

TRANSFORMATIONS OF ALLYL ALCOHOL IN THE PRESENCE OF $\text{HgO}-\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ CATALYTIC SYSTEM

S. G. GRIGORIAN, K. G. AVETISSIAN, A. V. HAROUTYUNIAN
and H. A. MATNISHIAN

By interaction between allyl alcohol and propargyl alcohol in the presence of $\text{HgO}-\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ catalytic system a cyclic ketal—2,5-dimethyl-2,5-bis(2-propenyloxy)-1,4-dioxane has been obtained. In the absence of propargyl alcohol diallyl ether is the single reaction product, as to the mixtures with saturated alcohols besides diallyl ether miscellaneous allyl ethers are formed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Матнишян А. А., Григорян С. Г., Мкртчян А. А., Арутюнян А. В., Давтян М. М., Никогосов В. А., Мардоян М. К. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 4, с. 233.
2. Григорян С. Г., Аветисян К. Г., Матнишян А. А. — ЖОрХ, 1986, т. 22, № 8, с. 1587.
3. *Reper W.* — Lieb. Ann., 1955, В. 596, S. 61.
4. Хейлброн И., Бенбери Г. М. — Словарь орг. соед. М., ИЛ, 1949, т. 1, с. 630.
5. *Guermont I. P.* — Bull. Soc. chim. France, 1953, v. 20, p. 386.

Армянский химический журнал, т. 43, № 3, стр. 186—201 (1990 г.)

УДК 678.046.3

МОДИФИКАЦИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НАНЕСЕНИЕМ ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ПОВЕРХНОСТЬ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 25 V 1989

Свойства наполненных полимеров определяются целым комплексом факторов: размер и форма частиц наполнителя, характер распределения наполнителя в полимерной матрице, адгезия полимера к наполнителю и др. [1]. Большинство минеральных дисперсных наполнителей гидрофильны и вследствие этого несовместимы с полимером, агломерируются в процессе хранения, при переработке композита. Все это отрицательно сказывается на качестве выпускаемых материалов. Задача зачастую сводится к улучшению термодинамической совместимости минеральной и органической компонент. Возможны различные пути решения проблемы усиления взаимодействия на границе раздела полимер—наполнитель [2]: 1. синтез полимеров, способных к интенсивному взаимодействию с поверхностью наполнителя; 2. модификация поверхности наполнителя соединениями, улучшающими ее адгезию к полимерной матрице—т. н. «полимерофилизация» [3] наполнителя; 3. одновременная модификация полимера и минерального наполнителя.

Предпочтительным представляется второй метод, поскольку первый и третий связаны с изменением химической природы синтезируемых полимеров, что технологически нецелесообразно. Именно этот метод и нашел наибольшее практическое применение в отличие от двух остальных.

Поверхностная обработка минерального наполнителя приводит к его удорожанию. Однако возможность значительного повышения его содержания в композиции без изменения её свойств может способствовать удешевлению материала в целом.

Анализ научно-технической литературы позволяет многочисленными способами поверхностной обработки наполнителей объединить в два класса.

1. *Модификация наполнителей низкомолекулярными соединениями.* Этот способ начал применяться ранее всех. Предпочтение отдается тем модификаторам (аппретам), которые способны к необратимому химическому взаимодействию с реакционноспособными центрами поверхности минерального порошка. Во всяком случае, низкомолекулярный аппрет, как правило, содержит активную функциональную группу в своей молекуле. Такими веществами являются высшие жирные кислоты, высшие спирты и гликоли, элементсодержащие органические соединения и др. Аппретирование приводит к улучшению диспергируемости наполнителя в полимерной матрице, способствует лучшей перерабатываемости, повышает ряд физико-механических и других свойств композитов. В литературе известен ряд попыток обобщения данных о поверхностной модификации наполнителей низкомолекулярными аппретами [4—7].

2. *Обработка поверхности минеральных наполнителей полимерами.* Модификация минеральных наполнителей низкомолекулярными соединениями приводит к органофилизации (гидрофобизации) минеральной компоненты. Однако гидрофобизация не означает еще, что новая поверхность обеспечит совместимость такого наполнителя с данной полимерной матрицей. Чем ближе по своей химической природе модификатор к используемому полимеру, тем большей совместимости в композите следует ожидать. Поэтому применение полимерных модификаторов представляется более перспективным.

Необходимо отметить основные направления создания полимерного покрытия на поверхности частиц дисперсного наполнителя.

а) Модификация, осуществляемая в процессе полимеризации мономера в присутствии наполнителя. Она может осуществляться в разных вариантах, отличающихся друг от друга способом проведения полимеризации (модификация из паровой фазы, из раствора, в системе эмульсионной полимеризации, при полимеризации в суспензии, в массе); способом инициирования полимеризации (ионное, радикальное, радиационное, механохимическое и др.); характером связи полимер—наполнитель (химически привитые и непривитые покрытия); известны также случаи осуществления поликонденсации на поверхности минеральных порошков.

б) Модификация, осуществляемая посредством нанесения на поверхность минеральной компоненты готовых полимеров, что можно осуществить, адсорбируя полимер из раствора; при смешении или совместном измельчении наполнителя и полимера; гетероадагуляцией модификатора из полимерного латекса при смешении водной суспензии минеральной компоненты с латексом.

Адсорбция полимеров из растворов в суспензии обрабатываемого наполнителя

Научные основы процессов адсорбции полимеров из растворов разработаны и изложены в монографиях Ю. С. Липатова [8, 9]. Детальные исследования закономерностей модификации, осуществляемой из полимерных растворов, пигментов и наполнителей лакокрасочных материалов были проведены С. Н. Толстой и сотр. и обобщены в книге [3].

Нанесение полимерных покрытий из растворов осуществляют смешением дисперсии наполнителя с полимерным раствором. При этом наблюдается адсорбция или при наличии активных функциональных групп химическая прививка высокомолекулярного модификатора к поверхности дисперсной фазы. Закрепление полимерной оболочки на наполнителе положительно сказывается на дальнейшей перерабатываемости и физико-механических свойствах полимерных композитов, предотвращая «сползание» полимерной оболочки под действием сдвиговых напряжений, развивающихся в материале на перерабатываемом оборудовании.

После нанесения полимера на минеральное ядро возникает необходимость в разделении дисперсионной среды и модифицированного наполнителя. Это осуществляется различными способами, например, фильтрованием суспензии с дальнейшей сушкой порошка и регенерацией растворителя [10]. Иногда растворитель из суспензии отгоняется до полного осушения дисперсной фазы [11]; очевидно, что этот метод целесообразен лишь в случае высококонцентрированных суспензий. Отгонку дисперсионной жидкости можно осуществлять и после добавления к суспензии в органическом растворителе воды, которая образует азеотроп с растворителем [12]. Нередко к суспензии модифицированного наполнителя добавляется осадитель полимера [13, 14], после чего дисперсную фазу отделяют фильтрованием, а смесь растворителей регенерируют. Возможны также напыление раствора полимера на наполнитель и дальнейшая сушка, осуществляемая в распылительных сушилках [10]. Указанные приемы разделения суспензий (кроме фильтрования после процесса модификации в органическом растворителе) обеспечивают полноту осаждения полимера на наполнителе. Нанесение высокомолекулярных соединений без активных функциональных групп (например, полистирола из 1—30% раствора на мел, сажу, каолин и др. наполнители [12]) менее эффективно по указанным выше причинам, и поэтому применяется реже, чем модификация с закреплением полимерной оболочки на поверхности минерального порошка. Закрепление полимера возможно при сшивании материала оболочки

ние таких наполнителей в композициях на основе поликарбонатов и некоторых полиэфирных смол.

Полярные группы, обеспечивающие прочность связи полимер-наполнитель, могут создаваться в полимере в процессе его окисления до или после нанесения на поверхность минерального порошка [32]. Окисление после нанесения на минеральную компоненту, по-видимому, создает возможность совмещения двух технологических операций в одну—взаимодействие с кислородом можно осуществлять одновременно с сушкой наполнителя в токе воздуха.

Известно также применение полимерных модификаторов, содержащих одновременно функциональные группы, способные к химическому взаимодействию с наполнителем, и полярные группы. Особенно эффективно применение таких модификаторов для композиций, полимерная матрица которых способна вступать во взаимодействие с полярными группами модификатора. Композиции с обработанным таким образом наполнителем обладают повышенным модулем упругости при растяжении [33].

Несомненным достоинством модификации минеральных дисперсных наполнителей из растворов полимеров является достижение полноты и равномерности покрытия поверхности частиц. Однако в большинстве случаев необходимо использование органических растворителей, что предполагает обеспечение пожарной безопасности, осуществление дополнительных затрат на регенерацию растворителя, велика опасность загрязнения окружающей среды. Зачастую наблюдается слипание частиц порошка и есть необходимость в дополнительной энергоемкой операции измельчения минерального наполнителя.

Модификация путем смешения полимера с дисперсным наполнителем

Модификацию осуществляют на различного рода смесительном оборудовании, обычно применяемом при производстве полимерных композитов. Так, процесс можно проводить в смесителе Бенбери при температуре плавления модификатора [34]. При этом осуществляется равномерное покрытие частиц наполнителя. По окончании гомогенизации, после охлаждения масса застывает и перед использованием её тщательно измельчают. Комообразования в значительной степени удается избежать при смешении модификатора с наполнителем в псевдооживленном слое [35], при этом наблюдается саморазогрев до 120—170°, способствующий оплавлению полимера (использованы α -олефиновые полимеры), при дальнейшем охлаждении смесителя до 70° получается порошок микрокапсулированного наполнителя.

Часто процессы нанесения полимерной оболочки на минеральные наполнители совмещают с измельчением последних. При этом достигается механохимическая прививка модификатора к поверхности частиц порошка. Авторы работы [36] при измельчении мела одновременно с ним вводили в аппарат голибутилен с молекулярной массой ~ 500 при 100°. Обработанный полибутиленом наполнитель превосходит немодифицированный мел по гидрофобности более, чем

в 2. раза при содержании модификатора 1,0% от массы наполнителя. С целью достижения наибольшей равномерности полимерной оболочки микрокапсулированного минерального порошка в измельчителях аппараты одновременно с наполнителем загружается раствор полимера [37, 38].

Измельчение наполнителей, осуществляемое одновременно с прививкой полимерной оболочки к неорганическому ядру, может осуществляться и в присутствии ненасыщенных карбоновых кислот в совокупности с радикальными инициаторами. Ненасыщенные карбоновые кислоты (малеиновая [39—41]) обеспечивают химическое взаимодействие с поверхностью наполнителей, а наличие радикальных инициаторов способствует прививке ненасыщенной кислоты к модифицирующему полимеру. Основное достоинство этого метода—осуществление процесса в одну операцию.

Химическая прививка может осуществляться одновременно измельчением и при наличии карбоксильных групп в полимерном модификаторе при использовании в качестве такового, например, сополимера бутадиена с малеиновой кислотой [42]. Характерно, что в этой работе указывается на возможность совмещения не только измельчения и модификации, но и одновременного осуществления смешения наполнителя с полимерной матрицей и модификации минеральной компоненты. В последнем случае порошок наполнителя совмещают со смесью полимеров—карбоксилсодержащего (модификатор) и без карбоксильных групп (матрица). Ряд аналогичных работ анализируется в обзорной статье [7], посвященной модификации наполнителей поливинилхлоридных композиций.

Гетероадагуляция латексных частиц полимерного модификатора на наполнителе

Обработка поверхности минеральных наполнителей путем нанесения на них полимерного покрытия из латексов значительно менее разработана и освещена в литературе по сравнению с полимеризационной модификацией или нанесением полимеров из растворов и механическим смешением ингредиентов. Тем не менее, анализ литературных источников позволяет сделать определенные выводы относительно рассматриваемого способа модификации наполнителей.

Нанесение полимерного покрытия на минеральные дисперсные наполнители может осуществляться в различных вариантах, отличающихся, главным образом, способом разделения модифицированного наполнителя и дисперсионной среды. Последнее достигается часто при упаривании наполненной латексной смеси с последующей сушкой и дроблением полученного модифицированного наполнителя [43—49]. Недостатки такой технологии обработки дисперсного наполнителя очевидны. Обычно модификация осуществляется в 10—20% суспензиях разбавленными латексами, что вызывает необходимость удаления большого количества влаги. Наблюдается также сильное укрупнение частиц, даже образование кома обработанного наполнителя, что требует дальнейшего измельчения; это особенно затруднительно при осуществлении модификации эластомерами.

Так, в работе [43] описано нанесение эластомеров (натуральный, бутадиен-стирольный, бутадиен-нитрильный и др. каучуки) из латексов указанным способом на наполнитель с предельным размером частиц ~ 1 мкм. Готовый продукт представляет из себя гранулы обработанного наполнителя размером 3—10 мкм (после измельчения). При этом процесс проводится в весьма разбавленных системах: концентрация водной дисперсии исходного наполнителя 1—10 масс.%, степень модификации— $0,2 \div 7,5$ масс.% полимера.

Авторам работы [44], не прибегая к измельчению полученного модифицированного наполнителя, удалось получить композиции полистирола, отличающиеся от материалов с немодифицированным мелом лучшей перерабатываемостью, повышенной механической прочностью, меньшей усадкой. В качестве модификатора был использован 20% латекс бутадиен-стирольного каучука (соотношение бутадиен:стирол = 70:30). После смешения мела с латексом смесь высушивали при 100° до полного удаления влаги и добавляли к полистиролу, осуществляя гомогенизацию и грануляцию в двухшнековом смесительном экструдере.

Несколько модифицируя изложенный выше способ получения композиционного материала, авторы работы [45] предлагают гомогенизацию смеси модифицированного мела и гранул полистирола осуществлять в высокоскоростной мешалке при 20° , гранулируя затем эту смесь в экструдере-грануляторе.

Тем же способом модифицированные мел и окись цинка использовались в качестве наполнителя полипропилена [46]. При этом для приготовления композиции удалось избежать использования вальцев или полимерных смесителей, смешение осуществлялось в высокоскоростной мешалке при 20° . Полученные материалы обладают высокими физико-механическими свойствами и весьма технологичны для дальнейшей переработки.

С целью достижения наибольшего эффекта повышения прочностных характеристик композитов осуществляют модификацию поверхности минеральных наполнителей латексами полимеров, способных к химическому взаимодействию с поверхностью минеральной компоненты. Обычно это достигается при применении в качестве модификаторов латексов карбоксилсодержащих полимеров [47—49].

Несмотря на неоспоримые достоинства, заключающиеся в улучшенных свойствах композиций, отмеченных выше, такой прием модификации порошка наполнителя полимерными латексами неудачен. В первую очередь это связано с необходимостью удаления большого количества влаги выпариванием, что требует значительной затраты энергии. Наиболее оправдан указанный подход при получении композиционных материалов или изделий из латексов. Этим способом удобно получать наполненные губчатые материалы с улучшенными свойствами [47] или наполненные пленки, отливаемые из латексов [50].

Несколько удачнее способ нанесения латексного полимера в распылительных сушилках [51—53], причем в сушилку могут пода-

ваться как наполненный латекс [51, 52], так и наполнитель и латекс-модификатора раздельно [53]. Эффективность распылительных сушилок несомненно выше, чем осуществление сушки обычным выпариванием воды, кроме того, в определенной степени решается вопрос получения порошкообразного модифицированного наполнителя. Однако использование распылительных агрегатов или сушилок с псевдооживленным слоем [53] не снимает всех проблем экономичного получения микрокапсулированного минерального наполнителя. В основном это связано с необходимостью удаления большого количества влаги. Применение сушилок распылительного типа или с использованием псевдооживленного слоя лишь увеличивает эффективность использования расходуемой энергии, к. п. д. повышается за счет значительного увеличения поверхности испарения и включения конвективной составляющей в процессы тепло- и массопереноса. Очевидно, что более целесообразно предварительное разделение дисперсной фазы (модифицированный наполнитель) от дисперсионной среды (вода), содержание которой, как отмечалось выше, при латексной модификации весьма велико. Такое разделение возможно осуществить путем декантации, центрифугирования или фильтрования. Однако для реализации таких приемов разделения необходима полная коагуляция латекса полимерного модификатора на поверхности минеральной компоненты.

Чаще всего применяют коагуляцию латексов в присутствии наполнителей растворами электролитов—коагулянтов. Технология такого процесса достаточно разработана и применяется, в основном, для получения саженаполненных каучуков [54—60]. Однако известно применение такого подхода и для получения каучуков, включающих наполнители минерального происхождения [61, 62], а также легкодиспергируемых пигментов и наполнителей с обработанной поверхностью [63, 64]. Необходимо отметить удачное решение вопроса совмещения технологических операций модификации наполнителя и смешения с матричным полимером при получении композиционного материала, предлагаемое авторами американского патента [61]. Здесь коагуляцию латекса ведут в две стадии. На первой осуществляется модификация поверхности минеральной компоненты, затем вводят в систему различные ингредиенты резиновой смеси (мягчители, канифоль и др.) и лишь затем коагулируют остальную часть каучука. Процесс осуществлен при наполнении каучуков сажей, лигнином, силикатом кальция, каолином, белой сажей, окисью цинка, мелом, карбонатом магния. Двухстадийная коагуляция при промежуточном введении иных ингредиентов резиновой смеси позволяет более эффективно использовать эти добавки, поскольку эти наполнители способны адсорбировать на своей поверхности значительное количество вводимых веществ, снижая тем самым их содержание в полимерной матрице, одновременно локализуя их на границе раздела полимер—наполнитель, что весьма нежелательно.

При наполнении полимеров различной природы (поливинилхлорид, АБС—сополимеры, поливинилацетат, каучуки и др.) силикатами

двух- или трехвалентных металлов или кремневой кислотой авторы [65] нашли оригинальный подход. К предварительно приготовленной смеси щелочно-металлической соли кремневой кислоты (жидкое стекло) и полимерного латекса добавляется осадитель—раствор $BaCl_2$, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $AlCl_3$, H_2SO_4 или H_2CO_3 . В результате достигается одновременное образование наполнителя и коагуляция полимера, что обеспечивает наилучшее распределение наполнителя в полимерной матрице.

Коагуляция полимерных латексов в присутствии наполнителей с использованием коагулирующих агентов, имеющая целью модификацию наполнителей или получение композиционного материала, имеет несомненные достоинства—простоту осуществления и малые энергетические затраты. Однако столь же несомненен и недостаток этого метода—необходимость тщательной отмывки полученного материала от коагулирующего агента.

Отмеченный недостаток возможно преодолеть в тех случаях, когда сам наполнитель способен служить коагулирующим агентом латекса модифицирующего агента. Такой подход к проблеме модификации дисперсных наполнителей полимерами разрабатывается в последние годы [66—79], хотя сам процесс гетерокоагуляции (гетероадагуляции) латексов известен достаточно давно [80—82].

Гетерокоагуляция полимерных латексов нашла наибольшее практическое применение при использовании в качестве наполнителя—коагулянта хризотилового асбеста [66]. Первоначально предполагалось, что за коагуляцию латексов в присутствии этого наполнителя ответственны содержащиеся в асбесте растворимые соли магния и кальция [82]. Однако дальнейшее детальное исследование Л. Н. Ерковой [67] показало, что это не так. Во-первых, содержание солей в водных 8—10% суспензиях хризотилового асбеста, которые обычно применяются в производственных условиях, не превышает 0,5 г/л, что не может вызвать наблюдаемую коагуляцию. Во-вторых, было осуществлено нефелометрическое исследование кинетики коагуляции латексов в присутствии растворимых солей хризотил-асбеста и самого асбестового волокна, однозначно доказывающее, что основное коагулирующее действие оказывают поливалентные ионы на поверхности волокон хризотил-асбеста, связанные с его кристаллической решеткой. Наблюдается резкое изменение характера коагуляции в присутствии волокна хризотил-асбеста по сравнению с коагуляцией под действием растворимых солей асбеста. В присутствии наполнителя наблюдается резкое падение мутности латексов, что характерно для гетероадагуляции.

Исследованию устойчивости латексов к коагулирующему влиянию асбестового волокна в зависимости от химической природы полимера и типа эмульгатора посвящена работа [71]. Объектами исследований здесь служили хризотил-асбест и латексы: бутадиев-стирольный (СКС-С), пиперилен-стирольный (ПС-50), бутадиев-нитрильный (БН-ЗОК-2), содержащий 2% метакриловой кислоты, и наирит Л-С.

Введение хризотил-асбеста в латексы вызывает быстрое падение их мутности (особенно в первые 5 мин), что говорит о протекании коагуляции на поверхности минеральной компоненты—гетероадагуляции. Латексы по скорости их коагуляции в присутствии хризотил-асбеста располагаются в следующий ряд: БН-3ОК-2 > наирит Л-С > СКС-С > ПС-50. При дополнительном введении в латексы неионогенных ПАВ, например эмульгатора ОП-10, удается снизить скорость коагуляции (рис. 1), что создает возможности более равномерного покрытия волокон асбеста латексными частицами. Причина снижения скорости коагуляции латексов при дополнительном введении в них неионогенного ПАВ заключается в следующем. Хемосорбция анионных ПАВ, входящих в состав эмульгатора, на высокоразвитой активной поверхности хризотил-асбеста приводит к нарушению агрегативной устойчивости латексов, что вызывает коагуляцию полимера. В то же время неионогенные ПАВ не способны (в сравнении с анионными) адсорбироваться на поверхности наполнителя, следовательно, при введении в такой латекс хризотил-асбеста нарушение агрегативной устойчивости будет меньшим, скорость коагуляции упадет.

Основываясь на том, что в случае полимеров, имеющих полярные функциональные группы (наирит Л-С и БН-3ОК-2), скорость коагуляции на хризотил-асбесте с введением эмульгатора ОП-10 вначале падает, а затем при дальнейшем увеличении концентрации неионогенного ПАВ остается практически неизменной, авторы работы [71] делают вывод о возможности взаимодействия функциональных групп макромолекул полимеров, способных проникать через слой эмульгатора, с поливалентными катионами Ca^{++} и Mg^{++} на поверхности хризотил-асбеста. Действительно, возможность проникновения сегментов макромолекул, несущих гидрофильные группы, в водную фазу не исключена и в ряде случаев подтверждена современными методами исследования [83]. Однако, по нашему мнению, оснований для приведенного выше вывода недостаточно. Во-первых, в случае полимера, не имеющего активных функциональных групп (латекс СКСС), также характерна практическая неизменность скорости коагуляции в зависимости от концентрации неионогенного эмульгатора ОП-10 (рис. 1, кр. 1). Во-вторых, известно, что наличие полярных группировок в макромолекулах полимеров может решительным образом влиять на размеры латексных частиц [84], что обязательно сказывается на скорости коагуляции латексов [85]. Однако авторами [71] наблюдаемые эффекты в этом аспекте не обсуждаются.

В наших исследованиях гетерокоагуляции латексов сополимеров стирола с метакриловой кислотой (МАК) [75, 76] было обнаружено, что максимальное количество осевшего на наполнитель (мел) полимера находится в обратной зависимости от содержания карбоксильных групп в сополимере, причем наблюдавшаяся зависимость коррелирует с изменением размеров латексных частиц сополимеров, отличающихся содержанием МАК. С увеличением доли последней в сополимере радиусы латексных частиц уменьшаются. Частицы полимера, оседая на меле, экранируют его поверхность, препятствуя тем самым

коагуляции новых порций латекса. Естественно, что в случае более мелких частиц «насыщение» поверхности мела и связанное с этим прекращение коагуляции наступает при меньшем массовом соотношении модификатор : мел, что согласуется с экспериментальными данными.

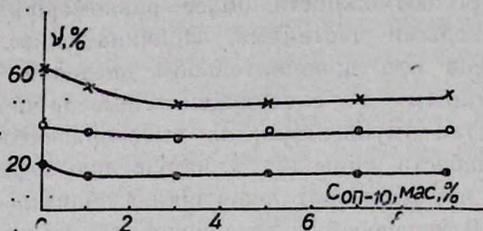


Рис. 1. Зависимость скорости коагуляции (v) латексов СКС—С (1), наирита Л—С (2), БН—ЗОК—2 (3) от содержания эмульгатора ОП-10.

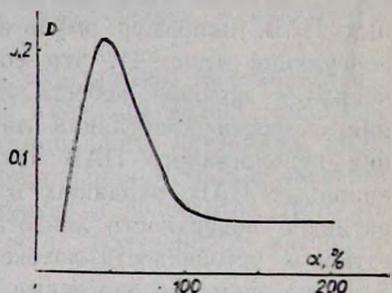


Рис. 2. Зависимость оптической плотности (D) бензольных экстрактов окрашенного полистирола от степени насыщенности (α) исходных латексов.

При использовании в качестве модификаторов латексов сополимеров метилметакрилата с МАК [79] имеет место кажущаяся несогласованность с вышеизложенным — с увеличением содержания МАК максимальная степень модификации увеличивается. Однако противоречие здесь только внешнее, введение в макромолекулу звеньев МАК в этом случае приводит к увеличению диаметров латексных частиц, т. е., как и в предыдущем случае, чем мельче частицы, тем меньшей степени модификации удается достичь.

В отмеченных выше работах [74—79] описано и обсуждается [75, 76] изменение дисперсного состава порошка мела при модификации его полимерными латексами. В случае высокоэластичного полихлоропрена наблюдается сильное укрупнение частиц наполнителя [74], поливинилацетат, имеющий относительно низкую температуру стеклования (28°), уже способствует некоторой дезагрегации мела, образуя на кривой распределения частиц по размерам широкую моду с максимумом, смещенным в сторону меньших размеров. Такие полимеры, как полистирол [75, 76] и ПММА [79] способствуют сильной дезагрегации частиц мела, при этом распределение по размерам неоднородно — полимодально. Что касается бимодальности в случае сополимеров стирола, то в работе [75] выдвигается гипотеза, объясняющая это явление. Тримодальность при модификации полимерами ПММА в рамках этой гипотезы не может быть объяснена и требует дополнительных исследований.

Агломерация или дезагрегация частиц мела при модификации их полимерными латексами может быть связана как с полярностью используемых полимеров, так и с физическим состоянием макромолекул модификатора. Последнее представляется более обоснованным, поскольку ПММА и ПВА полярны, но по-разному влияют на дисперсность

мела. В пользу этого говорят и результаты электронно-микроскопического исследования морфологии полимерных покрытий на меле [78, 79]. В первом случае латексные частицы соединены с поверхностью мела «точечными» контактами и практически не деформированы как и при модификации полистиролом [75], во-втором—полимерное покрытие имеет вид прерывистой пленки, латексные частицы сильно деформировались и коалесцировали, это говорит о хорошей смачиваемости мела полимером за счет большей сегментальной подвижности макромолекул ПАВ в сравнении с ПММА.

Модификацию наполнителя полимерными латексами, которая приводит к дезагрегации частиц минеральной компоненты, удобно сочетать с полимеризационным наполнением с локализацией мономера в зоне поверхности наполнителя [77]. При этом достигается равномерное распределение частиц минерального порошка в полимерной матрице, что не достижимо при механическом смешении компонент композита.

При нанесении полимерного модификатора на поверхность наполнителя из латекса первой стадией процесса является хемосорбция части поверхности-активного вещества на дисперсных частицах минерального порошка. Из этого следует, что если используемый эмульгатор не способен хемосорбироваться на наполнителе, то коагуляция латекса не будет наблюдаться, несмотря на наличие активных функциональных групп в макромолекулах. Способность же к хемосорбированию зависит от химической природы эмульгатора и наполнителя [3], а также от условий проведения реакции (например, от pH среды).

С целью проверки предположения о механизме коагуляции латексных модификаторов была осуществлена обработка наполнителей различной природы полимерными латексами, отличающимися характером эмульгатора (ионогенный или неионогенный), pH, а также содержащими метакриловую кислоту или без неё [76, 78]. Так, латексы полистирола и поливинилацетата, синтезированные в присутствии поливинилового спирта (неионогенный эмульгатор), не коагулируют на меле, окислах хрома, алюминия, метасиликате кальция, перлите и туфе независимо от того, содержат полимеры карбоксильные группы или нет. Если в качестве эмульгатора использовать олеат натрия или Е-30, то на таких наполнителях, как мел, окись цинка, метасиликат кальция, на которых возможна хемосорбция аммоноактивных ПАВ, коагуляция осуществляется и при наличии карбоксильных групп в полимере и в отсутствие их. Однако при проведении процесса в щелочной среде осаждения полимера не наблюдается, вероятно, из-за подавления обменной реакции между ПАВ и наполнителем. На окислах хрома, алюминия, перлите и туфе коагуляция не происходит в любом случае.

О десорбции эмульгатора с латексных частиц при контакте с твердой поверхностью и её определяющей роли в коллоидно-химическом взаимодействии полимерных латексов с минеральным порошком говорится и в одной из ранних работ по исследованию гетерокоагуляции полистирольного латекса на двуокиси титана [86]. Была ис-

следована зависимость количества адсорбированного полимера от степени адсорбционной насыщенности латексных частиц олеатом натрия. Наибольшая адсорбция наблюдалась при 30—40% насыщенности латекса эмульгатором. Увеличение содержания мыла в латексе способствует уменьшению адсорбции полимера на окиси титана, адсорбируется преимущественно олеат натрия, оставшийся в латексе эмульгатор достаточен для его стабилизации. В пользу этого говорит также и тот факт, что при использовании латексов со степенью насыщенности ~ 100% адсорбция полимера не зависит от неё и имеет минимальное значение (рис. 2). О величине адсорбции авторы судили по оптической плотности растворов окрашенного полистирола, полученных в результате экстракции с поверхности модифицированного наполнителя в аппарате Соклетта.

Наиболее существенный вывод, вытекающий из полученных в [86] результатов, заключается в том, что характер модификации поверхности двуокиси титана в результате адсорбционного взаимодействия с латексом зависит от содержания в латексе ПАВ, показана избирательная адсорбция полимерных частиц или олеата натрия в зависимости от концентрации последнего.

В ряде работ [69, 72] изучено влияние модифицирования частиц мела карбоксилсодержащими сополимерами винилхлорида с акриловой кислотой на перерабатываемость и физико-механические свойства получаемых на основе модифицированного наполнителя композиционных материалов. В отличие от работы [71] авторами работы [69] обсуждается взаимосвязь размеров латексных частиц и максимальной степени модификации наполнителя. С уменьшением среднего диаметра частиц наблюдается снижение прироста массы наполнителя (т. е. степени модификации). Параллельно с модификацией из латексов авторами этой работы осуществлена обработка мела растворами тех же сополимеров в тетрагидрофуране. Электронно-микроскопические снимки поверхности различными способами модифицированных наполнителей показали, что при модификации из латексов полимерное покрытие имеет «бородавчатую» структуру, в то время как при обработке мела раствором сополимера в тетрагидрофуране полимерное покрытие имеет вид гладкой сплошной пленки. Изменение содержания акриловой кислоты в обоих случаях не отражается на структуре полимерного покрытия. Исследование физико-механических свойств композиций на основе модифицированного мела показало, что они мало зависят от способа модификации. Это позволяет отдать предпочтение модификации из латекса как более технологичному и экологически целесообразному способу поверхностной обработки минерального дисперсного наполнителя.

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что в настоящее время опубликовано значительное число работ, посвященных методам модификации поверхности дисперсных минеральных наполнителей, а также по применению таких наполнителей при создании полимерных композиций. Одним из наиболее перспективных способов модификации является нанесение полимера на поверхность

минеральной компоненты из латексов. Однако этому варианту поверхностной обработки посвящено наименьшее число работ. До сих пор нет единого мнения о механизме взаимодействия латексная частица—наполнитель. В то же время простота осуществления и широкий спектр предоставляемых возможностей модификации наполнителей нанесением полимеров из латексов позволяет надеяться на скорое развитие исследований в этой области и применение модифицированных наполнителей на практике.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С. — Физическая химия наполненных полимеров. М., Химия, 1977.
2. Злобина В. А., Барутенко Р. И. — Модификация наполнителей для термопластов. Обзорная информация. М., НИИТЭХим, 1977, 31 с.
3. Толстая С. Н., Шабанова С. А. — Применение поверхностно-активных веществ в лакокрасочной промышленности. М., Химия, 1976, 176 с.
4. Ревяко М. М., Маркина А. Я. — Пласт. массы, 1972, № 3, с. 68.
5. Калынская Т. В., Иоффе Л. Н. — Лакокрасочные материалы и их применение, 1977, № 6, с. 21.
6. Федоров В. Н., Степин С. Н., Яковлев А. Д. — Лакокрасочные материалы и их применение, 1980, № 3, с. 2.
7. Киселева Р. Л., Куржикова Л. В., Куликова А. Е. — Пласт. массы, 1981, № 6, с. 42.
8. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. — Адсорбция полимеров. Киев, Наукова думка, 1972, 175 с.
9. Липатов Ю. С. — Коллоидная химия полимеров. Киев, Наукова думка, 1984, 344 с.
10. Пат. 3198647 (1965), США/Kress Bernard H. — РЖХ 1966, 20С388П.
11. Пат. 12^o692 (1984), ПНР/Gal, ski A., Kalinski R., Kryszewski M. — РЖХ, 1985, 192П.
12. Заявка 57-147530 (1982), Япония/Дзосака Йосидзи, Моридэ Такамицу, Ивада Йосидзи, Утсуми Вао. — РЖХ, 1983, 20С576П.
13. Пат. 1486 25 (1967), Фр./Nicolas Sautin — РЖХ 1968, 21С485П.
14. Заявка 159 842 (1975), ФРГ/Fincke H., Bohr H., Steiger S. — Auszüge aus den Auslegeschriften, 1975, № 2.
15. Крети Хофу. — Кобунси како, Polym Appl., 1983, v. 32, № 10, p. 48.
16. Кухарская Э. В., Скорик Ю. И. — Каучук и резина, 1966, № 10, с. 23.
17. Заявка 61-68973 (1986), Япония/Могоёси Сиро, Сайто Нахи, Адзую Тосио, Эбисуя Норичигу — РЖХ, 1987, 10С244П.
18. Пат. 115 567 (1969), Великобрит./Durrant G., Field R., Forwell E. — РЖХ, 1970, 10 433П.
19. Заявка 54-83333 (1979), Япония/Сибасаки Хиродзи, Эдакава Сэцудзи, Хасэгава Хисаси, Мацубара Норихико, Окамото Йосинага. — РЖХ, 1980, 10Т46П.
20. Заявка 54-23635 (1979), Япония/Хасэгава Хисаси, Сибасаки Хиродзи, Эдакава Сэцудзи, Цукити Рёго. — РЖХ, 1980, 7Т106П.
21. Заявка 54-45692 (1979), Япония/Кондо Аки, Онава Варо, Хасэгава Хисаси, Сибасаки Хиродзи, Эдакава Сэцудзи — РЖХ, 1980, 5Т61П.
22. Bissada Amir F., Anani Ali A. — Rubber Chem. and Technol., 1981, v. 57, № 1^o p. 1.
23. Заявка 53-2557 (1978), Япония/Фурусавэ Йонемаса, Цукисака Рёго, Накасима Ясиро — РЖХ, 1979, 1Т745П.
24. Подушкин В. А., Бондарев А. И., Лапин В. В., Цетлин Б. Л. — Колл. ж., 1976, № 3, с. 496.
25. Авт. свид. 528944 (1977), СССР/Охрименко И. С., Столярова В. А., Егорова Н. А., Полонская Л. Г., Маковская Т. А. — РЖХ, 1978, 4Т68П.

26. *Маховская Т. А., Столярова В. А., Охрименко Н. С.* — Лакокрасочные материалы и их применение, 1979, № 2, с. 20.
27. *Franck A.* — *Makromolek. Chem.*, 1966, v. 96, p. 254.
28. Заявка 0132132 (1985), ЕПВ/*Wagner M. P., Tultz J. P., Krivat T. G.* — *Auszüge aus den E. P.*, 1935, № 4.
29. Пат. 1156652 (1969), Великобрит./*Anzelle Derek Arnold* — РЖХ, 1970, 9С488П.
30. Заявка 56-26251 (1981), Япония/*Сасаки Цунетака, Камбари Микото, Ямада Хироси* — Токкё кохо, 1981, № 3—657.
31. Заявка 56-17377 (1981), Япония/*Хоси Хиросу, Фуруя Син, Суригива Кодзи, Идзуми Хиросу* — Токкё кохо, 1981, № 3—435.
32. Заявка 53-35978 (1978), Япония/*Сахара Масао, Ониси Окиёси, Сайто Дзиро, Мори Ясуси* — Токкё кохо, 1978, № 2—900.
33. Заявка 0172693 (1986), ЕПВ/*Den Hartog H. C., Walus A. N.* — *Auszüge aus den E. P.*, 1986, № 9.
34. Пат. 3185989 (1963), США/*Jordan Merrill E.* — РЖХ, 1965, 3С264П.
35. Авт. свид. 37302 (1985), НРБ/*Ангелов М., Василева С., Минолова Б., Атанасов К.* — РЖХ, 1987, 3У242П.
36. Пат. 2110775 (1972), Фр./*Flaud P., Schuartsman S., Ouemada D., Turdi M.* — РЖХ, 1973, 17С445П.
37. Пат. 4124562 (1978), США/*Yui Hiroshi, Hayama Kazuhide* — РЖХ, 1979, 17Г104П.
38. *Kiji J., Konishi H., Taninaka T., Okano T., Yamashita S.* — *Angew. makromol. chem.*, 1983, v. 111, p. 53.
39. Пат. 3953230 (1976), США/*Norman G. Gaylord* — *Official Gazette*, 1976, v. 96, № 2.
40. Пат. 4071494 (1973), США/*Norman G. Gaylord* — *Official Gazette*, 1973, v. 966, № 5.
41. Пат. 4313761 (1982), США/*Norman G. Gaylord* — *Official Gazette*, 1982, v. 1016, № 1.
42. Заявка 1603300 (1981), Великобрит./*Rattee J. D., Gones J. I.* — *Abridgments*, 1981, № 4834.
43. Пат. 3271356 (1966), США/*Roderburg G., Steenkenb* — РЖХ, 1968, 3С38 П.
44. Авт. свид. 31715 (1982), НРБ/*Аврамова В., Николова З., Иванова Д., Гочева В.* — РЖХ, 1983, 21Т86 П.
45. Авт. свид. 33212 (1983), НРБ/*Комитов П., Сярови А., Петков Л.* — РЖХ, 1984, 8Т1175 П.
46. Авт. свид. 33210 (1983), НРБ/*Комитов П., Симеонов И., Петков Л., Вълчанова К., Михайлов Д., Серафимов Б.* — РЖХ, 1984, 8Т1037 П.
47. Пат. 1046355 (1966), Великобрит./*Johnson James Allen* — РЖХ, 1967, 16С65 П.
48. Авт. свид. 475638 (1975), СССР/*Шутер Л. М., Берлин А. А., Берлинская Р. М., Спорягин Э. А., Сиростан Т. П., Шевченко И. И., Борзенко В. И.* — РЖХ, 1976, 15Т51 П.
49. Пат. 44 8445 (1984), США/*Jakubowski J., Pelletier R.* — РЖХ, 1985, 6У212П.
50. Пат. 3228902 (1966), США/*Talalay A., Willson E.* — РЖХ, 1967, 14С589П.
51. Пат. 26675 (1963), Япония/*Оно Кэйдзо, Аримуря Хиросу* — РЖХ, 1967, 6С668 П.
52. Пат. 4145026 (1978), США/*Ranek P., Waditsch P., Ritter W., Tacke P.* — *Official Gazette*, 1979, v. 980, № 1.
53. Авт. свид. 38402 (1985), НРБ/*Ангелов Н., Василева С., Минолова В., Атанасов М.* — РЖХ, 1986, 13У271 П.
54. Синтетический каучук/под ред. Уитби Г. С., пер. с англ., Л., 1957.
55. *Крылова И. А., Зубов П. И., Поспелова К. А., Коврижко Л. Ф., Гостев М. М.* — Усиление каучука на стадии латекса, М., Наука, 1966, с. 103.
56. *Филинов Г. П., Титов А. П., Корбанова З. И., Маткина Э. И., Котов В. В., Сухомлинов В. Б., Шестакова О. Г., Бобровский Л. К.* — Каучук и резина, 1965, № 3, с. 6.
57. *Кантор Ф. С., Гусева В. И.* — Каучук и резина, 1967, № 7, с. 8.
58. Усиление эластомеров/под ред. Крауса Дж., пер. с англ. М., 1968.

59. Производство, свойства и применение саже- и сажемаслонаполненных каучуков эмульсионной и растворной полимеризации. Обзорная информация. ЦНИИТЭНефтехим, М., 1973.
60. Пат. 51-43851 (1976), Япония/Танака Мицуру, Маруяма Акио, Ито Хидео.—РЖХ, 1978, 9Т579 П.
61. Пат. 3272768 (1966), США/Jelfa David George.—РЖХ, 1968, 4С63 П.
62. Заявка 2179665.(1987), Великобрит./Sutherland J. D., Gauslad K.—РЖХ, 1987, 22У238П.
63. Пат. 35775 (1972), Япония/Уэда Кадзуо.—РЖХ, 1973, 12С343 П.
64. Авт. свид. 475386 (1975), СССР/Шутер Л. М., Берлин А. А., Спорягин Э. А., Сироштан Т. П., Шевченко И. И., Борзенко В. И.—РЖХ, 1976, 14Т57 П.
65. Пат. 48-35343 (1973), Япония/Такамацу Хидеаки, Мурасима Току—РЖХ, 1974, 14С518 П.
66. Авт. свид. 761499 (1980), СССР/Злобина В. А., Кербер М. Л., Гилимьянов Ф. Г., Балькина М. В., Лось Л. Б., Сонин Б. А.—Бюлл. изобр., 1980, № 33.
67. Ермаков Л. Н., Лазарев С. Я., Скворцова Т. А., Коновалова И. Н.—ЖПХ, 1981, т. 54, № 10, с. 2354.
68. Авт. свид. 914885 (1982), СССР/Овчинников А. А., Езриелев А. И., Марченко В. С., Уткина Л. В., Дудин В. П., Хлыбов В. И., Быстров В. И.—Бюлл. изобр., 1982, № 11.
69. Заводчикова Н. Н., Попов В. А., Кубовская Н. И., Яновский Д. Н., Батуева Л. И., Юсипова Х. А., Гусев В. В., Борт Д. Н., Зубов В. П., Кабанов В. А.—Пласт. массы, 1985, № 1, с. 50.
70. Пат. 24075 (1986), ГДР/Kruger E., Muller U., Pottersdorf S., Thimter A.—РЖХ, 1987, 12У2 7П.
71. Воскресенская Н. И., Кострыкина Г. И., Захаров Н. Д., Соснина И. А.—Каучук и резина, 1986, № 5, с. 20.
72. Авт. свид. 1281576 (1987), СССР/Заводчикова Н. Н., Попов В. А., Кубовская Н. И., Яновский Д. Н., Батуева Л. И., Юсипова Х. А., Гусев В. В., Борт Д. Н., Зубов В. П., Кабанов В. А.—РЖХ, 1987, 22У236П.
73. Айрапетян С. М., Айвазян Г. Б., Акопян Л. А., Мацоян С. Г.—Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 12, с. 757.
74. Айвазян Г. Б., Айрапетян С. М., Боинякова А. И., Акопян Л. А., Мацоян С. Г.—Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 5, с. 237.
75. Айвазян Г. Б., Айрапетян С. М., Исабекян С. Е., Акопян Л. А.—ДАН АрмССР, 1987, т. 85, с. 212.
76. Айрапетян С. М., Айвазян Г. Б., Исабекян С. Е., Акопян Л. А., Мацоян С. Г.—Арм. хим. ж. 1988, т. 41, № 11, с. 693.
77. Айвазян Г. Б., Айрапетян С. М., Бадалян А. К., Акопян Л. А., Мацоян С. Г.—Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 8, с. 508.
78. Айрапетян С. М., Покришкин Г. В., Бадалян А. К., Исабекян С. Е., Израелян В. Р., Акопян Л. А.—Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 6, с. 392.
79. Даниелян А. В., Айрапетян С. М., Исабекян С. Е., Израелян В. Р., Акопян Л. А., Мацоян С. Г.—Пласт. массы, 1989, № 6, с. 60.
80. Нобль Дж. Р.—Латекс в технике. Л., ГХИ, 1962, 896 с.
81. Нейман Р. Э.—Коагуляция синтетических латексов. Воронеж, Воронежский ун-т, 1967, 187 с.
82. Шатилов В. П., Овчинников С. Г.—Каучук и резина, 1962, № 7, с. 35.
83. Baglioni P., Cosclaro R.—J. Phys. Chem., 1987, v. 91, p. 4020.
84. Елизеева В. И.—Полимерные дисперсии, М., Химия, 1980, 294 с.
85. Зовтаг Г., Штрэнге К.—Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. Л., Химия, 1973, 152 с.
86. Шабанова Н. А., Александрова Е. М.—Колл. ж., 1966, т. 28, № 1, с. 139.