

Следует отметить, что в присутствии аминов образуются лишь небольшие количества (30%) полимеров.

В литературе имеются данные по полимеризации на фосфинах ненасыщенных соединений, содержащих электроноакцепторные группы [4, 5]. Для этого процесса предложен цвиттерионный механизм инициирования через промежуточное образование β -биполярного соединения.

К сожалению, нам не удалось выделить β -фосфобетаины при взаимодействии трибутилфосфина с *n*-диэтилбензолом. Тем не менее, в соответствии с вышеприведенным механизмом установлено, что полимеризация *n*-диэтилбензола может быть осуществлена на β -фосфобетаине, полученном из трибутилфосфина и этоксиацетилена [1].

Таблица

Катализатор	Т-ра реакции, °С	Продолж., мин	Выход полимера, %
Трифенилфосфин	90	5—10	90
Трибутилфосфин	90	20—30	90
Три(сис/иметиламино)фосфит	90	15—20	90
Диметилбензиламин	130	60	30
Триэтилфосфит	130	16 час	90
Фосфобетаин из трибутилфосфина и этоксиацетилена	90	15—20	88

ЛИТЕРАТУРА

1. Торгомян А. М., Овакимян М. Ж., Инджикян М. Г. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 4, с. 288.
2. Гаспарян Г. Ц., Минасян Г. Г., Торгомян А. М., Овакимян М. Ж., Инджикян М. Г. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 7, с. 456.
3. Овакимян М. Ж., Барсегян С. К., Гаспарян Г. Ц., Инджикян М. Г. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 7, с. 463.
4. Benes M. S., Peska S., Wichterle O. — Chem. Ind., 1962, p. 562.
5. Cullen W. R., Dawson D. S. — Canad. J. Chem., 1967, v. 45, p. 2887.

Армянский химический журнал, т. 41, № 11, стр. 717—720 (1988 г.)

УДК 678.046.3+678.744

НАПОЛНЕНИЕ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАЛЕЙ В ПРОЦЕССЕ ИХ СИНТЕЗА

С. М. АИРАПЕТЯН, Г. В. ПОКРИКЯН, А. К. БАДАЛЯН, С. Б. ГЕВОРКЯН,
Л. А. АКОПЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 17 III 1987

При полимеризационном наполнении без закрепления катализатора или инициатора на наполнителе полимер агрегируется вокруг его частиц по ходу образования собственной фазы [1]. Фазаобразование

лежит и в основе наполнения методом жидкофазного разделения [2], что достигается добавлением осадителя на раствор полимера, содержащего дисперсный наполнитель.

В настоящем сообщении описывается метод наполнения, основанный на использовании образования полимерной фазы при полимер-аналогичном превращении. Для решения данной задачи был исследован процесс гетерогенного ацеталирования водного раствора поливинилового спирта (ПВС) различными альдегидами в присутствии наполнителя—вспученного перлитового песка. Данный выбор обусловлен тем, что поливинилацетаты обладают рядом ценных свойств, присущих пластикам конструкционного назначения, а проблема получения и перспективы применения наполненных поливинилацетатов пока мало изучены.

Известно, что при достижении определенной степени ацеталирования ПВС теряет растворимость и выпадает из водного раствора в виде твердой фазы. Суть метода заключается в получении наполненного материала по ходу процесса фазообразования, которым сопровождается реакция ацеталирования ПВС в водной среде, за счет адсорбции выделяющегося полимера на поверхности перлита. Образование полимерной фазы, однако, приводит к тому, что процесс ацеталирования становится гетерофазным и дальнейшая реакция контролируется диффузионным фактором, при этом выделяющаяся полимерная фаза образует довольно крупные агрегаты. Для получения более тонких дисперсий полимера с равномерной агрегацией частиц и для предотвращения реакций межмолекулярного ацеталирования процесс проводили также в присутствии ионогенного (Е-30) и неионогенного (ОС-20) эмульгаторов [3].

В растворе 30 г ПВС в 700 мл воды диспергируется 30 г аппретированного триметилхлорсиланом вспученного перлитового песка размером частиц 50—100 мкм, добавляется 4,8 г 98% серной кислоты, соответствующий альдегид, в отдельных опытах—эмульгатор. Реакционная смесь перемешивается при 50° 15 ч. По окончании процесса ацеталирования реакционная смесь нейтрализуется аммиаком, затем для стабилизации полученных наполненных поливинилацетатов в систему добавляется 1 г мочевины в виде водного раствора. Стабилизация осуществляется при перемешивании в течение примерно 1 ч при 50°. После охлаждения смеси композит промывается водой на сетке, пропускающей голый перлитовый песок, но задерживающей более крупные агрегаты композита, и сушится до постоянной массы. Остальные данные по синтезу, степени превращения и составам готовых композитов приведены в таблице. Наполненные поливинилацетаты—сыпучие порошки однородного состава. Содержание их в композитах определяется гравиметрически, путем сжигания образцов из разных участков материала при 900° с усреднением полученных данных. Степени ацеталирования определяются иодометрически [4] в образцах композита без удаления наполнителя (табл.).

Степень замещения гидроксильных групп ПВС в присутствии наполнителя ниже, чем в его отсутствие [5]. Это объясняется тем, что

частицы наполнителя служат центрами агрегации, способствуют преждевременной коагуляции и переходу в диффузионную область с замедлением процесса ацеталирования. При синтезе наполненных поливинилацетатов перлитовый песок не полностью вовлекается в полимерную матрицу и частично вымывается. Степень ацеталирования относительно высока в случае применения паральдегида (ПВЭ), однако высоки также потери наполнителя, нарушающие предварительно заданный состав. В случае же синтеза поливинилбутираля (ПВБ) степень ацеталирования составляет 38—57%, но и вымываемость перлита меньше. Например, потери наполнителя при получении наполненного поливинилбутираля в отсутствие эмульгатора составляют не более 5 масс. %. Такое отличие можно объяснить большей адгезионной способностью поливинилбутираля по сравнению с поливинилэтилацетатом. Применение эмульгаторов, хоть и способствует образованию мелкодисперсного продукта, однако, вопреки ожиданию, не приводит к повышению степени превращения поливинилового спирта; при этом увеличивается также вымываемость перлита. Возможно, эмульгирование полимерных частиц и в некоторой степени аппретированного наполнителя уменьшает их взаимное сродство.

Таблица

Синтез перлитонаполненных поливинилацетатов, состав композиций и свойства материалов на их основе

Наполненный поливинилацетат	Количество альдегида, г	Количество эмульгатора, г	Степень ацеталирования по ОН, %			Состав композиции, мол. %		Прочность на изгиб, кгс/см ²	Угол изгиба, град.	Уд. улар. вязк-сть, кгс/см ²	Твердость по Бринелю, кгс/мм ²	Теплостойкость по Вика, °С
			поллимер	перлит	Состав компонента	перлит						
ПВЭ	Паральдегид (13,3)	—	68	90	10	968	16	6,7	18,5	105		
ПВЭ		Е-30 (1,28)	68	82	18	700	18	6,1	19,4	96		
ПВЭ		ОС-20 (1,28)	60	89	11	804	11	6,5	19,2	100		
ПВБ	Масляный альдегид (40,0)	—	57	59	41	738	12	6,5	17,3	60		
ПВБ		Е-30 (0,64)	40	64	36	574	10	4,9	13,5	72		
ПВБ		ОС-20 (0,64)	38	81	19	—	60	—	12,6	61		
ПВФБ	Фурфурол + масляный альдегид (0,1+17,2)**	—	—	61	39	869	10	6,2	20,1	74		
ПВФБ		—	—	61	39	889*	10	5,9	16,1	75		
ПВФБ		ОС-20 (0,64)	—	68	32	—	60	—	12,2	76		
ПВФБ		ОС-20 (0,64)	—	88	32	—*	60	—	10,7	78		

* Образцы после прессования термообработаны при 15° в течение 2 ч.

** Сначала добавляется фурфурол и реакция проводится в течение 4,5 ч при 20°, далее — как в остальных случаях.

Материалы для изучения физико-механических свойств готовятся горячим прессованием при температуре 140° и давлении 100 кг/см². Полученные перлитонаполненные поливинилацетаты имеют прочность на изгиб 700—970 кг·см/см³ и теплостойкость по Вика от 60 до 105°.

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

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

Л И Т Е Р А Т У Р А

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

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

УДК 541.138:542.952

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

К. С. МАРГАРЯН, С. А. САРГИСЯН и Г. М. ПОГОСЯН
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 XII 1987

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

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