоном, винилацетатом, стиролом. В качестве пластификатора для гидрофобного слоя наиболее целесообразным оказалось применение оксиэтилированных производных высших жирных кислот и спиртов и оксиэтилированных производных сорбитана (твин-20, твин-21, твин-80 и др.). Оба класса соединений относятся к неионогенным поверхностно-активным веществам (ПАВ), имеющим как гидрофильные, так и гидрофобные участки в молекуле. Эти пластификаторы подобраны в данном случае после испытания большинства существующих классов пластификаторов—эфиров фталевой, адипиновой, себациновой, фосфорной кислот, различных низкомолекулярных полимеров, низкомолекулярного ПВС и др. Благодаря тому, что твины и оксиэтилированные производные высших жирных кислот и спиртов бифильны, т. е. обладают как гидрофильностью, так и гидрофобностью, они легко диффундируют из гидрофобного слоя в слой частично омыленного поливинилацетата. Получаются хорошо совмещаемые «единые» двухслойные пленки.

Токсикологические испытания полученной двухслойной самоклеющейся полимерной пленки проведены в Ереванском медицинском институте. По результатам испытаний был сделан вывод, что пленки не обладают общетоксическим действием, вызывают незначительную вос-

палительную реакцию на месте имплантации, не выходящую за пределы реакции на инородное рассасывающееся тело.

Экспериментальная часть

Исходные материалы. 1. Пластификаторы для гидрофильного слоя. Применялись полиэтиленгликоли различных молекулярных весов по МРТУ 42 № 3179—63 и № 3175—63, а также импортные образцы. Перед употреблением образцы освобождались от легколетучих компонентов выдерживанием в вакууме 2 мм ост. рт. ст. при 45° 2 ч.

2. Пластификаторы для гидрофобного слоя. Твины-20, 40, 60 и 80 применялись по МРТУ 42 № 3307-63, а также импортные образцы. Во всех образцах рН колебался от 6 до 8, содержание кислот было не более 1%, тяжелые металлы отсутствовали или их содержание было не более 0,001%. Применялись очищенные образцы полиоксиэтилированных цетиловых спиртов. Тритон Х-100, полиоксиэтилированный октилфенол — импортный образец. Монолауриловый эфир полиэтиленгликоля (Брий 35, ФРГ), т. пл. 35—36°.

3. Полимеры. Сополимер 2-оксиэтилметакрилата с N-винилпирролидоном и этиленгликольдиметакрилатом получался по [6], с винилацетатом и *n*-дивинилбензолом — по [7]. Применялся промышленный образец марки «Солвар», частично омыленного поливинилацетата, содержащего от 15 до 20% неомыленных ацетатных групп, после 2-кратного пересаживания.

4. Токсикологическая характеристика применяемых материалов. Полиэтиленгликоли различных молекулярных весов, а также твины разрешено применять в медицинской практике. Кроме того, полиэтиленгликоли различных марок и их двухзамещенные производные широко применяются в биохимии [8] и фармации [11], [12]. Полиоксиэтилированные производные цетилового спирта и лауриловой кислоты являются пищевыми эмульгаторами и также широко применяются в фармации [12], [13]. Тритон Х-100 является нетоксичным эмульгатором и применяется для создания губчатых полимеров медицинского назначения [9]. Производные поливинилового спирта, в частности, частично омыленный поливинилацетат («Солвар») нетоксичен. МЗ РСФСР разрешено применять в пищевой промышленности [10]. Полимеры и сополимеры 2-оксиэтилметакрилата являются универсальными биомедицинскими материалами и в настоящее время допущены для изготовления контактных линз, биомембран, трансплантатов, катеторов и других изделий для медицины [14], [15]. Пленки, полученные на основе различного сочетания указанных компонентов, также нетоксичны.

5. Методика приготовления пленок. Все указанные для подложки полимеры взаимозаменяемы. Гидрофильную основу (подложка пленки) отливают из растворов 9 г гомополимера 2-оксиэтилметакрилата или его сополимера с N-винилпирролидоном или винилацетатом и 1 г твина-20 в 90 г этилового спирта. Смесь хорошо размешивают и оставляют на 10—20 ч до получения однородной массы. Полученную смесь отливают на стеклянную поверхность и стеклянной палочкой равномерно

распределяют по поверхности, предварительно обработанной силиконовым маслом. После высыхания в течение 3—4 ч при комнатной температуре (20—22°) образуется тонкий прозрачный, равномерно распределенный гидрофобный слой пленки. Клеящий слой (гидрофильный) получается из 9 г солвара и 1 г ПЭГ-1000, растворенных в 60 мл дистиллированной воды. Раствор оставляют на 10—20 ч, перемешивая время от времени до получения однородной смеси. Полученную смесь отливают на высохший гидрофобный слой и стеклянной палочкой равномерно распределяют. После 24-часового высушивания при комнатной температуре пленки легко отделяют от стеклянной поверхности.

Բժշկական նպաստների շատար Կիրառվող Կենսաշատասելի, Ինքնակցող, Երկեւր ՊոլիմերԱնի ԹԱՂԱԹԵՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Դ. Ա. ՉՈՒԽԱՋՅԱՆ, Հ. Ք. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ս. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Լ. Է. Ս. ԳԱԲՐԻԵԼՅԱՆ

Մշակված է պոլիվինիլալկոհոլի ածանցյալների հիման վրա պոլիմերային երկշերտ, կենսահամատեղելի, ինքնակալող թաղանթների ստացման եղանակ, Պոլիմերային թաղանթների փափկությունը ապահովելու համար նրանց կազմի մեջ մտցվել են հատուկ պլաստիֆիկատորներ:

Ստացված թաղանթների ֆիզիկո-քիմիական և բժշկա-կենսաբանական հատկությունները բավարար են բժշկության տարբեր բնագավառներում նրանց լայն կիրառման համար:

PREPARATION OF BIO-COMPATIBLE, SELF-STICKING BILAYER POLYMER FILMS

G. A. CHUKHAJIAN, I. Kh. GUEVORKIAN, S. A. KARAPETIAN
and E. S. GABRIELIAN

A method of bio-compatible self-sticking bilayer polymer film preparation from polyvinyl alcohol derivatives with subsequent addition of plasticizers has been developed. The physico-chemical and medico-biological characteristics of the films thus obtained are quite suitable for their wide use in various fields of medicine.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. И. Текцова, М. Т. Алюшин, А. И. Артемьев, Фармация, 27, (1), 42 (1978).
2. Ю. Ф. Майчук, А. Б. Давыдов, Г. Л. Хрозов, Фармация, 27 (1), 60 (1978).
3. В. В. Кешелава, Хирургия, 1982 (4), 97.
4. Австрал. пат. № 468811 от 5.01.76, РЖХ 10Т375П (1977).
5. И. Н. Топчиев, Н. Ю. Алексеев, Тезисы докл. на IV Всесоюз. сямп. «Синтетические полимерные материалы медицинского назначения», Дзержинск, 1979, стр. 5.
6. Т. Куоичи, Франц. заявка, № 7526347, от 18.03.77; РЖХ 7Т485П (1978).
7. Т. Кёити, Т. Тоёхару, М. Такеси, Яп. пат. № 49—26514 от 9.07.74; РЖХ 6С444П (1975).
8. Н. Н. Топчиева, Усп. хим., 49, 494 (1980).
9. Пат. США № 4098728 от 4.07.78., РЖХ, 5Т384П (78).
10. Вредные вещества в промышленности, под ред. проф. Лазарева, М.-Л., 1965, т. 1, стр. 71 и доп. т., Л., 1969, стр. 422.
11. El. Nitar A. E., Pharmazie, 32, 509 (1977), РЖХ, 12С207 (1973).

12. Л. Данчева, Научн. труды. Высш. ветеринарно-медицинского института (Болгария); 25, 429 (1976); РЖХ 70383 (1978).
13. М. К. Sbarra, Coll. and Pol. S., 255, 887 (1977), РЖХ, 70413 (1978).
14. И. Дзихеи, Х. Маскадзу, Яп. пат. № 47—8833 от 14.06.77.; РЖХ, 8С295П (1978).
15. N. Cholng, O. T. Brain, Brit. Polymer. J., 8, № 4, 118 (1976); ЭИ СВМ № 25 реф. 379 (1977).

Армянский химический журнал, т. 36, № 4, стр. 259—262 (1983 г.)

УДК 615.462:678].03:617

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ СТЕРИЛИЗАЦИИ И УПАКОВКИ ДВУХСЛОЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ САМОКЛЕЮЩИХСЯ ПЛЕНОК

Г. А. ЧУХАДЖЯН, А. В. ГАЗАРЯН, И. Х. ГЕВОРКЯН,
С. А. ҚАРАПЕТЯН и Э. С. ГАБРИЕЛЯН

Ереванский медицинский институт

Поступило 22 II 1983

Изучены физико-химические и медико-биологические свойства, проведена токсикологическая оценка, разработаны методы стерилизации и упаковки, определены возможные области применения двухслойных самоклеющихся пленок в медицине.

Табл. 2, библиограф. ссылки 6.

Применение полимеров в медицине и пищевой промышленности связано с рядом ограничивающих факторов [1—3]. Общим требованием к полимерам является чистота поверхности, отсутствие токсичных и вредных для здоровья примесей, красителей, ингредиентов и других материалов, мигрирующих в пищевые продукты или вымывающихся при эксплуатации в биологических средах.

Пригодность полученных нами ранее [4] двухслойных пленок для применения в медицине определялась: а) оценкой их соответствия нормам и требованиям, предъявляемым к полимерам, предназначенным для применения в медицине; б) непосредственной проверкой нетоксичности полученных пленок в эксперименте на животных.

В настоящее время общих стандартных санитарно-гигиенических требований к полимерным материалам, допущенным к применению в медицине, не существует.

Нами в качестве нормы были приняты основные требования, предъявляемые к полимерным материалам для упаковки пищевых продуктов и в медицине [5]. Согласно этим нормам, образцы подвергаются обработке водой и 4% раствором уксусной кислоты, погружая их в жидкость с температурой 60° на 30 мин и определяя содержание фенола, формальдегида, тяжелых металлов, расход перманганата калия, остаток после испарения раствора (для водонерастворимых полимеров). Перманганатная проба принята для определения окисляющихся органических соединений в материале.

Данные испытания пленок приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, полученные пленки удовлетворяют требованиям стандарта. Показатели остатка после растворения и расхода

КМпО₄ завышены, поскольку пленки частично растворимы (по гидрофильной части) в воде, а эти нормы установлены для водонерастворимых материалов.

Таблица 1

Оценка санитарно-гигиенических норм пленок

Условия обработки, температура и время	Среда	Определяемое вещество или показатель	Требование стандарта (частей на миллион)
Пленка 80×80 мм; 60°, 30 мин	вода	фенол	отсутствие (допустимый предел 40)
	вода	формальдегид	отсутствие (допустимый предел 4)
	4% CH ₃ COOH	тяжелые металлы (Pb и другие)	отсутствие (допустимый предел 1)
	вода	расход КМпО ₄	26—25 (допустимый предел 10)
	вода	остаток после испарения	80—150 (допустимый предел 30)

Способность биорассасывания пленок изучалась как в лаборатории, так и на животных.

В лаборатории для деструкции применялся 2% раствор надуксусной кислоты в воде. Пленки помещались в колбу с 2% надуксусной кислотой с обратным холодильником и в токе азота нагревались при 96°. За первые 30 мин пленки растрескивались, постепенно превращаясь в отдельные мелкие кусочки, а после 1 ч нагревания полностью перешли в раствор.

Согласно данным Гаррисона [6], наблюдаемая скорость распада пленок эквивалентна распаду (рассасыванию) пленок в организме собаки за 30—80 дней. По нашим данным, рассасывание полимеров в организме животных заканчивается к 30—50 дням.

Были исследованы также физико-механические свойства пленок. Основные показатели даны в табл. 2. Из приведенных свойств пленки весьма ценны ее эластичность, тепло- и морозоустойчивость, что важно для длительного их хранения и транспортировки. Пленка сохраняется длительное время (до 2 лет), не теряя своих свойств.

Определенные затруднения возникли при выборе метода стерилизации пленок, поскольку они растворяются частично в спирте, частично в воде.

Были исследованы методы стерилизации УФ облучением, введением веществ в состав пленки для придания им бактериостатических свойств (фенол, сорбиновая кислота, уротропин и др.). После многочисленных испытаний был сделан вывод, что комплекс свойств пленок лучше сохраняется при радиационной стерилизации. Пленки упаковывались в мешочки из полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), выпускаемые в СССР по ГОСТ 10354—73 и широко применяемые в пищевой промышленности для упаковки продуктов питания, герметично сваривались и стерилизовались облучением из источника Co⁶⁰ на воздухе. Образцы облучались дозами 2,5; 5 и 10 Мрад. Исследовалось влияние

γ-облучения на полиэтилен по ГОСТ 10354—73. ИК спектральным анализом было установлено, что при дозах облучения, начиная с 5 Мрад, в полиэтилене появляются HO^- , CO^- и CH_3CO^- группы. С увеличением дозы облучения их количество увеличивается. Ниже 5 Мрад облучение не сказывается на свойствах пленок.

Таблица 2

Физико-механические свойства пленки

Физико-механические свойства	Показатели
Прочность при растяжении, кг/см ²	20—60
Относительное удлинение при разрыве, %	180—600
Стойкость к многократному двойному изгибу	стойка
Стойкость к водным растворам кислот и щелочей	становится ломкой
Теплостойкость	3-часовое пребывание при +50° не сказывается на свойствах пленки
Морозостойкость, °С	до —50÷55
Огнестойкость	загорается
Стойкость к солнечному свету	10-дневное пребывание под солнцем не сказывается на свойствах пленки

Методом рентгеноструктурного анализа определяли изменение кристаллической структуры (α) полимера от облучения. Образцы оставались неизменными до дозы облучения в 5 Мрад. Выше 10 Мрад наблюдались деструкция образцов и снижение α . Аналогичные результаты получались также при изучении надмолекулярной структуры методом электронной микроскопии. Облучение высокой дозой (10 Мрад и выше) приводит к образованию микротрещин и к разрушающим изменениям. Таким образом, оптимальной является доза облучения до 5 Мрад. При такой дозе происходит надежная стерилизация пленок и полностью сохраняются их физико-химические и медико-биологические свойства. Бактериологические испытания показали, что доза в 2,5 Мрад достаточна для стерилизации.

Кроме того, пленки, упакованные в целлофановые мешочки, надежно стерилизуются облучением УФ лампами БУВ-30 или ОБП-450 при 30-минутной выдержке на расстоянии 10—15 см от ламп.

ԵՐԿՇԵՐՏ, ԻՆՔԼԱԳՉՈՂ, ԿԵՆՍԱՀԱՄԱՏԵՂԵԼԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ
ԹԱՂԱՆԹՆԵՐԻ ՖԻԶԻԿՈ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՄԱՆՐԷԱԶԵՐՈՄԱՆ
ԵՎ ՓԱԹԵԹԱՎՈՐՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՆԵՐԻ ՄՇԱԿՈՒՄԸ

Գ. Ա. ԶՈՒՒԱԶՅԱՆ, Ա. Վ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Հ. Ք. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ս. Ա. ԿԱՐԱՊԵՅԱՆ
Լ Է. Ս. ԳԱՐԻԵԼՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են երկշերտ, կենսահամատեղելի, պոլիմերային ինք-նակալող թաղանթների ֆիզիկո-քիմիական և բժշկական-կենսաբանական հատկությունները, կատարվել է նրանց թունահարույց հատկությունների

ուսումնասիրությունը: Մշակվել է նրանց փաթեթավորման և մանրէազերծման
 եղանակները և որոշվել է բժշկության մեջ նրանց հնարավոր օգտագործման
 բնագավառները:

THE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES, ELABORATION OF STERILIZATION AND PACKING METHODS OF SELF-STICKING BILAYER POLYMER FILMS

G. A. CHUKHAJIAN, A. V. GAZARIAN, I. Kh. GUEVORKIAN,
 S. A. KARAPETIAN and E. S. GABRIELIAN

Investigations of the physico-chemical medico-biological characteristics of bio-compatible, self-sticking bilayer polymer films and their properties provoking toxicity have been carried out. Sterilization and packing methods have been elaborated and their application possibilities in various fields of medicine determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. Regelson, Water-soluble Polym., New York—London, 1973, 161, ЭИ СВИ № 23, реф. 386 (1974).
2. Feldman Marlan, Opakowantle, 23 (4), 7 (1978), РЖХ, 19P414 (1978). Wueht H. A. Van, "Plastica", 33 (3), 70 (1980), РЖХ, 15T74 (1980).
3. Hasko Ferenze, Mdanayag el guml, 18 (3), 88 (1981), РЖХ 17T363 (1981).
4. Г. А. Чухаджян, Э. С. Габриелян, И. Х. Геворкян, С. А. Карапетян, Арм. хим. ж., 38, (1983).
5. O. Jaro, Jap. Plast. Age. 12 (1), 44 (1974).
6. J. H. Harrison, Am. J. Surg., 95 (3), 16 (1958).

Армянский химический журнал, т. 36, № 4, стр. 262—264 (1983 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.952.6+678.046+678.744.422

ВЛИЯНИЕ ПЕРЛИТОВОГО ПЕСКА НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОМ НАПОЛНЕНИИ

Л. А. АКОПЯН, Э. В. ПОКРИКЯН, А. Е. САРДАРЯН, И. С. ЦАТУРЯН,
 С. М. АЙРАПЕТЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

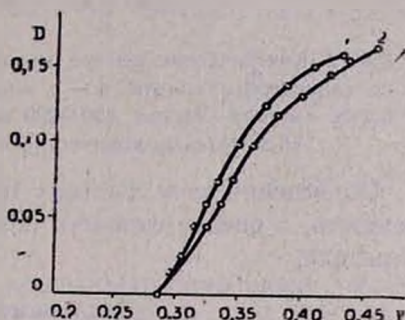
Поступило 16 II 1983

Ранее была показана возможность полимеризационного наполнения поливинилацетата вспученным перлитовым песком в водно-эмульсионной системе в присутствии защитного коллоида—поливинилового спирта [1].

Настоящая статья посвящена изучению влияния аппретированного хлорсилами перлитового песка на формирование поливинилацетата при его полимеризационном наполнении. С этой целью в аналогичных

условиях осуществляли полимеризацию винилацетата в присутствии вспученного перлитового песка и в его отсутствие и сравнили некоторые свойства полученных при этом полимеров. Турбидиметрическое титрование показало (рис. 1), что полимеры, полученные в присутствии перлитового песка и в его отсутствие, имеют одинаковый характер молекулярно-массового распределения, с некоторым сдвигом кривой в сторону низких мол. масс в случае присутствия наполнителя. Исследования показали, что присутствие перлита в процессе полимеризации сказывается как на мол. массе, так и на степени разветвленности образующегося полимера (табл.). Как видно из данных таблицы, полимеры, полученные в условиях полимеризационного наполнения, во всех случаях характеризуются меньшими мол. массами и значительно менее разветвлены, чем полимер, полученный в отсутствие наполнителя при прочих равных условиях.

Рис. 1. Кривые турбидиметрического титрования полимеров, полученных: 1 — в отсутствие, 2 — в присутствии перлитового песка (размер частиц 100—200 мкм); D — оптическая плотность раствора полимера с учетом разбавления, γ — объемная доля осадителя.



Изменение мол. массы полимера могло быть обусловлено в частности изменением скорости инициирования. С этой точки зрения представлялось интересным изучение влияния аппретированного перлитового песка, используемого при полимеризационном наполнении, на скорость распада инициатора — персульфата калия. На рис. 2 приведены кинетические кривые распада персульфата калия в водном растворе поливинилового спирта в присутствии и в отсутствие аппретированного наполнителя.

Таблица

Средневязкостные мол. массы и степени разветвленности образцов поливинилацетата, полученных в присутствии и в отсутствие наполнителя — перлитового песка

Образцы поливинилацетата	$\overline{M}_\eta$	Степень разветвленности
в отсутствие наполнителя	250000	13,7
в присутствии наполнителя с размером частиц, мкм		
50	99000	2,1
50—75	124000	0,9
80—100	145000	1,5
150—200	140000	3,2

Как видно из рис. 2, наличие аппретированного наполнителя приводит к уменьшению скорости распада инициатора, что не коррелируется с наблюдаемым уменьшением мол. массы полимера.

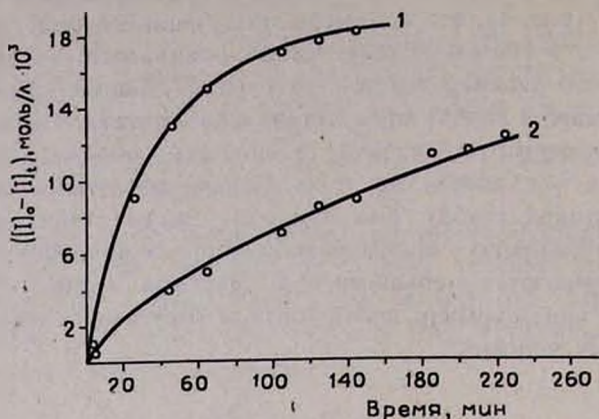


Рис. 2. Кинетические кривые распада персульфата калия в водном растворе поливинилового спирта: 1 — в отсутствие, 2 — в присутствии перлитового песка (размер частиц 100—200 мкм); $[K_2S_2O_8] = 0,021$ моль/л, $[ПВС] = 0,26$ моль/л, количество перлита 142,8 г/л, температура 60°.

Объяснение этих фактов требует дальнейшего исследования, в частности, в оценке скорости обрыва в присутствии и в отсутствие наполнителя.

Экспериментальная часть

Полимеризацию винилацетата в водно-эмульсионной системе в присутствии аппретированного перлитового песка проводили по ранее описанной методике [1]. Полимер выделяли из композита экстрагированием хлороформом в аппарате Сокслета в течение 24 ч, очищали осадением из уксуснокислого раствора водой и сушили при 54° и давлении $1,6 \cdot 10^3$ Па. Полимеризацию винилацетата в отсутствие наполнителя осуществляли аналогично.

Турбидиметрическое титрование полимеров проводили на приборе ФЭТ-1, концентрация полимера в растворе в ацетоне 0,0054 г/100 мл, осадитель — вода.

Средневязкостную мол. массу ПВА и ПВС определяли по уравнениям $[\eta] = 1,88 M^{0,69}$ [2], $[\eta] = 5,95 M^{0,63}$ [3], соответственно.

Степень разветвленности определяли по известной методике [4].

Кинетику распада персульфата калия исследовали методом йодометрического титрования [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Акопян, Э. В. Покриян, С. М. Айрапетян, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 35, 754 (1982).
2. G. Saini, G. Macdissol, L. Trossarelli, Ann. Chim., 44, 553 (1954).
3. A. Beresnewicz, J. Pol. Sci., 35, 321 (1959).
4. Von F. Patat, J. A. Potchinkov, Makromol. Chem., 23, 54 (1957).
5. С. А. Шаниро, М. А. Шаниро, Аналитическая химия, Изд. «Высшая школа», М., 1963, стр. 288.

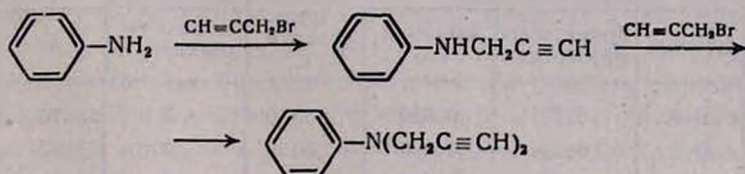
СИНТЕЗ ПРОПАРГИЛАНИЛИНОВ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

С. Б. ГЕВОРКЯН, В. Г. ХАРАТЯН, В. Б. ГАВАЛЯН и Л. А. АКОПЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 XI 1982

N-Пропаргил- и N,N-дипропаргиланилины—ацетиленовые мономеры, полимеры на основе которых представляют интерес как полупроводники [1] и стабилизаторы полимеров. Известные методы синтеза этих мономеров алкилированием анилина бромистым пропаргилом приводят к низким выходам и неселективны, что усложняет их получение в чистом виде [2, 3].



Направить реакцию в сторону монопропаргилрования удастся лишь применением 4-кратного избытка анилина [4].

Устранить оба недостатка одновременно позволяет проведение процесса в условиях межфазного катализа. Следует отметить, что первая работа по межфазному N-алкилированию осуществлена на примере именно анилина [5]. Как показали наши опыты, проведение реакции в условиях межфазного катализа в присутствии 5—10 мол. % катамина АБ в двухфазной системе вода—бензол (по применению катамина АБ см. [6], по влиянию бензола на селективность N-алкилирования—[7]) позволяет синтезировать N-пропаргиланилин с выходом 70% при эквимолярном соотношении компонентов, причем с высокой селективностью (табл., оп. 1—5). Уменьшение количества катамина несколько снижает выходы N-пропаргиланилина, однако хорошие выходы обеспечиваются также при 1,0—2,5 мол. % катализатора, причем без ущерба селективности (оп. 6, 7). Полное же исключение катализатора при прочих равных условиях резко отражается на выходы N-пропаргиланилина, а исключение бензола нарушает селективность с позиции продукта моноалкилирования (оп. 8, 9). Получению же N,N-дипропаргиланилина в качестве целевого продукта, наоборот, способствует исключение бензола с одновременным использованием алкилирующего агента в избытке (оп. 10—15). Столь существенное влияние бензола на селективность реакции можно объяснить меньшим сродством с водой монопропаргиланилина по сравнению с анилином при предположении, что отрыв аминного водорода происходит на границе раздела фаз, а бензол, разбавляя, затрудняет подход монопропаргиланилина к разделу фаз.

Экспериментальная часть

Смесь 0,1—0,4 моля анилина, 0,2—0,23 моля бромистого пропаргила, 0,005—0,02 моля катамина АБ (в виде 50% водного раствора), раствора 10 г (0,25 моля) едкого натра в 25 мл воды и 80 мл бензола перемешивали при 50—60° 3—10 ч. Отделяли бензольный слой от водного, отгоняли бензол, продукты подвергали фракционной перегонке в вакууме. Выходы продуктов корректировали по ГЖХ отдельных фракций. ГЖХ проводили на приборе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности, колонка 1,5 м×3 мм, на носителе инертон АW-HMDS 0,2—0,25 мм, пропитанный 10% карбовакс 20 м. Скорость газа-носителя—гелия 40 мл/мин. Т. дет. 240°, испарителя 220°, колонки 90—220°. Скорость программирования 6°/мин. Ток детектора 100 мА. Алкилирование без добавок бензола проводили аналогично, экстрагируя продукты реакции тем же количеством бензола.

Таблица

№ опыта	Количество, моли			Температура реакции, °С	Продолжительность реакции, ч	Выход, %	
	анилина	бромистого пропаргила	катамина АБ			I	II
1*	0,4	0,20	0,020	50	3	70	2
2	0,4	0,20	0,020	50	3	67	1
3	0,3	0,20	0,020	50	3	70	1
4	0,2	0,20	0,020	50	3	69	3
5	0,2	0,20	0,010	50	3	71	3
6	0,2	0,20	0,005	50	3	67	2
7	0,2	0,20	0,002	50	3	60	3
8	0,2	0,20	—	50	3	21	1
9**	0,2	0,20	0,020	50	3	55	11
10	0,1	0,20	0,005	50	3	48	13
11	0,1	0,20	0,005	60	3	40	20
12	0,1	0,20	0,005	60	10	58	23
13	0,1	0,20	0,010	60	10	24	43
14**	0,1	0,20	0,010	60	10	27	54
15**	0,1	0,23	0,010	60	10	—	83

* NaOH взят в количестве 0,4 моля, в остальных случаях 0,25 моля.

** Без бензола, в остальных случаях добавлялось 80 мл бензола.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Х. Юсупбеков, И. Вахабов, А. Б. Кучинов, Ф. К. Курбанов, ВМС, Б15, № 8, 563 (1973).
2. J. V. Braun, L. Taubor, Lieb. Ann. Chem., 458, 102 (1927).
3. W. Reppe, Lieb. Ann. Chem., 596, 77 (1955).
4. В. П. Андреев, Л. А. Ремизова, О. Г. Утсаль, И. А. Фаворская, ЖОрХ, 15, 467 (1979).
5. А. Т. Бабян, А. А. Григорян, Изв. АН Арм.ССР, ХН, 8, № 4, 81 (1955).
6. С. Л. Паравян, Г. С. Торосян, А. Т. Бабян, Арм. хим. ж., 32, 708 (1979).
7. А. Ц. Малхасян, Ж. Л. Джанджулян, Р. Т. Григорян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 33, 152 (1980).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИЭТИЛФОСФИТА НАТРИЯ С ХЛОРИСТЫМ ДИМЕТИЛДИ(3-ХЛОР-2-БУТЕНИЛ)АММОНИЕМ

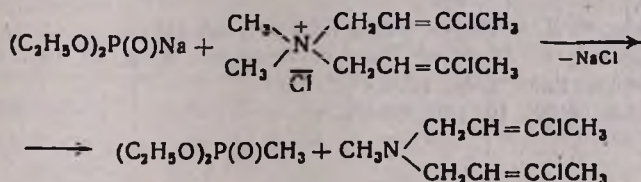
Л. Л. НИКОГОСЯН, К. А. НЕРСЕСЯН, Т. Я. САТИНА и М. Г. ИНДЖИКЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 11 I 1983

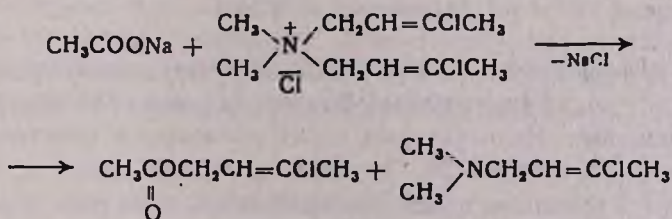
В ходе работ по синтезу и превращениям непредельных фосфонатов мы исследовали взаимодействие диэтилфосфита натрия с хлористым диметилди(3-хлор-2-бутенил)аммонием. Известно, что последний широко применялся Бабаян с сотр. в реакциях C- и N-алкилирования [1—4].

Исходя из имеющихся аналогий и действующих электронных факторов можно было ожидать, что реакция приведет к образованию 0,0-диэтил-3-хлор-2-бутенилфосфоната и диметил-3-хлор-2-бутениламина. Однако неожиданным образом единственным фосфорсодержащим продуктом оказался 0,0-диэтилметилфосфонат с 62% выходом. Одновременно из аминных продуктов реакции был выделен метилди(3-хлор-2-бутенил)амин.



Строение фосфоната подтверждено физико-химическими методами анализа, а также встречным синтезом (по ГЖХ).

Причину различного поведения указанной аммониевой соли по отношению к ранее изученным нуклеофилам и диэтилфосфиту натрия можно было искать в ионном строении последнего. Однако поставленные опыты показали, что со сходно построенным ацетатом натрия та же соль реагирует исключительно по 3-хлор-2-бутенильной группе.



Экспериментальная часть

Взаимодействие хлористого диметилди(3-хлор-2-бутенил)аммония с диэтилфосфитом натрия. Раствор 48 г (0,3 моля) диэтилфосфита на-

трия, 71,5 г (0,28 моля) аммониевой соли и 150 мл метилового спирта перемешивают 16 ч. Выпавший осадок хлористого натрия (12 г, 66,6%) отфильтровывают, спирт отгоняют, остаток, состоящий по ГЖХ из равномолекулярной смеси 0,0-диэтилметилфосфоната и метилди-(3-хлор-2-бутенил)амин, промывают разбавленным раствором соляной кислоты и экстрагируют хлористым метилом, затем перегоняют в вакууме. Получают 27 г (63,5%) 0,0-диэтилметилфосфоната, т. кип. 54°/1,5 мм, n_D^{20} 1,4100. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1240 ($\text{P}=\text{O}$). Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,08 т (CH_3) 3,90 квинт (OCH_2), 1,65 д (CH_2), $J_{\text{P-H}}$ 10 Гц. Подщелачиванием солянокислого раствора получено 30,28 г (52%) метилди-3-хлор-2-бутениламина с т. кип. 117—121°/15 мм и т. пл. пикрата, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с заведомо известным образцом [5].

Взаимодействие хлористого диметилди(3-хлор-2-бутенил)аммония с ацетатом натрия. Смесь 16,4 г (0,2 моля) ацетата натрия, 51,7 г (0,2 моля) аммониевой соли и 100 мл метилового спирта нагревают при 60° 16 ч. Выпавший осадок хлористого натрия (10,4 г, 88%) отфильтровывают, спирт отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Получают 13,4 г (62%) 3-хлор-2-бутенилацетата с т. кип. 81°/25 мм, n_D^{20} 1,4481. Лит. данные: т. кип. 80,5—81,5°/25 мм, n_D^{20} 1,4495 [6]. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1670 ($\text{C}=\text{C}$).

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Бабалян, Нина П. Гамбарян, Изв. АН Арм. ССР, физ.-мат. ест. наук, 2, 73 (1953).
2. А. Т. Бабалян, Н. П. Гамбарян, ЖОХ, Сб. ст., 1, 666 (1953).
3. А. Т. Бабалян, Н. П. Гамбарян, Нина П. Гамбарян, ЖОХ, 24, 1887 (1954).
4. Н. Г. Варганян, Канд. дисс., 1955, стр. 48.
5. А. А. Петров, ЖОХ, 10, 1418 (1940).

Армянский химический журнал, т. 36, № 4, стр. 268—269 (1983 г.)

УДК 678.643(088.8)

ОГНЕСТОЙКИЕ ЭПОКСИДНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

Э. Г. ДАРБИНЯН, М. С. МАЦОЯН, А. А. СААКЯН и М. А. ЭЛИАЗЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 II 1983

Известны негорючие и самозатухающие композиции на основе эпоксидных смол, модифицированные фосфор- [1] или галогенсодержащими [2] соединениями. Недостатками таких композиций являются большие добавки модификаторов (25—30 масс. ч. на 100 масс. ч. эпоксидной смолы), что в конечном счете сказывается на свойствах отвержденных смол и удорожает процесс получения последних.

В последнее время появились работы [3, 4], в которых изучено влияние добавок солей металлов на огнестойкость эпоксидных композиций и показано, что эффективность последних значительно превышает эффективность фосфор- и галогенсодержащих добавок.

Нами изучена возможность использования молекулярных комплексов солей металлов переменной валентности с 3(5)-метилпиразолом (МП) в качестве антипиреновых добавок в эпоксидные композиции на основе диглицидилового эфира дифенилолпропана (ДГЭБА), отвержденного *п,п'*-диаминодифенилметаном (ДДМ).

Комплексы МП с солями металлов получали по методике [5]. ДГЭБА выделяли из промышленной смолы ЭД-20 перегонкой в вакууме. Композиции готовили совмещением комплексов и ДДМ с ДГЭБА при 343—353 К. Отверждение проводили в тефлоновых формах в термостате по следующему режиму: 373 К—1 ч, 393 К—2 ч. Кислородный индекс (КИ) определяли сжиганием образцов отвержденных композиций по методике [6]. Соотношение ДГЭБА : ДДМ + комплекс = 4 : 1.

Найдено, что введение комплексов солей металлов с МП (2,6—3,07 масс. ч. на 100 масс. ч. ДГЭБА) в состав композиций повышает как огнестойкость, так и теплостойкость (табл.) по сравнению с композицией, отвержденной ДДМ без добавок комплексов. Как видно из приведенных данных, наибольшим огнезащитным эффектом обладают композиции с содержанием комплексосвязанных солей кобальта и марганца, наименьшим — никеля.

Таблица

Характеристики: отвержденных композиций на основе ДГЭБА (100 масс. ч.)

ДДМ, масс. ч.	Антипиреновая добавка		КИ, %	Теплостой- кость по Вика, К	Твердость по Бри- неллю, МПа	Статиче- ский изгиб, МПа
	формула	масс. ч.				
21,93	$\text{Co}[\text{МП}]_4\text{SO}_4$	3,07	31,59	418,15	247,9	121,0
22,13	$\text{Co}[\text{МП}]_4\text{Cl}_2$	2,87	31,10	401,15	226,6	121,1
21,93	$\text{Mn}[\text{МП}]_4\text{Cl}_2$	3,07	30,80	408,15	222,9	147,1
22,09	$\text{Ni}[\text{МП}]_4\text{Cl}_2$	2,91	27,79	396,15	222,6	110,0
22,34	$\text{Zn}[\text{МП}]_4\text{Cl}_2$	2,66	29,62	469,15	221,9	106,6
25,00	—	—	23,50	392,15	214,5	105,6

Результаты физико-механических испытаний свидетельствуют о том, что свойства композиций с добавками комплексов не ухудшаются по сравнению с композицией, отвержденной только ДДМ.

Таким образом, можно сделать вывод, что введение в эпоксидную композицию аминного отверждения комплексов солей металлов с МП позволяет повысить как огнестойкость, так и теплостойкость отвержденных композиций с сохранением физико-механических свойств на высоком уровне.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авт. свид. СССР № 500218 (1976); Бюлл. изобр. № 3, 83 (1976).
2. Авт. свид. СССР № 339562 (1972); Бюлл. изобр. № 17, 73 (1972).
3. Авт. свид. СССР № 730749 (1980); Бюлл. изобр. № 16, 97 (1980).
4. Т. С. Зархина, Н. А. Халтуранский, Л. В. Кармилова, А. А. Берлин, ВМС, 22В, 690 (1980).
5. J. Reedijk, Rec., 89, 605 (1970).
6. С. Р. Fenimore, F. J. Martin, Modern Plastics, 44, 141 (1966).

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 542.952+678.046.3+678.763

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКООБРАЗНОГО ПОЛИХЛОРОПРЕНА
МЕТОДОМ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОГО НАПОЛНЕНИЯ

Метод полимеризационного наполнения полимеров разработан в основном применительно к термопластам [1]. Однако не менее интересно как с научной, так и с практической точек зрения получение полимеризационно наполненных эластомеров.

Нами изучено полимеризационное наполнение полихлоропрена минеральными наполнителями. Моделью послужила методика, разработанная для получения композитов на основе поливинилацетата [2], с учетом специфических особенностей полимеризации хлоропрена. В качестве минеральных наполнителей использовали мелкодисперсные (размер частиц—50 мкм) туф, силикагель, бентонит, травертин, вспученный перлитовый песок. По окончании процесса, проводимого по аналогии с [2], в полимеризационную массу вводили стабилизатор, затем проводили коагуляцию обычными методами.

Показано, что при содержании наполнителя 80% и выше получается наполненный полихлоропрен в виде порошка. Следует отметить, что получение порошкообразных каучуков представляет определенный интерес с точки зрения облегчения процессов переработки [3]. В частности, такой «концентрат» может быть использован в качестве модифицированного неабразивного наполнителя для сложных полихлоропреновых композиций различного назначения.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. С. Иванчев, А. В. Дмитренко, Усп. хим., 51, 1178 (1982).
2. Л. А. Акопян, Э. В. Покриян, С. М. Айрапетян, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 35, 754 (1982).
3. Р. Дж. Нобль, Латекс в технике, Изд. хим. лит., Л., 1962, стр. 361.

Л. А. АКОПЯН, С. М. АЙРАПЕТЯН,
Э. В. ПОКРИЯН, А. Е. СЕЛИМЯН,
С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 II 1983

Армянский химический журнал, т. 36, № 4, стр. 270—271 (1983 г.)

РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ, ДЕПОНИРОВАННЫХ В ЯНИТИ

УДК 620.193.28

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИИ СТАЛЕЙ В УСЛОВИЯХ РАБОТЫ
ВЫПАРНОГО АППАРАТА ПРОИЗВОДСТВА ПЕНТАЭРИТРИТА

В. Н. ОВЧИЯН и А. Н. ДЖАНУМОВ

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Для количественной оценки роли отдельных факторов в коррозионном процессе, протекающем в выпарном аппарате производства пента-

эритрита, опыты проводились по специально составленным программам (матрицам) планирования для полного факторного эксперимента типа 2⁴.

Коррозия сталей в условиях теплопередачи была исследована на установке с моделью выпарного аппарата (см. рис.). Плотность потока тепла на стенку коррозионных образцов составляла $5 \cdot 10^3 - 3 \cdot 10^5 \text{ Вт/м}^2$ (область пузырьчатого кипения).

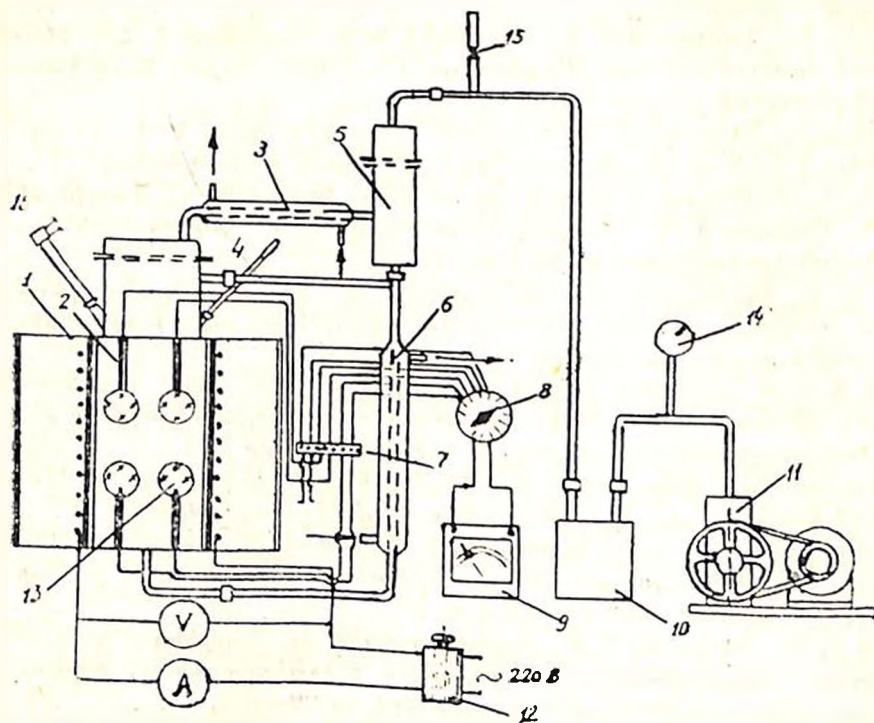


Рис. Схема установки по исследованию коррозии при теплопередаче. 1 — электрическая печь, 2 — модель выпарного аппарата, 3 и 6 — холодильники, 4 — термометр, 5 — сепаратор, 7 — пакет присоединения холодных спаев термопар, 8 — переключатель, 9 — милливольтметр, 10 — емкость для улавливания паров кислоты, 11 — вакуум-насос, 12 — ЛАТР, 13 — образцы сталей, 14 — вакуумметр, 15 — вентиль, 16 — контактный термометр.

На основании результатов экспериментов получено уравнение регрессии, показывающее степень влияния на коррозию состава среды и температуры. Установлено, в частности, что пентаэритрит ингибирует процесс коррозии сталей.

Найдено также, что в среде выпарного аппарата при теплопередаче скорость коррозии легированных сталей марок ОХ21Н5Т, Х18Н10Т, ОХ21Н6М2Т и Х17Н13М3Т в пределах $102-113^\circ$ практически не зависит от температуры. Практически приемлемой коррозионной стойкостью обладают хромоникельмолибденовые стали Х17Н13М3Т и ОХ21Н6М2Т.

Рис. 2, табл. 1, библи. ссылки 12

Поступило 9 IX 1981

Полный текст статьи депонирован в ВИНТИ.

Регистрационный № 866—83 Деп.

от 17 февраля 1983 г.