

ЗАКОНОМЕРНОСТИ МОДИФИКАЦИИ МЕЛА ЛАТЕКСАМИ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

С. М. АЙРАПЕТЯН, Г. Б. АЙВАЗЯН, С. Е. ИСАБЕКЯН,
Л. А. АКОПЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 III 1987

Исследованы закономерности модификации природного обогащенного мела латексами сополимеров стирола с метакриловой кислотой. Показано, что необходимым условием осаждения полимеров на поверхности дисперсного наполнителя является сорбция последними эмульгаторов латексов. Обнаружено, что при модификации происходит уменьшение размеров частиц мела.

Рис. 3, табл. 1, библиографических ссылок 10.

Введение в полимеры минеральных наполнителей является одним из эффективных путей регулирования свойств материалов. Из круга вопросов, связанных с решением этой задачи, выделяется проблема совместимости минерального наполнителя с полимерной матрицей. Улучшение совместимости сводится к повышению адгезии на границе полимер-наполнитель. Это достигается различными путями, например, модификацией поверхности наполнителя органическими соединениями (аппретами) [1], в том числе полимерного характера [2] и, в частности, способными образовать химическую связь (химически прививаться) с наполнителем. Перспективным способом изменения химической природы поверхности наполнителя является модификация полимерными латексами, имеющая явные технологические преимущества при сравнении с модификацией полимерами из растворов. Закономерности этого процесса мало освещены в литературе [3, 4].

Ранее нами сообщалось о прививке к поверхности мела сополимеров хлоропрена с метакриловой кислотой (МАК) [5] и об использовании модифицированного таким путем наполнителя для получения композитов методом полимеризационного наполнения с локализацией мономера в зоне поверхности наполнителя [6]. Дальнейшие исследования показали, что модификация мела карбоксилатными латексами стеклообразных полимеров, в отличие от модификации карбоксилатными латексами каучуков, приводит к заметному диспергированию частиц мела.

Настоящее сообщение посвящено изучению закономерностей модификации мела латексами сополимеров стирола с метакриловой кислотой с варьируемым содержанием последней. Как и в предыдущих работах [5, 6], для модификации был выбран природный обогащенный мел. Латексы сополимеров стирола синтезировались с использованием в качестве эмульгатора олеата натрия и инициатора—персульфата калия. Основные характеристики полученных латексов приведены в таблице.

Модификацию осуществляли добавлением разбавленного латекса к интенсивно перемешиваемой водной суспензии мела при комнатной тем-

Характеристика латексов сополимеров стирола с метакриловой кислотой

Содержание МАК в сополимере, масс. %	Концентрация латексов, г/см ³	Плотность латексов, г/см ³	Вязкость латексов по Денлопу	Радиусы латексных частиц, Å
0,5	0,216	1,011	1,05	2220
1,0	0,203	1,010	1,05	—
2,0	0,192	1,007	1,02	—
5,0	0,213	1,013	1,06	1690
10,0	0,202	1,014	1,18	800

пературе. При этом до определенного количества латекс полностью коагулирует, оседая на поверхности частиц мела. Установлено, что максимальное количество осевшего на мел полимера обратно пропорционально содержанию карбоксильных групп в сополимере (рис. 1). Наблюдаемая зависимость коррелирует с изменением размеров латексных частиц сополимеров, отличающихся содержанием МАК. Как видно из таблицы, при увеличении содержания кислотных групп радиусы латексных частиц уменьшаются от 2220 Å при 0,5 масс. % МАК до 800 Å при 10 масс. % МАК. Чем меньше размеры латексных частиц, тем большее

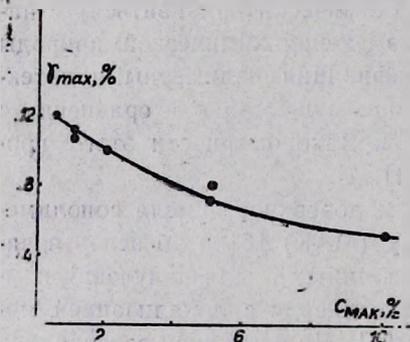


Рис. 1. Зависимость максимального количества полимера (γ_{\max} , %) от массы мела, коагулирующего на меле, от содержания метакриловой кислоты в сополимере.

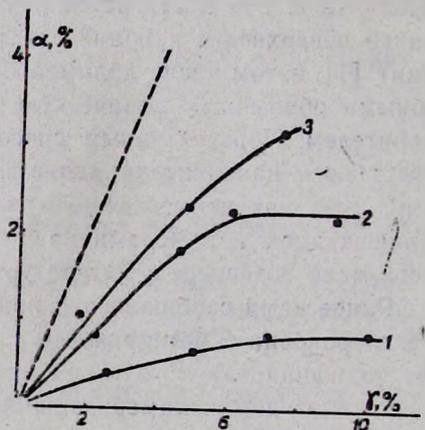


Рис. 2. Зависимость количества химически связанного полимера (α , %) от массы мела) от общего количества модификатора на меле при содержании МАК в сополимере: 1 — 0,5, 2 — 1,0, 3 — 5,0 масс. %.

их число может размещаться на поверхности частиц мела. Оценочные расчеты в предположении плотной упаковки латексных частиц на поверхности сферических частиц мела радиусом 5 мкм и при допущении, что полимерное покрытие состоит из монослоя латексных частиц, показывают, что для сополимера стирола, содержащего 0,5 масс. % МАК, на одну частицу мела приходится $1,75 \cdot 10^3$, а в случае 10 масс. % МАК — $1,25 \cdot 10^4$ латексных частиц. По массе это составляет 5,95 и 1,95 г на

100 г мела, соответственно. Тогда в случае мелких латексных частиц, естественно, «насыщение» поверхности мела и связанное с этим прекращение коагуляции наступит при меньшем массовом соотношении модификатор : мел, что согласуется с экспериментальными результатами (рис. 1). Между тем, при соблюдении указанной закономерности реально на поверхности мела осаждается значительно большее количество полимера, чем это возможно в предположении наиболее плотной упаковки латексных частиц в один слой. Так, максимальное количество осевшего на наполнителе полимера в случае сополимера, содержащего 0,5 масс. % МАК, составляет 12 г, а в случае 10 масс. % МАК—5,1 г на 100 г мела, что с учетом размеров частиц составляет $3,4 \cdot 10^9$ и $2,9 \cdot 10^6$ латексных частиц на одну частицу мела. Кроме того, высокая скорость растворения модифицированного мела в соляной кислоте свидетельствует о неполном экранировании поверхности частиц наполнителя. Вышеприведенные факты говорят о том, что латексные частицы располагаются на поверхности наполнителя хаотически, в несколько слоев, оставляя часть поверхности мела незащищенной. В пользу этого говорит также значительная доля вымываемого при экстрагировании и, следовательно, химически несвязанного полимера.

Рис. 2 графически иллюстрирует зависимость количества неэкстрагируемого полимера (α) от общего количества модификатора на наполнителе (γ) для образцов композитов, полученных обработкой карбоксилатными латексами различных составов. Из рисунка видно, что чем больше содержание МАК в сополимере, тем больше доля химически связанного с поверхностью мела полимера при одинаковом общем количестве модификатора на наполнителе, причем указанное верно для всех значений γ . Характерно также, что при низких содержаниях МАК в латексе функциональные зависимости $\alpha = f(\gamma)$ изображаются кривыми с запределиванием, т. е. количество химически связанного полимера достигает определенного предела при значениях $\gamma < \gamma_{\max}$. При увеличении содержания карбоксильных групп в сополимере, с одной стороны, увеличивается вероятность химического взаимодействия с поверхностью мела, с другой стороны, поскольку уменьшается диаметр латексных частиц, то та же поверхность наполнителя будет способна химически привить большее количество полимера. Обе эти тенденции приводят к увеличению неэкстрагируемой части полимерного модификатора. Стремление же к запределиванию кривых $\alpha = f(\gamma)$ можно объяснить, допуская, что при хаотическом осаждении полимерное бородавчатое покрытие далеко не плотно упаковано, и поэтому после определенного значения γ , несмотря на наличие свободной поверхности на частицах мела, осаждение новых количеств полимера идет на готовые полимерные слои, причем, чем больше радиусы латексных частиц, тем «нерациональнее» используется поверхность наполнителя и, следовательно, тем раньше (при меньших значениях γ) наступает запределивание α —«насыщение» поверхности химически связанными латексными частицами.

Однозначно, что наличие химически связанного с наполнителем карбоксилатного полимера обусловлено образованием на поверхности мела кальциевой соли полимера [3]. Полимерные частицы в латексе защище-

ны эмульгатором, препятствующим, казалось бы, контакту между поверхностью мела и полимером, необходимому для протекания химической реакции. Однако известно, что первой стадией такого взаимодействия является хемосорбция части поверхности-активного вещества на поверхности частиц минерального наполнителя, в результате чего стабильность латекса снижается, происходит флокуляция и в дальнейшем коагуляция латексов [4]. Коагуляция латексов сопровождается высаждением полимера на поверхности частиц мела как в результате химического взаимодействия, так и физической адсорбции. Такой механизм объясняет причину осаждения латексных частиц на поверхности мела в несколько слоев. Из изложенного следует, что если используемый эмульгатор не способен хемосорбироваться на поверхности наполнителя, то коагуляция и химическая прививка полимера не должны иметь места, несмотря на наличие кислотных групп в макромолекуле. Способность же к хемосорбции зависит от химической природы эмульгатора и наполнителя [4], а также от условий проведения процесса (например, от pH среды). В этом аспекте закономерности коагуляции, вызванной наполнителем, должны быть одинаковыми как для карбоксилсодержащих, так и не содержащих латексов. Так, полистирольные латексы, синтезированные в присутствии защитного коллоида—поливинилового спирта, не коагулируют на карбонате кальция, окиси цинка, метасиликате кальция, окисях хрома и алюминия, перлите и туфе, независимо от того, содержат полимеры карбоксильные группы или нет. Если в качестве эмульгатора использовать олеат или алкилсульфонат натрия (Е-30), то на таких наполнителях, как мел, окись цинка, метасиликат кальция, на которых возможна хемосорбция анионоактивных эмульгаторов [2], коагуляция осуществляется как при наличии карбоксильных групп с химической прививкой, так и в их отсутствие, естественно, без прививки. Однако при проведении процесса в щелочной среде, где из-за подавления диссоциации ионогенных эмульгаторов затрудняется обменная реакция ПАВ с наполнителем, осаждения полимера не наблюдается. На окиси хрома, окиси алюминия, перлите и туфе коагуляция происходит в любом случае. Необходимо отметить, что указанные закономерности характерны не только для карбоксилсодержащих полистирольных, но и для полихлоропреновых латексов. Так, нам удалось модифицировать наполнители, хемосорбирующие Е-30 (мел, окись цинка и метасиликат кальция), полихлоропреном, как содержащим звенья МАК, так и без них. Аналогично модификации полистирольным латексом, и в этом случае необходимым условием является нейтральная или кислотная реакция среды.

Седиментационный анализ показал, что при модификации мела латексами сополимеров стирола с МАК наблюдается значительное уменьшение размеров частиц наполнителя. Такое «измельчение» мела может быть объяснено со следующих позиций. При суспендировании природного обогащенного мела в воде происходит дезагрегация его частиц [7]. Если суспензия не сильно разбавлена, из-за взаимного столкновения частиц мела имеет место также обратный процесс—их агрегация. В результате устанавливается динамическое равновесие агрегация—дез-

агрегация. Модифицированные латексом частицы мела, по-видимому, гидрофобизируясь, теряют способность агрегироваться в водной среде [8]. Таким образом, «измельчение» мела при модификации латексами происходит благодаря смещению равновесия агрегация—деагрегация вправо. С целью выяснения, не связано ли «измельчение» с модификацией мела эмульгатором, вводимым с латексом, по скорости осаждения суспензии [9] исследована зависимость среднего размера частиц мела, суспендированного в растворе олеата натрия, от концентрации последнего в воде. Полученные результаты свидетельствуют, что олеат натрия в интервале концентраций в воде $0 \div 0,14$ г/л практически не влияет на размер агрегации частиц мела.

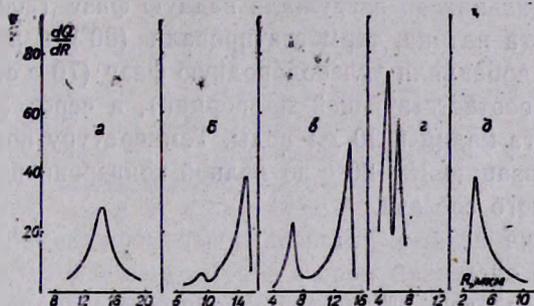


Рис. 3 Дисперсный состав исходного (а) и модифицированного латексом сополимером стирола (0,5 масс. %, МАК) образцов мела с содержанием модификатора (γ): б — 1,0, в — 2,0, г — 10,0, д — 12,0 масс. %.

Процесс уменьшения размеров частиц мела в зависимости от количества и состава карбоксилатного латекса имеет ряд особенностей. Исходный природный обогащенный мел, согласно седиментационному анализу 1% суспензии в воде, имеет унимодальное распределение по размерам частиц (рис. 3а) с максимумом ~ 14 мкм. При модификации латексом обнаруживается второй максимум при меньших значениях радиуса частиц. При повышении степени модификации мела (рис. 3б-д) новая (мелкая) фракция увеличивается по количеству, а значение максимума пика крупной фракции, постепенно уменьшаясь, смещается в сторону меньших размеров частиц. По достижении предельной модификации (при γ_{\max}) мела исчезает максимум крупной фракции и снова наблюдается унимодальное распределение со средним размером частиц ~ 3 мкм.

Массовое соотношение полимер: наполнитель, при котором наблюдается предельное диспергирование мела, сильно зависит от содержания звеньев МАК в сополимере. Чем выше концентрация кислотных групп, тем при меньшем количестве полимера на наполнителе происходит предельное диспергирование мела, причем предельному диспергированию соответствует содержание полимера, равное γ_{\max} .

Наблюдаемые закономерности позволяют объяснить бимодальное распределение при модификации присутствием двух типов частиц — модифицированных (мелкая фракция) и немодифицированных (крупная фракция). При добавлении к предельно модифицированному мелу

с унимодальным распределением частиц исходного, немодифицированного мела вновь появляется максимум крупной фракции, что, на наш взгляд, является подтверждением приведенного выше объяснения причин появления бимодальности распределения при модификации.

Таким образом, модификация мела карбоксилатным полистирольным латексом позволяет по мере увеличения полимерофильности также регулировать его дисперсный состав.

Экспериментальная часть

Синтез латексов. В колбу емкостью 0,5 л, снабженную мешалкой и обратным холодильником, загружали водную фазу (200 мл), содержащую 1,2 г олеата натрия, термостатировали (50°) и при интенсивном перемешивании добавляли углеводородную фазу (70 г стирола или стирола и МАК в соответствующей пропорции), а через 30 мин вводили 0,6 г персульфата калия в 20 мл воды. Температуру поднимали до 80° и вели полимеризацию 18—20 ч до полной конверсии во избежание нарушения заданного состава.

Модификация мела. К интенсивно перемешиваемой при комнатной температуре 5% суспензии мела в воде медленно в течение часа добавляли разбавленный до ~2% латекс сополимера стирола с МАК. О полноте осаждения судили по просветлению водной фазы. Определение размеров латексных частиц проводили турбидиметрическим методом [10]. Седиментационный анализ модифицированного мела осуществляли по [8].

Количество полимера, осевшего на мел, определяли гранулометрически, удаляя мел из образца растворением в соляной кислоте. Количество химически связанного полимера определяли аналогично после экстракции химически не связанной экстрагируемой части в аппарате Сокслета в течение 60 ч.

ՄԵԹԱԿՐԻԼԱԹԹՎԻ ՀԵՏ ՍՏԻՐՈՒԻ ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԼԱՏԵՔՍՆԵՐԻՆՈՎ ԿԱՎՃԻ ԶԵՎԱՓՈՆՄԱՆ ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ս. Մ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Գ. Բ. ԱՅՎԱԶՅԱՆ, Ս. Ե. ԻՍԱՐԵՅԱՆ,
Լ. Ա. ՀԱԿՈԲՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՅՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված են մեթակրիլաթթվի հետ ստիրոլի համապոլիմերների լատեքսներիով բնական հարստացված կավճի ձևափոխման օրինաչափությունները: Ցույց է տրված, որ դիսպերսային լցունի մակերևույթի վրա լատեքսների էմուլզատորների սորբցիան համարվում է պոլիմերի նստեցման անհրաժեշտ պայման: Պարզված է, որ ձևափոխման ժամանակ տեղի է ունենում կավճի մասնիկների չափերի փոփոխում:

REGULARITIES OF CHALK MODIFICATION BY STYRENE-METHACRYLIC ACID COPOLYMER LATEXES

S. M. HAYRAPETIAN, G. B. AYVAZIAN, S. E. ISABEKIAN,
L. A. HAKCPIAN and S. G. MATSOYAN

The regularities of modification of enriched natural chalk by styrene-methacrylic acid copolymer latexes have been studied.

It has been shown that the obligatory condition for polymer sedimentation on a surface of disperse filler is a sorption of the latter by latex emulsifiers. It has been detected that the modification causes the size decrease of chalk particles.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Злобина В. А., Барутенок Р. И. — Модификация наполнителей для термопластов. Обзорная информация. М., НИИТЭХИМ, 1977.
2. Толстая С. Н., Шабанова С. А. — Применение поверхностно-активных веществ в лакокрасочной промышленности. М., Химия, 1976, 176 с.
3. Заводчикова Н. Н., Попов В. А., Кубовская Н. И., Яновский Д. М., Батуева Л. И., Юсипова Х. А., Гузев В. В., Борт Д. И., Зубов В. П., Кабанов В. А. — Пласт. массы, 1985, № 1, с. 50.
4. Воскресенская Н. И., Кострыкина Г. И., Захаров Н. Д., Соснина И. А. — Каучук и резина, 1986, № 5, с. 20.
5. Айрапетян С. М., Айвазян Г. Б., Акопян Л. А., Мацоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 12, с. 757.
6. Айвазян Г. Б., Айрапетян С. М., Бадшян А. К., Акопян Л. А., Мацоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 8, с. 508.
7. Паус К. Ф., Евтушенко И. С. — Химия и технология мела. М., Стройиздат, 1977, 138 с.
8. Баран А. А. — Полимерсодержащие дисперсные системы. Киев, Наукова думка, 1986, 204 с.
9. Дулицкая Р. А., Фельдман Р. И. — Практикум по физической и коллоидной химии. М., Высшая школа, 1978, 296 с.
10. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии/Под ред. С. С. Воюцкого, Р. М. Панич. М., Химия, 1974, 224 с.

Армянский химический журнал, т. 41, № 11, стр. 699—705 (1988 г.)

УДК 541.64 : 542.547.551

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДИАНОВОГО ОЛИГОМЕРА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИЗОМЕРНЫХ бис-АМИДОВ *o*-ВИНИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Т. Г. КАРАПЕТЯН, М. В. ШАКАРЯНЦ, Г. М. ПОГОСЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 III 1987

Исследована кинетика взаимодействия эпоксидианового олигомера с изомерным *o*-, *m*-, *p*-фенилен-бис-амидами *o*-винилбензойной кислоты (*o*-ФВБК, *m*-ФВБК, *p*-ФВБК) и *o*-фенилен-бис-амидом бензойной кислоты (*o*-ФБК) в качестве модельного соединения. Показано, что по своей активности изученные системы можно построить в ряд: *o*-ФВБК > *o*-ФБК > *m*-ФВБК > *p*-ФВБК.