

ՊՐՈՊԻՈԼԻԱԹՔԻ ԵՎ ՄԵԹԻԼՊՐՈՊԻՈԼԱՏԻ ՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԸ  
ՊԱԼԱԴԻՈՒՄԻ ՔԼՈՐԻԴԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄ

Լ. Ա. ՀԱԿՈԲՅԱՆ, Ի. Ս. ԾԱՏՈՒՐՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ պալադիումի քլորիդի ներկայութեամբ պրոպիոլաթթուն և մեթիլպրոպիոլատը ենթարկվում են միաժամանակյա դժային պոլիմերման և ցիկլոտրիմերման: Ցույց է տրված, որ պրոպիոլաթթվի պոլիմերն ունի սոպալիմերային կառույց, որը հետևանք է բազմազուգորդված համակարգի ազդեցության տակ տեղի ունեցող դեկարբոքսիլացման և անհիդրիդացման ունակցիաների: Բերված են ստացված պոլիմերների որոշ հատկությունները:

POLYMERIZATION OF PROPIOLIC ACID AND METHYL  
PROPIOLATE IN THE PRESENCE OF PdCl<sub>2</sub>

L. A. AKOPIAN, I. S. TSATURIAN and S. G. MATSOYAN

Linear polymerization and cyclotrimerization take place simultaneously when propiolic acid and methyl propiolate are treated with PdCl<sub>2</sub>. It has been shown that the propiolic acid polymer has a copolymeric structure due to spontaneously proceeding decarboxylation and anhydridization which take place under the influence of the polyconjugated system. Some properties of the polymers obtained have been presented.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. А. Акопян, И. С. Цатурян, С. Б. Геворкян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 35, 601 (1982).
2. Л. А. Акопян, И. С. Цатурян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 28, 998 (1975).
3. Г. В. Хугарева, Б. А. Кренцель, М. В. Шлишкина, Б. Э. Давыдов, Нефтехим., 5, 90 (1965).
4. В. Е. Davidov, В. А. Krenzel, О. V. Khutareva, J. Polym. Sci., С, 1365 (1967).
5. Краткая химическая энциклопедия, под общ. ред. И. Л. Кнунянца, Изд. «Советская энциклопедия», М., 1964, т. 1, стр. 89.
6. V. Wolf, Chem. Ber., 86, 735 (1953).
7. И. Н. Назаров, С. Н. Ананченко, И. В. Торгов, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 95.
8. Словарь орг. соед., ИЛ, М., 1949, т. 3, стр. 847.

Армянский химический журнал, т. 35, № 11, стр. 755—758 (1982 г.)

УДК 542.952.6+678.046+678.744.422

ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОЕ НАПОЛНЕНИЕ  
ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА ПЕРЛИТОМ

Л. А. АКОПЯН, Э. В. ПОКРИКЯН, С. М. АИРАПЕТЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 25 XII 1981

Осуществлено полимеризационное наполнение поливинилацетата вспученным перлитовым песком в водо-эмульсионной системе в присутствии защитного коллоида—

поливинилового спирта. Найлены оптимальные условия процесса, обеспечивающие равномерное распределение полимера по наполнителю при высоких конверсиях.

Табл. 1, библи. ссылок 3.

Метод полимеризационного наполнения в отличие от классических позволяет получать композиты практически любой степени наполнения [1, 2]. Настоящая статья посвящена полимеризационному наполнению поливинилацетата (ПВА) вспученным перлитовым песком (фракция 100—200 мк) в условиях водно-эмульсионной полимеризации без закрепления инициатора к наполнителю. По мнению автора [3], при эмульсионной полимеризации винилацетата (ВА), благодаря его частичной растворимости в воде, инициирование и первоначальный рост макромолекул происходят в водной фазе. Выпадая из раствора, образующиеся макромолекулы поглощают эмульгатор и, таким образом, процесс полимеризации продолжается в эмульгированных полимерно-мономерных частицах. Надо полагать, что в присутствии порошкообразных частиц наполнителя выпадающие макромолекулы ВА предпочтительно будут агрегироваться вокруг частиц наполнителя и стабилизироваться с помощью эмульгатора. Дальнейшая полимеризация будет протекать вокруг частиц наполнителя в агрегированном на его поверхности полимерно-мономерном слое, и, таким образом, удастся осуществить радикальное полимеризационное наполнение без закрепления инициатора.

Опыты показали, что такое предположение в случае водно-эмульсионной полимеризации ВА в присутствии перлитового песка оправдывает себя. При аппретированном перлитовом песке получается равномерно наполненный полимер. Если наполнитель не аппретирован, то частично образуется не связанный с перлитом ПВА. Аппретирование, придавая перлиту органофильность и, тем самым, увеличивая адгезию к наполнителю, способствует агрегированию макромолекул предпочтительно на поверхности перлита. Аппретирование лучше проводить алкилхлорсиланами, в частности, триметилхлорсиланом.

Следует отметить, что при полимеризационном наполнении для обеспечения равномерного перемешивания как суспензии наполнителя, так и полимеризационной массы по мере увеличения ее вязкости требуются сравнительно большие объемы мономера или растворителя. В связи с этим проведение полимеризационного наполнения эмульсионным методом в водной среде более выгодно. В нашем случае оптимальным оказалось весовое соотношение вода: перлитовый песок, равное 7 : 1.

В качестве эмульгатора (защитного коллоида) использовали поливиниловый спирт (ПВС). При проведении полимеризации ВА в присутствии перлита без добавок ПВС наблюдается комкование продукта и неравномерное распределение полимера на наполнителе. Оптимальная концентрация ПВС при полимеризационном наполнении ПВА составляет 2,5—5,0 г/л или в пересчете на мономер 8—16 вес. %.

Количество мономерного ВА определяется в зависимости от желаемого состава получаемого композита из расчета высоких конверсий мономера. Поскольку преследовалась цель получать высоконаполненные ПВА, то весовое соотношение мономера к наполнителю составляло 0,1 : 1,0—1,0 : 1,0.

Оптимальная концентрация инициатора—персульфата калия—составляет 0,01—0,02 моль/л, что обеспечивает высокие степени конверсии при 60°. В найденных условиях полимерная масса в композите на 95—97% растворима в растворителях. Хорошие результаты получаются также при использовании бикомпонентной иницирующей системы  $K_2S_2O_8$ — $FeSO_4$ , однако нерастворимая часть полимера достигает 25%. Условия полимеризационного наполнения ПВА перлитом и полученные результаты приведены в таблице.

Таблица

Полимеризационное наполнение ПВА перлитовым песком  
(соотношение вода : перлит 7 : 1, эмульгатор ПВС, температура процесса 60°)

№№	Весовое соотношение ВА/перлит	Кол-во эмульгатора, г/л	Концентрация $K_2S_2O_8$ , моль/л	Продолжительность процесса, мин	Конверсия ВА, %	Содержание ПВА в композите, %
1	0,466	—	0,021	240	—	—
2	0,466	2,9	0,021	240	21,5	9,0
3	0,466	6,7	0,024	240	11,3	5,0
4	0,466	7,0	0,021	240	86,0	28,5
5	0,932	7,0	0,020	240	97,5	48,5
6	0,932	11,5	0,010	90	20,0	15,0
7	0,932	11,5	0,010	180	44,0	44,0
8	0,932	11,5	0,021	120	72,0	41,5
9	1,864	11,5	0,021	40	30,5	36,2
10	1,864	11,5	0,021	45	37,3	40,0
11	1,864	11,5	0,021	90	62,9	54,0
12	1,864	11,5	0,021	145	—	—
13	0,254	5,7	0,021	360	96,5	19,7
14	0,580	5,7	0,021	150	95,4	35,5
15	0,994	11,5	0,021	150	100,0	50,0

Примечания к опытам: 1, 12 — происходит комкование продукта, распределение ПВА на перлите неравномерное; 2, 3 — использован эмульгатор Е-30; 4 —  $[FeSO_4]=0,022$  моль/л, 15% полимера нерастворимы; 5 —  $[FeSO_4]=0,039$  моль/л, 25% полимера нерастворимы.

По разработанной методике процесс полимеризационного наполнения ПВА перлитовым песком завершается за 2—6 ч при конверсии ВА 95—100%. Конечный продукт после фильтрации и высушивания представляет собой дисперсный порошкообразный материал. Судя по составу, ПВА равномерно распределен на наполнителе.

#### Экспериментальная часть

*Аппретирование перлитового песка.* В круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, помещали 100 г вспученного перлитового песка и 1,0 л петролейного эфира (фракция, кипящая при 70—100°) или ацетона, повышали температуру до кипения и добавляли 3,0 г триметилхлорсилана или метилтрихлорсилана. Перемешивание в условиях кипения растворителя продолжали 2 ч,

отгоняли растворитель и сушили аппретированный перлит в той же колбе при 130—150°/12 мм. Привес после аппретирования составляет 1,5—2,0 %. Ректификатный ВА очищали двукратной фракционной перегонкой под азотом с отбором фракции, кипящей при 67,6—68,0°. Персульфат калия очищали перекристаллизацией из воды.

**Полимеризационное наполнение.** В четырехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и вводом для азота, после продувки помещали раствор ПВС марки 8/2 в дистиллированной воде и перлитовый песок. При непрерывном перемешивании под током азота после равномерного распределения перлитового песка добавляли ВА, через 30 мин повышали температуру до 60° и после термостатирования ( $\pm 0,2^\circ$ ) добавляли раствор  $K_2S_2O_8$  в дистиллированной воде. При необходимости процесс полимеризации останавливали добавлением раствора гидрохинона. При низком содержании полимера (30—35%) композит осаждается из полимеризационной массы при прекращении перемешивания и охлаждении; при более высоких содержаниях полимера композит отделяли добавлением коагулянта. Наполненный перлитом ПВА фильтровали, промывали водой и сушили до постоянного веса при 54° и 12 мм. Содержание ПВА в композите и конверсию ВА определяли путем сжигания образцов из разных участков композита с усреднением полученных данных.

#### ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏՍԻ ՊՈԼԻՄԵՐԻԶԱՑԻՈՆ ԼՑՈՆԱՎՈՐՈՒՄ ՊԵՐԼԻՏՈՎ

Լ. Ա. ՀԱԿՈՔՅԱՆ, Է. Վ. ՓՈՔՐԻԿՅԱՆ, Ս. Մ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ Լ Ս. Գ. ՄԱՏՈՅԱՆ

*Իրականացված է պոլիվինիլացետատի պոլիմերիզացիոն լցոնավորումը փքեցված պերլիտի ավազով շրջամուկսիոն սիստեմում, պաշտպանիչ կոլոիդի՝ պոլիվինիլալկոհոլի ներկայությամբ: Գտնված են պրոցեսի օպտիմալ պայմանները, որոնք ապահովում են պոլիմերի հավասարաչափ բաշխումը լցոնի վրա պոլիմերացման մեծ խորությունների դեպքում:*

#### THE POLYMERIC FILLING OF POLYVINYLACETATE WITH PERLITE

L. A. AKOPIAN, E. V. POKRIKIAN, S. M. AYRAPETIAN and S. G. MATSOYAN

The polymeric filling of polyvinylacetate with perlite sand in an aqueous-emulsion system in the presence of polyvinyl alcohol as a protecting colloid has been accomplished. The optimal conditions has been found providing an even distribution of the polymer on the filler in the case of high conversions.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. А. Констандов, Н. С. Ениколопов, Ф. С. Дьячковский, Л. А. Новокшонова, Ю. А. Гаврилов, О. И. Кудинова, Т. А. Маклакова, Л. А. Акопян, Х.—М. А. Брикентштейн, Авт. свид. СССР № 763379, Бюлл. изобр. № 34 (1980).
2. С. С. Иванчев, Н. С. Ениколопян, Б. В. Полозов, А. В. Дмитренко, В. А. Демидова, А. М. Крупнин, А. К. Литковец, Высокомоле. соед., А23, 2064 (1981).
3. М. Линдеман, Механизм полимеризации винилацетата, в кн. «Полимеризация виниловых мономеров», под ред. Д. Хема, Изд. «Химия, М., 1973, стр. 50.