

УДК 678.046.3+678.13+678.744

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. Б. Айвазян, С. М. Айрапетян, С. Е. Исабекян, Л. А. Акопян

Исследование свойств мела, модифицированного латексами сополимеров стирола с метакриловой кислотой

(Представлено академиком АН Армянской ССР С. Г. Мацюяном 29/VII 1987)

Мел, широко используемый в производстве полимерных композиционных материалов, имеет ряд существенных недостатков—агломерируемость при хранении и переработке, связанная с его способностью поглощать влагу, а также зачастую несовместимость поверхности минерального наполнителя с полимерной матрицей (1). Указанные недостатки приводят к ухудшению физико-механических свойств композитов. Бороться с ними можно путем гидрофобизации поверхности мела различными методами (2), среди которых технологически выгодным и экологически целесообразным, по всей вероятности, является способ модификации мела из латексов карбоксилсодержащих полимеров, разработанный в последние годы (3,4). В литературе пока мало сведений о закономерностях процесса такой модификации и особенно о свойствах полученных продуктов.

Целью настоящей работы является исследование физико-химических свойств мела, модифицированного сополимерами стирола с метакриловой кислотой (МАК) из их латексов.

При добавлении латекса модифицирующего полимера к интенсивно перемешиваемой водной суспензии мела происходит хемосорбция анионоактивного эмульгатора на поверхности карбоната кальция. В результате полимерный латекс теряет устойчивость, коагулирует, осаждаясь на поверхности дисперсного наполнителя. При сопоставлении значений максимальной степени модификации (γ_{\max} , таблица), определенной экспериментально, и степени модификации, рассчитанной в предположении наиболее плотной упаковки латексных частиц на поверхности мела в один слой ($\gamma_{\text{расч}}$), видно, что реально полимера осаждается значительно больше, чем в один слой. Несмотря на это, модифицированный мел с достаточно высокой скоростью растворяется в соляной кислоте, что указывает на наличие открытых, немодифицированных участков карбоната кальция. Электронно-микроскопические исследования морфологии полимерного покрытия полностью подтверждают справедливость предположения о хаотическом распределении частиц модификатора на поверхности мела. На рис. 1,а видны как открытые, так и хаотически, неравным числом слоев латексных частиц покрытые участки мела. На рис. 1,б кроме частицы модифицированного мела видны также отдельные агломерации латексных частиц. На-

личие таких агломераций подтверждает, что первой стадией при модификации мела полимерными латексами является хемосорбция эмульгатора, после чего освобожденные от защитного слоя поверхностно-активного вещества частицы полимера способны как коагулировать на меле, так и агломерироваться между собой и лишь затем осаждаются на поверхность наполнителя, что и приводит к неоднородности покрытия.



Рис .1. Электронно-микроскопические снимки мела, модифицированного латексом сополимера стирола с МАК: а и в—увеличение $\times 15000$; б—увеличение $\times 45000$, реплика

Для наполнителей большое значение имеет их дисперсность, оказывающая сильное влияние на физико-механические свойства композита. В ходе экспериментов по модификации мела латексами сополимеров стирола с МАК было обнаружено интересное явление—частицы модифицированного мела существенно меньше, чем исходного. При суспендировании мела в воде происходит дезагрегация его частиц. (На этой его способности основан мокрый способ производства порошкового мела (5).) В пользу дезагрегации говорит уменьшение измеренных седиментационным методом наиболее вероятных радиусов частиц мела от 14 до 3,5 мкм при разбавлении его суспензии от 1,0 до 0,2 масс. %. Из-за взаимного столкновения частиц мела происходит и обратный процесс—их агрегация. Т. е. в водной суспензии мела имеют место два противоположных явления—деагрегация и агрегация частиц, находящиеся в динамическом равновесии. Суспендированный в воде мел, таким образом, может существовать как в виде отдельных мелких частиц, так и в виде флокул и, частично, слипшихся агрегатов. Следовательно, суспензию мела с большой долей вероятности можно представить в виде «облаков», центрами которых будут слипшиеся агрегаты частиц, окруженные флокулами, а на периферии—отдельные частички мела. При добавлении латекса к суспензии мела модификация осуществляется с периферии «облака», обработке подвергаются мелкие частички наполнителя. Модифицированные полимером, они теряют способность к агрегированию (6), т. е. происходит стабилизация частиц мела при меньших значениях радиусов, чем измеряемые при седиментационном анализе до модификации. Экспериментально доказано, что частично модифицированный мел имеет бимодальное распределение по размерам частиц. Причем с увеличением степени модификации доля мелкой фракции возрастает. Одновременно наблюдается постепенное уменьшение радиусов частиц

(рис. 2), что согласуется с предположением о протекании модификации с периферии «облаков» мела в суспензии. Если вышеизложенное верно, то в суспензии наполнителя должна наблюдаться сильная неоднородность по степени модификации—мелкие частицы обогащены по-

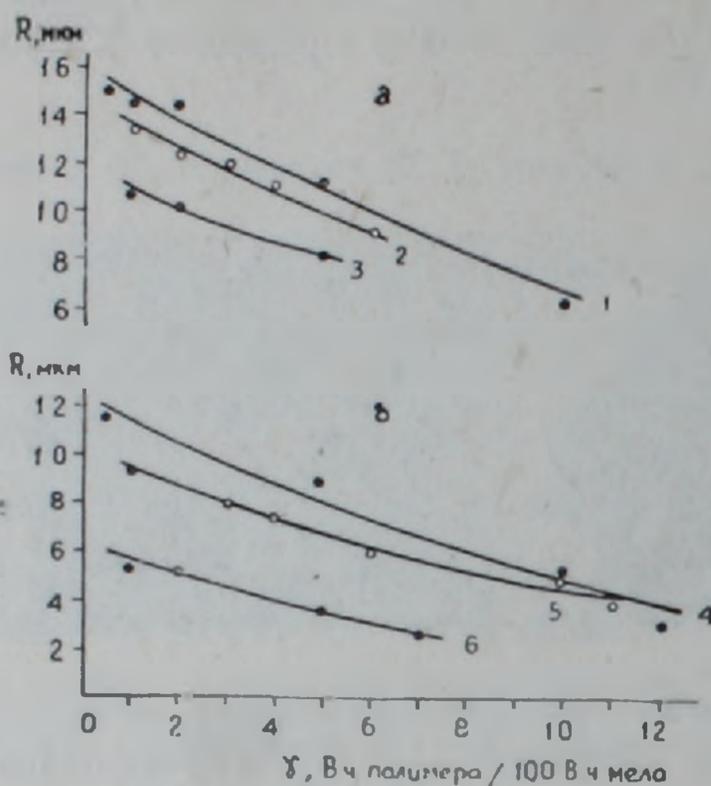


Рис. 2. Изменение размеров частиц мела в зависимости от степени модификации γ : а—фракция крупных частиц; б—фракция мелких частиц. Содержание МАК в сополимере: 1 и 4—0,5; 2 и 5—1,0; 3 и 6—5,0 масс. %

лимером, а крупные—обеднены. Путем многократной седиментационной сепарации показано, что при $\gamma=5$ (модификация осуществлена сополимером стирола с 1 масс. % МАК), фракция крупных частиц содержит около 3 в. ч. полимера, а мелких—более 6 в. ч. На рис. 1, в показана частица наполнителя, степень модификации которой существенно ниже, чем расчетная, хотя все частицы, изображенные на рис. 1, одного и того же образца наполнителя. Такие частицы (типа 1, в) в процессе седиментационного анализа водной суспензии способны агломерироваться между собой, создавая фракцию крупных частиц.

Другим прямым доказательством взаимосвязи бимодальности распределения по размерам с неоднородностью модификации мела можно считать появление пика фракции крупных частиц на кривой распределения после добавления чистого мела к суспензии предельно модифицированного наполнителя, имеющей унимодальное распределение по размерам частиц.

Рис. 2 иллюстрирует характер изменения размеров частиц модифицированного мела в зависимости от степени модификации и содержания карбоксильных групп в сополимере-модификаторе. За сравнительную эффективность модификатора логично принимать уменьшение размеров частиц мела при одинаковой степени модификации γ . Как видно из рисунка, сравнительная эффективность возрастает с увеличением содержания МАК в сополимере, что связано с изменением размеров латексных частиц при варьировании концентрации кислоты в системе эмульсионной полимеризации. Чем выше содержание МАК,

тем меньше размеры частиц сополимера в полученных латексах (таблица) и соответственно больше число таких частиц. Это означает, что при той же степени модификации эффективнее и в большем количестве мел будет экранирован в случае более мелких латексных частиц, что и наблюдалось при изучении фракционного состава модифициро-

Влияние содержания МАК в сополимерах и температуры процесса на предельную степень модификации мела

Содержание МАК в сополимере, масс. %	Радиус латексных частиц, А	Температура модификации, °С	$\gamma_{расч}$ при 20°С, в. ч. полимера / 100 в. ч. мела	γ_{max} , в. ч. полимера / 100 в. ч. мела
0.5	2220	20	5.95	12
		40	—	13
		60	—	15
		80	—	19
2.0	1850	20	—	10
		40	—	11
		60	—	13
		80	—	18
5.0	1690	20	4.45	7
		40	—	8
		60	—	10
		80	—	14
10.0	800	20	1.95	5
		40	—	5
		60	—	6
		80	—	9

ванного мела. Отсюда вытекает, что в случае более высокого содержания карбоксильных групп в сополимере предельная модификация мела достигается при меньшем массовом соотношении полимер/наполнитель.

Максимальная степень модификации является характеристикой процесса взаимодействия латекс—мел и зависит от соотношения размеров частиц полимера и наполнителя. Так, при разбавлении исходной суспензии мела наблюдается повышение предельной степени модификации, что связано с уменьшением размеров агломераций мела в суспензии. При уменьшении размеров агломераций существенно увеличивается граница раздела мел—вода, т. е. та поверхность, которая хемосорбирует эмульгатор, что и является причиной коагуляции латексов. Аналогичное изменение степени модификации происходит и при повышении температуры процесса. В исследованных пределах изменения (см. таблицу) температура сама по себе не влияет на устойчивость указанных латексов, поскольку синтез их осуществляется при температуре 90°С. По всей вероятности, при повышении температуры происходит дополнительное диспергирование мела в водной суспензии, что приводит к изменениям, аналогичным наблюдаемым при разбавлении исходной суспензии наполнителя. Необходимо отметить, что

наблюдаемое увеличение предельной степени модификации нельзя объяснить повышением растворимости карбоната кальция в воде при нагреве, поскольку она—величина малая и слабо зависящая от температуры (7). Кроме того, фугаты меловых суспензий не вызывают коагуляцию указанных латексов.

Как было отмечено выше, гидрофильность мела является причиной его агломерируемости, что в свою очередь приводит к ухудшению физико-механических свойств наполненных полимерных композиций. Экранирование поверхности мела полимерным модификатором снижает гидрофильность наполнителя, что способствует устранению указанного недостатка. Результаты измерений смачивания ($\cos \theta$) согласно методике (8) представлены в виде графиков на рис. 3. Как видно

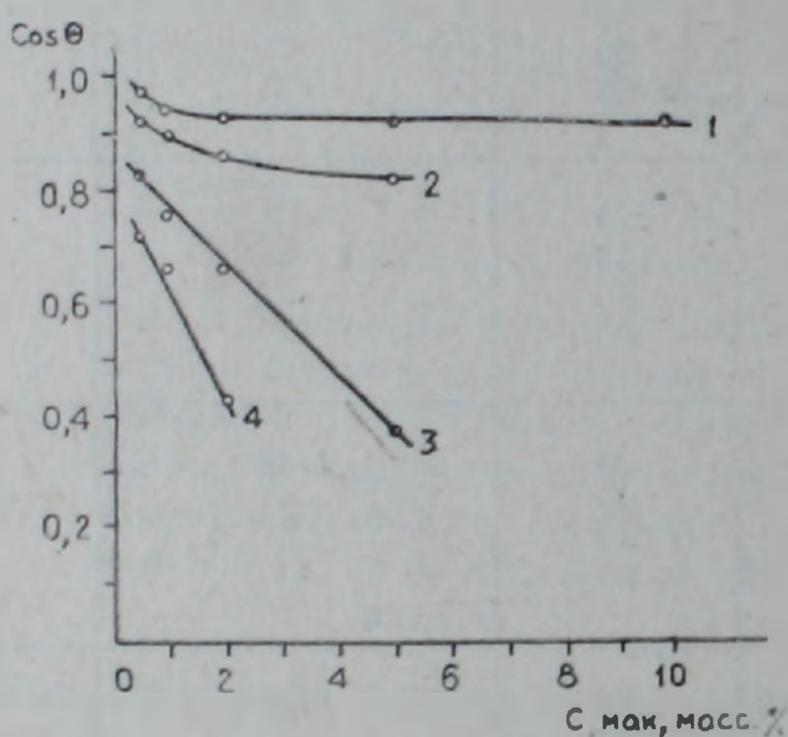


Рис. 3. Зависимость смачивания модифицированного мела водой от содержания карбоксильных групп в модификаторе при степени модификации $\left(\frac{\text{в. ч. полимера}}{100 \text{ в. ч. мела}} \right)$:
1—2,0; 2—5,0; 3—7,0; 4—10,0

из рисунка, гидрофобность с увеличением содержания карбоксильных групп в модификаторе растет ($\cos \theta$ падает), причем при более высоких степенях модификации разница в гидрофобизирующей способности проявляется резче. Полученные результаты связаны с уменьшением радиусов латексных частиц при повышении содержания МАК в сополимерах.

Из вышеизложенного следует, что определяющим фактором в процессах модификации мела латексами сополимеров стирола с МАК являются размеры латексных частиц, которые зависят от содержания кислоты в сополимере. Таким образом, свойства модифицированного карбоксилатными полистирольными латексами мела—дисперсный состав и гидрофобность—можно целенаправленно регулировать, варьируя содержанием МАК в сополимере-модификаторе.

Մերակրիլաքրիլի հետ ստիրոլի սոպոլիմերների լատեֆսներով ձևափոխված կավճի հատկությունների ուսումնասիրությունը

Կավճը պոլիմերների ամենատարածված և լայնորեն օգտագործվող լցոններից է: Այնուհանդերձ լավացման կարիք ունեն նրա երկու հատկությունները՝ մանրահատիկության պահպանման և պոլիմերների հետ համատեղելիության: Փորձ է արված այդ իրականացնել կավճը կարբօքսիլատային պոլիստիրոլի լատեքսներով մշակելով:

Յույց է տրված, որ նշված լատեքսների նստեցումը կավճի մակերեսին տեղի ունի անհավասարաչափ: Չնայած դրան, նման մշակումը բերում է մանրահատիկության խորացման և պահպանման: Մասնակիորեն ձևափոխված կավճը ի տարբերություն չմշակվածի ունենում է ըստ մասնիկների չափի երկմոդալային բաշխում: Ձևափոխման աստիճանին համընթաց նկատվում է ինչպես մասնիկների չափերի նվազեցում, այնպես էլ մանր մասնիկների բաժնի մեծացում: Ըստ այս պարամետրերի մշակման արդյունավետությունը, ինչպես նաև ձևափոխման մեծագույն աստիճանը սլայմանավորված են պոլիստիրոլային լատեքսում մետակրիլաթթվի պարունակությամբ, որն իր հերթին պայմանավորում է լատեքսային մասնիկների չափերը: Ուսումնասիրված է նաև ջերմաստիճանի ազդեցությունը ձևափոխման աստիճանի և վերջինիս ազդեցությունը կավճի թրջելիության վրա:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- ¹ Наполнители для полимерных композиционных материалов. Под ред. Г. С. Каца и Д. В. Милевски. Пер. с англ. под ред. П. Г. Бабаевского, Химия, М., 1981.
- ² В. А. Злобина, Р. И. Барутенок, Модификация наполнителей для термопластов. Обзорная информация, НИИТЭХим, М., 1977. * Н. И. Заводчикова, В. А. Попов, Н. И. Кубовская и др., Пластич. массы, № 1, 1985.
- ⁴ Г. Б. Айвазян, С. М. Айрапетян, А. И. Бошнякова и др., Арм. хим. журнал, т. 40, № 5 (1987).
- ⁵ К. Ф. Паус, И. С. Евтушенко, Химия и технология мела, Стройиздат, М., 1977.
- ⁶ А. А. Баран, Полимерсодержащие дисперсные системы, Наукова думка, Киев, 1986.
- ⁷ Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов, Чистые химические реактивы, Госхимиздат, М., 1955.
- ⁸ Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. Под ред. Ю. Г. Фролова и А. С. Гродского, Химия, М., 1986.