

ԼԱՏԵՔՍԱՑԻՆ ՄԱՍՆԻԿՆԵՐԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ  
ՋՐԱՑԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐԻԶԱՑԻԱՑԻ ԳԵՊԷՌՈՒՄ

Գ. Ա. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Վ. Գ. ԲՈՅԱԶՅԱՆ Է Ա. Ա. ՀՈՎՀԱՆԵՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է կալիումի պերսուլֆատի կոնցենտրացիայի ազդեցությունը պոլիմերային ֆազայի առաջացման կինետիկայի վրա, վինիլացետատի ջրային լուծույթում պոլիմերման ընթացքում: Հաստատված է, որ բացի պոլիմերման արագությունից ֆազագոյացման ինդուկցիոն ժամանակամիջոցը պայմանավորված է նաև մակրոմոլեկուլների ագրեգացիայի վրա պերսուլֆատի էլեկտրաստատիկ ազդեցությամբ:

KINETICS OF LATEX PARTICLES FORMATION IN AQUEOUS  
POLYMERIZATION OF VINYL ACETATE

G. A. MANUKIAN, V. G. BOYAJIAN and A. A. HOVHANESSIAN

It has been investigated the influence of potassium persulfate concentration of the kinetics of polymer phase generation in aqueous polymerization of vinyl acetate. It has been established that the induction period of the phase generation as well as polymerization rate are attributed to the electrostatic influence of persulfate on macromolecules aggregation process.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Манукян Г. А., Бояджян В. Г., Оганесян А. А., Мацоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 3, с. 193.
2. Фролов Ю. Г. — Курс коллоидной химии. М., Химия, 1982, с. 333.
3. Моравец Г. — Макромолекулы в растворе. М., Мир, 1967, с. 62.

Армянский химический журнал, т. 42, № 6, стр. 392—396 (1989 г.)

УДК 678.744+678.046.3

МОДИФИКАЦИЯ МЕЛА КАРБОКСИЛАТНЫМИ  
ЛАТЕКСАМИ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

С. М. АЙРАПЕТЯН, Г. В. ПОКРИКЯН, А. К. БАДАЛЯН, С. Е. ИСАБЕКЯН,  
В. Р. ИСРАЕЛЯН և Л. А. АКОПЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 XII 1987

Исследованы закономерности модификации природного обогащенного мела латексами сополимеров винилацетата с кротоновой кислотой, морфология полимерного покрытия на поверхности дисперсной фазы и связь между ними.

Рис. 2, табл. 1, библи. ссылок 11.

Модификация поверхности дисперсных частиц латексами полимеров позволяет получать наполнители с различными по химической природе покрытиями [1—3]. По сравнению с другими методами модификации наполнителей полимерами—из раствора, путем полимеризации

зации на поверхности наполнителя—указанный метод более технологичный и открывает широкие возможности для улучшения свойств наполненных полимерных композитов. Для реализации данной проблемы необходимо исследование процесса модификации наполнителей латексами различных полимеров с целью выявления как общих закономерностей, так и специфических различий, связанных со свойствами конкретных гомо- и сополимеров, типа эмульгатора и т. д.

Ранее сообщалось о закономерностях прививки к поверхности мела сополимеров хлоропрена и стирола с метакриловой кислотой из соответствующих латексов [4—6]. Настоящая работа посвящена исследованию закономерностей модификации мела латексами сополимеров винилацетата с кротоновой кислотой и изучению морфологии полимерного покрытия.

Латексы поливинилацетата с различным содержанием кротоновой кислоты (от 0,1 до 2,0 моль%) получали эмульсионной полимеризацией смеси мономеров с использованием олеата натрия ( $1,45 \cdot 10^{-2}$  моль/л) в качестве эмульгатора и персульфата калия ( $1,67 \cdot 10^{-2}$  моль/л) в качестве инициатора при температуре 60° [7].

Модификацию мела осуществляли добавлением разбавленного до 1% латекса к интенсивно перемешиваемой 10% водной дисперсии мела. Мел способен адсорбировать анионогенный ПАВ (олеат натрия) [8], тем самым дестабилизировать латексные частицы [2], вследствие чего коагуляция латекса происходит самопроизвольно, без коагулирующего агента, с агрегацией латексных частиц на поверхности мела. Интересно отметить, что дисперсия сополимера той же мономерной пары, полученная в присутствии защитного коллоида—поливинилового спирта, в отличие от латексов, синтезированных в присутствии ионогенного эмульгатора, самопроизвольно не коагулирует на меле. Этот факт можно объяснить блокированием карбоксильных групп латексного сополимера гидроксилами поливинилового спирта [9], поскольку известно, что при наличии полярных групп в полимере латекса и возможности их химического взаимодействия с наполнителем глобулы латекса могут реагировать с дисперсной фазой и через слой эмульгатора [2]. Как показали исследования, на меле самопроизвольно гетероадагулирует также гомополимерный латекс поливинилацетата, стабилизированный олеатом натрия. В то же время известно, что гомополимерная дисперсия поливинилацетата, стабилизированная поливиниловым спиртом, наоборот, придает седиментационную устойчивость суспензии мела. За возможность самопроизвольной коагуляции гомополимерных эмульсий и дисперсий в присутствии наполнителей ответственны стабилизирующие агенты. Анионогенный ПАВ в присутствии мела, благодаря конкурирующей адсорбционной способности последнего, перераспределяется между поверхностями глобул и мела, вызывая коагуляцию. Поливиниловый же спирт, хотя и может адсорбироваться на поверхности мела [10], однако самопроизвольной коагуляции не происходит из-за взаимного проникновения глобул поливинилацетата и поливинилового спирта.

При модификации мела латексами карбоксилатного поливинилацетата, как и в случае сополимерных латексов стирол-метакриловый

кислота, имеет место дезагрегирование агломераций мела в воде, хотя в значительно меньшей мере. Однако картина распределения частиц модифицированного мела по размерам, полученная методом седиментационного анализа, резко отличается от таковой при использовании карбоксилатного полистирола в качестве модификатора. В исследованном диапазоне степеней модификации кривые распределения частиц по радиусам практически идентичны (рис. 1), причем, как и кривые распределения исходного—природного обогащенного мела унимодалы. При модификации мела карбоксилатными латексами полистирола кривые распределения по размерам частиц, кроме случая при  $\gamma_{\max}$  (максимального количества полимера, самопроизвольно гетероадагулирующего на меле), бимодальны, причем расположение и интенсивности пиков зависят от степени модификации. По данным седиментационного анализа [11] рассчитаны некоторые параметры модифицированного мела при варьировании степени модификации, которые наряду со значениями  $\gamma_{\max}$  [5] и неэкстрагируемой (возможно, химически связанной) части полимера ( $\alpha$ ) приведены в таблице;  $\alpha$  определяли термогравиметрически в экстрагированных образцах

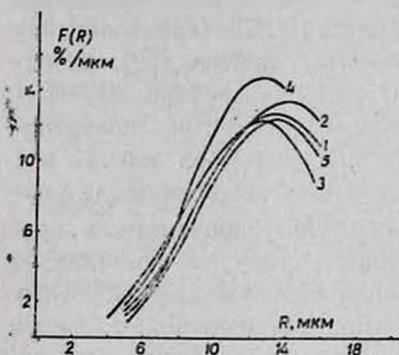


Рис. 1. Дифференциальные кривые распределения частиц модифицированных латексом сополимера винилацетата (0,5 мол. % кротоновой кислоты) образцов мела по их радиусам при содержании модификатора: 1—0,1 масс. %, 2—0,5 масс. %, 3—1,0 масс. %, 4—2,0 масс. %, 5—5,0 масс. %.

Отличия в закономерностях модификации и свойствах модифицированного мела в зависимости от характера применяемого латекса, вероятно, связаны с различием в морфологии полимерного покрытия на поверхности наполнителя. Действительно, как показали электронно-микроскопические исследования, в случае использования сополимеров полистирола формируются покрытия, состоящие из глобул, имеющих точечные контакты с поверхностью мела [6], в то время как в случае латексов поливинилацетата образуется сплошное пленочное покрытие, возможно, включающее в себя глобулы (рис. 2). Второй тип контакта, в отличие от точечного, связан с относительно хорошей смачиваемостью поверхности мела поливинилацетатом, обусловленной хорошей адгезией, а также относительной гибкостью полимерных цепей и низкой температурой стеклования. Модификация мела латексами карбоксилатного полистирола приводит к значительному «измельчению» агрегаций мела—от 14—16 мкм для немодифицированного природного обогащенного мела до 3—4 мкм для полностью модифицированного. При использовании латексов поли

мера с большей смачивающей поверхностью мела способностью, например полихлорэпена, модификация приводит к значительному укрупнению модифицированных частиц. В водной суспензии мела имеет место равновесие агрегация-деагрегация частиц дисперсной фазы. В первом случае модификация способствует смещению этого равновесия в сторону деагрегации, во-втором—в сторону агрегации. По смачивающей способности поливинилацетат занимает промежуточное место между полистиролом и полихлорпропеном, тем самым, по-видимому, слабо влияет как на агрегацию, так и на деагрегацию, несколько смещая равновесие, чем объясняется небольшая тенденция к «измельчению» агрегаций мела в воде при модификации в интервале исследованных степеней модификации.

Таблица

Некоторые характеристики мела, модифицированного карбоксилатным латексом поливинилацетата

Характеристики модифицированного мела	При степенях модификации, масс. % (содержание кротоновой кислоты 0,5 мол. %)					
	0	0,1	0,5	1,0	2,0	5,0
Наивероятнейший радиус частиц, мкм	15,8	13,7	13,8	12,8	12,5	13,6
Средневесовой радиус частиц, мкм	15,9	13,7	13,7	12,8	12,9	13,7
Внешняя удельная поверхность частиц, см <sup>2</sup> /г	923,0	1057,0	1066,0	1097,0	1126,0	1090,0
	При содержании кротоновой кислоты в сополимере, мол. %					
Неэкстрагируемый полимер (x), масс. % по мелу		1,8	2,0	1,8	1,7	
Максимальная степень модификации, ( $\gamma_{\max}$ ), масс. %	23,0	14,5	14,0	11,0	4,5	



Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок реплики частиц мела модифицированного латексом сополимера винилацетата (1,0 мол. % кротоновой кислоты) при степени модификации 10,0 масс. % ( $\times 11700$ ).

Такое объяснение приемлемо также для зависимости неэкстрагируемой части полимера от содержания кротоновой кислоты в нем; гетероадагуляция обусловлена в основном адгезией, но не химическим взаимодействием карбоксилатного сополимера с карбонатом кальция. Обратную зависимость  $\gamma_{max}$  от содержания кислотных групп, совпадающую с таковой в случае модификации карбоксилатными латексами полистирола, по-видимому, можно объяснить увеличением устойчивости латекса сополимера по ходу увеличения содержания кротоновой кислоты.

ԿԱՎՃԻ ՁԵՎԱՓՈԽՈՒՄԸ ՊՈԼՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ  
ԿԱՐՐՕՔՍԻԼԱՏԱՅԻՆ ԼԱՏԵՔՍՆԵՐՈՎ

Ս. Մ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Գ. Վ. ՓՈՔՐԻԿՅԱՆ, Ա. Կ. ԲԱԴԱԼԻԱՆ, Ս. Ե. ԻՍԱԲԵԿՅԱՆ,  
Վ. Ռ. ԻՍՐԱԵԼԻԱՆ և Լ. Ա. ՀԱԿՈՔԻԱՆ

Ուսումնասիրված է վինիլացետատի և կրոտոնաթթվի համապոլիմերային լատեքսներով կավճի ձևափոխման օրինաչափությունները, մանրատված ֆազի մակերևույթի վրա պոլիմերային ծածկի մորֆոլոգիան և կապը նրանց միջև:

Բերված են ձևափոխված կավճի որոշ բնութագրական մեծությունները և էլեկտրոնամանրադիտակային նկարները:

CHALK MODIFICATION BY POLYVINYLACETATE'S  
CARBOXYLIC LATEXES

S. M. HAYRAPETIAN, G. V. POKRIKIAN, A. K. BADALIAN,  
S. Ye. ISABEKIAN, V. R. ISRAELIAN and L. A. HAKOPIAN

It has been investigated the regularities of modification of natural enriched chalk by latexes of vinyl acetate copolymer with crotonic acid the morphology of the polymer covering on the disperse phase surface and their interrelation.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Заводчикова Н. Н., Попов В. А., Кубовская Н. И., Яновский Д. М., Батуева Л. И., Юсипова Х. А., Гузеев В. В., Борт Д. И., Зубов В. П., Кабанов В. А. — Пласт. массы, 1985, № 1, с. 50.
2. Воскресенская Н. И., Кострыкина Г. И., Захаров Н. Д., Соснина И. А. — Ключик и резина, 1986, № 5, с. 20.
3. Асеева Г. К., Риснина М. А., Буканов А. М., Майзелис Б. А. — Каучук и резина, 1986, № 9, с. 16.
4. Айрапетян С. М., Айвазян Г. Б., Акопян Л. А., Мацоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 12, с. 757.
5. Айрапетян С. М., Айвазян Г. Б., Исабекян С. Е., Акопян Л. А., Мацоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 11, с. 693.
6. Айвазян Г. Б., Айрапетян С. М., Исабекян С. Е., Акопян Л. А. — ДАН АрмССР, 1987, т. 85, № 5, с. 212.
7. Хэм Д. — Сополимеризация. М., Химия, 1971, с. 566.
8. Толстая С. Н., Шабанова С. А. — Применение поверхностно-активных веществ в лакокрасочной промышленности. М., Химия, 1976, 176 с.
9. Пормале М. Я., Кашкина Н. А., Кашкина А. О., Адамоне Д. А., Рупайс И. А. — Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1978, № 4, с. 489.

10. Ильичев И. Е., Нечаев А. Ф., Паус К. Ф. — Изв. вузов. Химия и техн. слогия, 1985, т. 28, № 4, с. 116.  
 11. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии/Под ред. Воюцкого С. С., Панич Р. М., М., Химия, 1974, 224 с.

Армянский химический журнал, т. 42, № 6, стр. 397—400 (1989 г.)

### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.27+547.295+546.175

## СИНТЕЗ ХЛОРКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ОКИСЛЕНИЕМ β-, γ- И δ-ХЛОРЭФИРОВ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

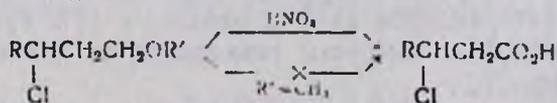
М. С. САРГСЯН, А. Т. МАНУКЯН, Н. М. ХИЗАНЦЯН и А. А. ГЕВОРКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 III 1988

Известно, что 4-хлортetraгидропираны, которые можно рассматривать как циклические γ-хлорэфиры, за редким исключением [1], легко окисляются азотной кислотой, образуя β-хлоркарбонové кислоты [2]. Аналогичная реакция для самих ациклических γ-хлорэфиров не описана, хотя благодаря исключительной доступности последних [3] метод мог бы стать одним из наиболее удобных для получения малодоступных β-хлоркарбонových кислот. Необходимость проведения этого исследования диктуется также тем, что, кроме возможного решения чисто синтетической задачи, на их примере можно получать дополнительную информацию относительно того, почему одни хлорэфиры легко окисляются азотной кислотой, а другие—нет, и таким образом найти принципы, руководствуясь которыми можно планировать синтезы карбонových кислот исходя из эфиров.

С этой целью нами исследовано окисление ряда γ-хлорэфиров азотной кислотой. Выяснилось, что простейшие члены этого ряда—метил-γ-хлоралкиловые эфиры, вопреки ожиданию, не окисляются 50% азотной кислотой при многочасовом нагревании при 70—80°. Ис реакция легко идет с высшими гомологами ряда—алкил-γ-хлоралкиловыми эфирами—с образованием искомым β-хлоркарбонových кислот с выходами 50—70%.



R, R': а C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, CH<sub>3</sub>; б. C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, CH<sub>3</sub>; в. C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; г. C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>;  
 д. C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, *изо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>

Для выяснения причины инертности метил-γ-хлоралкиловых эфиров проведена аналогичная реакция и с рядом простейших алкилметилowych эфиров. Выяснилось, что в тех же условиях эти эфиры легко окисляются азотной кислотой, образуя кислоты с высокими выходами.