

## МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ МЕЛА КАРБОКСИЛ-СОДЕРЖАЩИМИ ЛАТЕКСАМИ ПОЛИХЛОРОПРЕНА

Г. Б. АЙВАЗЯН, С. М. АИРАПЕТЯН, А. И. БОШНЯКОВА,  
Л. А. АКОПЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 IV 1986

Осуществлена модификация мела карбоксилсодержащими полихлоропреновыми латексами. Исследованы некоторые закономерности процесса модификации.

Рис. 1, библиограф. ссылки 5.

Повышению физико-механических показателей наполненных полимерных композитов способствует улучшение совместимости наполнителя и полимерного связующего путем использования третьего компонента—аппрета [1]. Той же цели служит создание химической связи полимер-наполнитель, сводящей к минимуму разрушающие напряжения на границе раздела фаз, возникающие из-за различия в величинах модулей упругости полимерной матрицы и дисперсного наполнителя [2].

Для наполнителей карбонатного типа, в частности для наиболее распространенного наполнителя—мела, эта задача комплексно может быть решена его модификацией карбоксилсодержащими аналогами наполняемого полимера [3].

Настоящее сообщение посвящено модификации мела двойными и тройными сополимерами хлоропрена (ХП) с метакриловой кислотой (МАК), 2,3-дихлорбутадиеном-1,3 (ДХБ) и изучению некоторых ее закономерностей. Указанные сополимеры ХП различных составов синтезировали сополимеризацией в эмульсии по известным методикам [4]. Модификацию осуществляли простым и технологичным путем, а именно, добавлением разбавленного латекса при перемешивании к водной суспензии мела. При модификации мела карбоксилатным латексом отпадает необходимость в коагулирующем агенте, процесс осуществляется при комнатной температуре, потери модифицирующего полимера исключаются.

Исследования показали, что хотя осаждение карбоксилатного полимера из латекса на поверхность мела происходит благодаря химической реакции, однако не весь осажденный полимер химически связан с мелом. На рисунке приведены зависимости неэкстрагируемой (привитой) части модифицирующего полимера ( $\alpha$ ) от степени модификации мела ( $\gamma$ ) для двойных (а) и тройных (б) сополимеров ПХП. Из графического изображения функции  $\alpha = f(\gamma)$  видно, что первое—при увеличении общего количества осаждаемого на мел полимера увеличиваются количества как привитого, так и экстрагируемого полимера; второе—при любых значениях  $\gamma$  увеличение содержания карбоксильных групп приводит к увеличению химически связанной части полимера; и третье—заметна тенденция к запределению количества неэкстрагируемого поли-

мера ( $\alpha$ ), причем чем больше содержание карбоксильных групп в модифицирующем полимере, тем при больших значениях  $\gamma$  она проявляется.

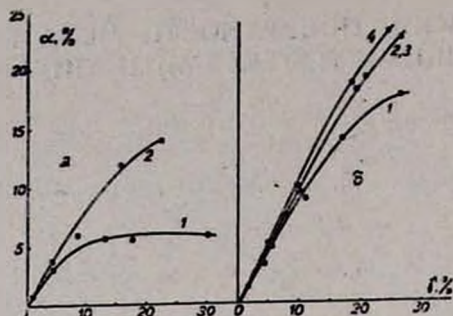


Рис. Зависимость количества неэкстрагируемого полимера ( $\alpha$ ) от общего количества полимера, осажденного на мел ( $\gamma$ ) при модификации: а — двойными сополимерами хлоропрена с содержанием МАК: 1 — 0,1%, 2 — 2,0% и б — тройными сополимерами с содержанием ДХБ и МАК, соответственно: 1 — 30 и 0,1%, 2 — 20 и 2,0%, 3 — 40 и 2,0%, 4 — 7 и 10%.

По литературным данным, константа сополимеризации ХП превышает соответствующую константу МАК примерно на порядок, из-за чего МАК вовлекается в сополимеризацию в основном после 90—95% конверсии мономеров, а сополимер, получаемый на начальных стадиях, значительно обеднен метакриловой кислотой [5]. Низкие содержания МАК в исходной смеси приводят к сильно выраженной композиционной неоднородности сополимеров. С учетом того, что размеры латексных частиц мало зависят от содержания МАК [4], именно композиционной неоднородностью сополимерных латексов ХП-МАК-(ДХБ) можно объяснить наблюдаемые первые две закономерности. В самом деле, при хемосорбции карбоксилсодержащего сополимера на поверхности мела могут соосаждаться, но химически не прививаться, обедненные МАК макромолекулы, которые будут экстрагироваться. Увеличение содержания МАК, естественно, приведет к уменьшению количества обедненного кислотными группами сополимера и, как следствие этого, к увеличению  $\alpha$ . Третья закономерность с этих позиций не объяснима. Запределивание должно быть связано с насыщением поверхности мела полимером и, следовательно, эта тенденция должна была проявляться при одинаковых значениях  $\gamma$ , что не согласуется с экспериментальными данными. Если для бинарного сополимера с содержанием МАК 0,1% насыщение наступает при значениях  $\gamma = 15$  ( $\alpha = 6 \div 7$  рис. а, кр. 1), то специальными опытами показано, что при содержании МАК 2,0%  $\alpha$  продолжает расти с увеличением  $\gamma$  и при  $\gamma = 100$  составляет 40. Оценочные расчеты показали, что к поверхности мела не может химически привиться то количество полимера, которое определено экспериментально, по неэкстрагируемой части.

Следует отметить, что при модификации наблюдается агрегирование модифицированного мела до размеров 1000 мкм. По-видимому, часть полимера, химически не связанного с наполнителем, удерживается трехмерной сеткой агрегаций, причем доля такого полимера, су-



дя по всему, возрастает с повышением концентрации МАК в сополимере.

По предварительным данным, композиты на основе модифицированного карбоксилсодержащими латексами ПХП мела значительно превышают по своим свойствам аналогичные материалы, содержащие немодифицированный мел.

Показано, что карбоксилсодержащими полихлоропреновыми латексами, помимо наполнителей карбонатного строения (доломит, ви-терит, мраморная мука), можно хемосорбционно модифицировать также силикаты (метасиликат кальция, тальк), оксиды и гидроксиды металлов (оксиды цинка, магния, гидроксид алюминия).

### Экспериментальная часть

**Модификация мела.** К суспензии 200 г мела в 500 мл воды при интенсивном перемешивании приливается расчетное количество разбавленного до 10—15% карбоксилатного латекса. Перемешивание продолжают до полного просветления водной фазы, которое наступает в течение 5—30 мин, в зависимости от содержания карбоксильных групп. Осевший модифицированный мел фильтруют, промывают водой для удаления остатков эмульгатора, присутствующего в латексе, и сушат до постоянного веса при 50°.

**Определение  $\gamma$**  (общего количества полимера в композите в масс. ч. на 100 масс. ч. мела). 2 г модифицированного мела, взвешенного с точностью 0,0002 г, заливали 50 мл 10% соляной кислоты, выдерживали в течение суток. Полимер фильтровали и сушили до постоянной массы.  $\gamma$  определяли по разности масс с учетом не растворимой в соляной кислоте части мела (1,3%).

**Определение  $\alpha$**  (неэкстрагируемой части полимера в масс. ч. на 100 масс. ч. мела). 2 г модифицированного мела экстрагировали бензолом или хлороформом в аппарате Сокслета в течение 50—60 ч. В экстрагированном образце содержание полимера ( $\alpha$ ) определяли аналогично.

### ԿԱՎՃԻ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹԻ ՄՈԴԻՖԻԿԱՑՈՒՄԸ ԿԱՐԲՈՔՍԻԼՊՈԼԻՄԱԿՈՂ ՊՈԼԻՔԼՈՐՊՐԵՆԱՅԻՆ ԼԱՏԵՔՍԵՐՈՎ

Կ. Բ. ԱՅՎԱԶՅԱՆ, Ս. Մ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ա. Ի. ԲՈՇՆԱԿՈՎԱ, Լ. Ա. ՀԱՎՈՐԱՆ Ե Ս. Գ. ՄԱՅՈՅԱՆ

Իրականացված է կավճի մակերևույթի մոդիֆիկացումը ընդհանուր համապոլմերային լատեքսներով, որոնք պարունակում են 0,1—2,0% մեթակրիլաթթու: Ուսումնասիրված են մոդիֆիկացման պրոցեսի որոշ օրինաչափությունները:

# MODIFICATION OF CHALK SURFACE BY CARBOXYLATED POLYCHLOROPRENE LATEXES

G. B. AYVAZIAN, S. M. HAYRAPETIAN, A. I. BOSHNIKOVA,  
L. A. HAKOPIAN and S. G. MATSOYAN

The modification of chalk surface has been realized by chloropren's copolymer latexes, containing 0,1—2,0% methacrylic acid units. Some features of the modification process have been studied.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Иванцев С. С., Дмитриенко А. В. — Усп. хим., 1982, т. 1, вып. 7, с. 1178.
2. Fallick G. J., Bixler K. J., Marsella R. A., Garnet F. R., Fetter E. M. — Mod. plast., 1968, v. 45, № 5, pp 143, 147, 209.
3. Заводчикова Н. Н., Попов В. А., Кубовская Н. И., Яновский Д. М., Батуева Л. И., Осипова Х. А., Гусев В. В., Борт Д. Н., Зубов В. П., Кибанов В. А. — Пласт. массы, 1985, № 1, с. 50.
4. Геворкян А. В., Аствацатрян С. А., Калантарян Л. К. — Каучук и резина, 1983, № 9, с. 6.
5. Бошняков И. С., Меликян Д. В., Жамагорцян Р. К., Маргарян А. С. — Напрят. Труды института. Ереван, 1974, вып. 1—2, с. 58.

Армянский химический журнал, т. 40, № 5, стр. 330—333 (1987 г.)

УДК 542.943+547.322

## ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИХЛОРОПРЕНА, СИНТЕЗИРОВАННОГО ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ В ПРИСУТСТВИИ ДИБУТИЛСУЛЬФИДА

В. С. ДАВТЯН, Ш. А. МАРКАРЯН, К. А. АСЛАНЯН,  
Р. В. БАГДАСАРЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 1 IV 1986

Изучена кристаллизация полихлоропреновых каучуков синтезированных эмульсионной полимеризацией в присутствии различных дозировок дибутилсульфида. Показано, что добавление дибутилсульфида приводит к возрастанию как скорости кристаллизации, так и степени кристалличности. При этом уменьшается полидисперсность и увеличивается молекулярная масса полимера.

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

Известно, что на многие физико-механические свойства полимеров оказывает влияние кристалличность, например, прочность закристаллизованных полимеров намного выше аморфных [1]. Величина кристалличности, скорость кристаллизации и другие параметры, характеризующие кристаллическую упаковку полимера, определяются регулярностью строения макромолекулярной цепи, числом ветвлений и молекулярным весом [2, 3].