

ЛИТЕРАТУРА

1. Segal, M. Cannabinoids and Analgesia. In *Cannabinoids as Therapeutic Agents*; Mechoulam, R., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 1986; P. 105-120.
2. Pertwee, R.G. Pharmacology of Cannabinoid CB1 and CB2 Receptors. *Pharmacol. Ther.* 1997, 74, P. 129-180.
3. Pertwee, R.G. The Central Neuropharmacology of Psychotropic Cannabinoids. *Pharmacol. Ther.* 1988, 36, P. 189-261.
4. Hollister, L.E. Health Aspects of Cannabis. *Pharmacol. Rev.* 1986, 38, P. 1-20.
5. Dewey, W.L. Cannabinoid Pharmacology. *Pharmacol. Rev.* 1986, 38, P. 151-178.
6. Razdan, R.K.; Howes, J.F. Drug Related to Tetrahydrocannabinol. *Med. Res. Rev.* 1983, 3, P. 119-146.
7. Makriyannis, A.; Rapaka, R.S. The Molecular Basis of Cannabinoid Activity. *Life Sci.* 1990, 47, P. 2173-2184.

УДК 6.785.067

М. М. Ревяко, профессор;
В. Я. Полуянович, доцент;
А. Я. Маркина, доцент;
Н. Д. Горшарик, научн. сотр.

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
МОДИФИКАТОРОВ С МИНЕРАЛЬНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ
ПОЛИОЛЕФИНОВ**

The investigation of interaction between modifiers and mineral fillers were carried out.

Процесс взаимодействия полимеров с минеральными наполнителями зависит от наличия в первых функциональных групп и активных центров на поверхности вторых.

Минеральные наполнители (мел, кизельгур, тальк и др.) являются типичными поликристаллическими системами. В кристаллических телах обнаруживаются более тонкие дефекты, связанные с нарушениями в отдельных узлах кристаллической решетки, а также грубые дефекты, которые обусловлены смещением отдельных слоев и участков решетки.

Свойства минеральных наполнителей характеризуются наличием специфических дефектов (в особенности микро- и макротрещин). Появление дефектов связано с процессами образования, кристаллизации и измельчения при добыче и получении минеральных наполнителей.

Большинство минеральных наполнителей имеют на поверхности гидроксильные группы, свободные или связанные между собой водородными связями.

При рассмотрении системы наполнитель – полимерный модификатор необходимо учитывать физико-химическую природу обоих материалов, а также способность к взаимодействию характерных функциональных групп.

Гидроксильные группы наполнителей способны образовывать с функциональными группами модификаторов водородные связи.

Мерой взаимодействия поверхности минеральных наполнителей с полимерами является адсорбция молекул. Величина адсорбции некоторых полярных групп различными наполнителями приведена в табл. 1.

Последняя графа табл.1 характеризует общую активность поверхности минеральных наполнителей, которая была вычислена из предположения, что площадь, занимаемая полярной группой, равна 20 А.

Как известно, физическая адсорбция максимальна в щелях и углублениях и минимальна на выступающих углах и ребрах кристаллов, а хемосорбция – наоборот [1]. С увеличением дефектов кристаллической решетки наполнителя возрастает хемосорбционная и каталитическая активность поверхности.

Таблица 1
Адсорбция полярных групп минеральными наполнителями

Наполнитель	Величина адсорбции $\times 10^3$, моль на 1 г наполнителя						Общая активная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
	мыла	-NH ₂	=NH	-COOH	-OH	общая	
Тальк	11,4	8,9	10,9	1,1	1,5	37,8	4,55
Каолин	5,5	8,7	3,0	11,0	11,5	39,2	22,7

Нами изучалась адсорбция водорастворимых полимеров полиакриламида (ПАА), полиакрилонитрила гидролизованного с основными (ПАНГ_ш) и кислотными (ПАНГ_{с.н.}) свойствами, на поверхности кизельгура и мела. Величины адсорбции минеральными наполнителями полученных нами водорастворимых модификаторов ПАНГ_ш и ПАНГ_{с.н.}, а также ПАА приведены в табл. 2.

Таблица 2
Адсорбционная способность минеральных наполнителей

Концентрация, %	Адсорбция, мг/г		
	ПАНГ _ш	ПАНГ _{с.н.}	ПАА
		мел	
1,0	-	2,2	6,1
1,5	-	3,1	9,4
2,0	-	4,3	13,2
3,5	-	16,5	23,1
5,0	-	27,8	31,3
		кизельгур	
1,0	2,6	-	3,1
1,5	3,8	-	4,4
2,0	5,2	-	6,1
3,5	10,1	-	11,5
5,0	27,2	-	20,1

Адсорбционное равновесие устанавливается за 2 суток для мела, за 3 суток для кизельгура, т.е. зависит от природы наполнителя.

В дальнейших опытах изучалась адсорбция полиакрилонитрила, содержащего аминогруппы, октадециламина (ОДА) и полиэтиленimina (ПЭИ) на поверхности талька. Результаты опытов представлены на рис. 1.

Как видно из рис. 1, изотермы сорбции ПАН и ПЭИ на поверхности талька имеют крутой подъем и быстро достигают насыщения. По своей адсорбционной способности полиакрилонитрил приближается к октадециламину и полиэтиленiminiну. Модификаторы, содержащие в своем составе аминогруппы, характеризуются способностью к сорбции и на поверхности стекловолокна [2].

Опыты по десорбции полимеров осуществлялись путем обработки модифицированных наполнителей растворителями. Установлено, что адсорбция полимерных модификаторов носит физический характер. Это подтверждается ИК-спектрами минеральных наполнителей после отмывки адсорбированных модификаторов. Сравнение ИК-спектров исходных наполнителей и ИК-спектров наполнителей, с поверхности которых была осуществлена десорбция, показывает отсутствие модификаторов, химически связанных с поверхностью наполнителей.

С целью определения влияния адсорбированных молекул полимеров на физико-химическую природу и энергетику минеральных наполнителей были проведены опыты по изучению гидрофильных свойств наполнителей до и после обработки полимерными модификаторами.

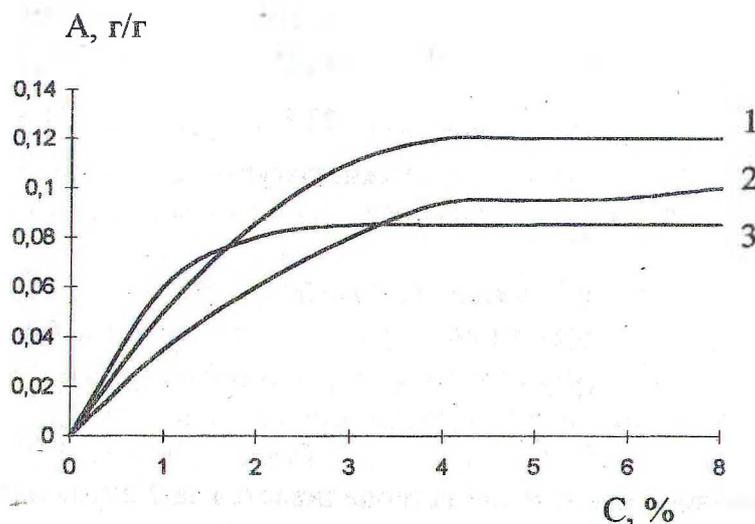


Рис. 1. Зависимость адсорбции модификаторов от концентрации равновесного раствора на поверхности талька: 1 – ПЭИ; 2– ОДА; 3– ПАН

До последнего времени зависимость адсорбции и структуры адсорбционного слоя от природы полимера, длины и гибкости его молекул и наличия функциональных групп изучена недостаточно. Известно, что в растворах из хороших растворителей макромолекулы адсорбируются в виде развернутых цепей и более плотно облегают поверхность частиц. В растворах из плохих растворителей макромолекулы адсорбируются в виде клубков и пачек [3].

Важное значение приобретает степень заполнения поверхности наполнителя полимером. Гидрофильная поверхность минеральных наполнителей по мере адсорбции молекул полимера становится все более «полимерофильной». При этом необходимо, чтобы углеводородные цепи модификаторов были достаточно большими и содержали полярные функциональные группы.

Степень эффективности действия модификаторов на поверхности минеральных наполнителей оценивалась нами по величине теплот смачивания водой. Результаты опытов по определению тепловых эффектов смачивания приведены на рис. 2.

Как видно из рис. 2, минеральные наполнители до обработки модификаторами имели теплоту смачивания, равную для талька 0,561, кизельгура – 0,247, мела – 0,410 и аэросила – 8,63 кал/г. После модификации величины теплот смачивания минеральных наполнителей водой стали значительно ниже, так как поверхность стала менее гидрофильной за счет адсорбции молекул полимеров.

Для оценки степени покрытия поверхности минеральных наполнителей до и после обработки полимерными модификаторами в качестве адсорбтива был выбран четыреххлористый углерод. Адсорбцию молекул CCl_4 осуществляли в вакуумной установке в широком диапазоне относительных давлений паров CCl_4 .

Изотермы адсорбции молекул CCl_4 для образцов исходных минеральных наполнителей и модифицированных наполнителей приведены на рис. 3–4.

Полученные расчетные данные по величинам удельной поверхности исследованных образцов наполнителей и теплотам смачивания сведены в табл. 3.

Анализ хода кривых рис. 3–5 и данных табл. 3 позволяет сделать вывод, что полиакрилонитрил с основными и кислотными свойствами обладает заметным модифицирующим действием по отношению к поверхности минеральных наполнителей.

При обработке поверхности талька полиакрилонитрил по модифицирующей способности приближается к полимерному модификатору. Удельная поверхность талька, доступная для адсорбции молекул четыреххлористого углерода, составила $8 \text{ м}^2/\text{г}$, а теплота смачивания – $2,34 \text{ Дж/г}$.

Удельная поверхность и теплоты смачивания минеральных наполнителей

Наименование наполнителей	Количество адсорбированного модификатора, мг/г	Удельная поверхность, м ² /г	Теплота смачивания, Дж/г
Тальк	-	8,0	2,34
Тальк + полиакрилонитрил	10,0	5,0	0,697
Кизельгур	-	10,2	1,07
Кизельгур + ПАН	20,0	2,8	0,293
Мел	-	33,0	1,68
Мел + сополимер акрилонитрила с акриловой кислотой	15,0	6,1	1,54

За счет адсорбции и покрытия частиц активных центров поверхности талька полиакрилонитрилом удельная поверхность, доступная для молекул CCl_4 , снизилась до 5,0 м²/г, а теплота смачивания — до 0,697 Дж/г.

Аналогичное явление наблюдается и при адсорбции полиэтиленimina. В этом случае удельная поверхность модифицированного талька составила 6,0 м²/г, а теплота смачивания — 1,00 Дж/г.

При модификации поверхности кизельгура ПАН, содержащим основные группы, удельная поверхность по отношению к CCl_4 снизилась с 10,2 до 2,8 м²/г, а теплота смачивания водой уменьшилась с 1,07 до 0,293 Дж/г.

Обработка поверхности мела сополимером акрилонитрила с акриловой кислотой дала снижение удельной поверхности с 33,0 до 6,1 м²/г, а теплота смачивания — с 1,68 до 1,54 Дж/г.

Таким образом, модификация наполнителей приводит к существенному изменению физико-химической природы поверхности. Наряду с этим, опытами было установлено, что вводимые вместе с наполнителем модифицирующие добавки оказывают влияние и на свойства полиэтилена.

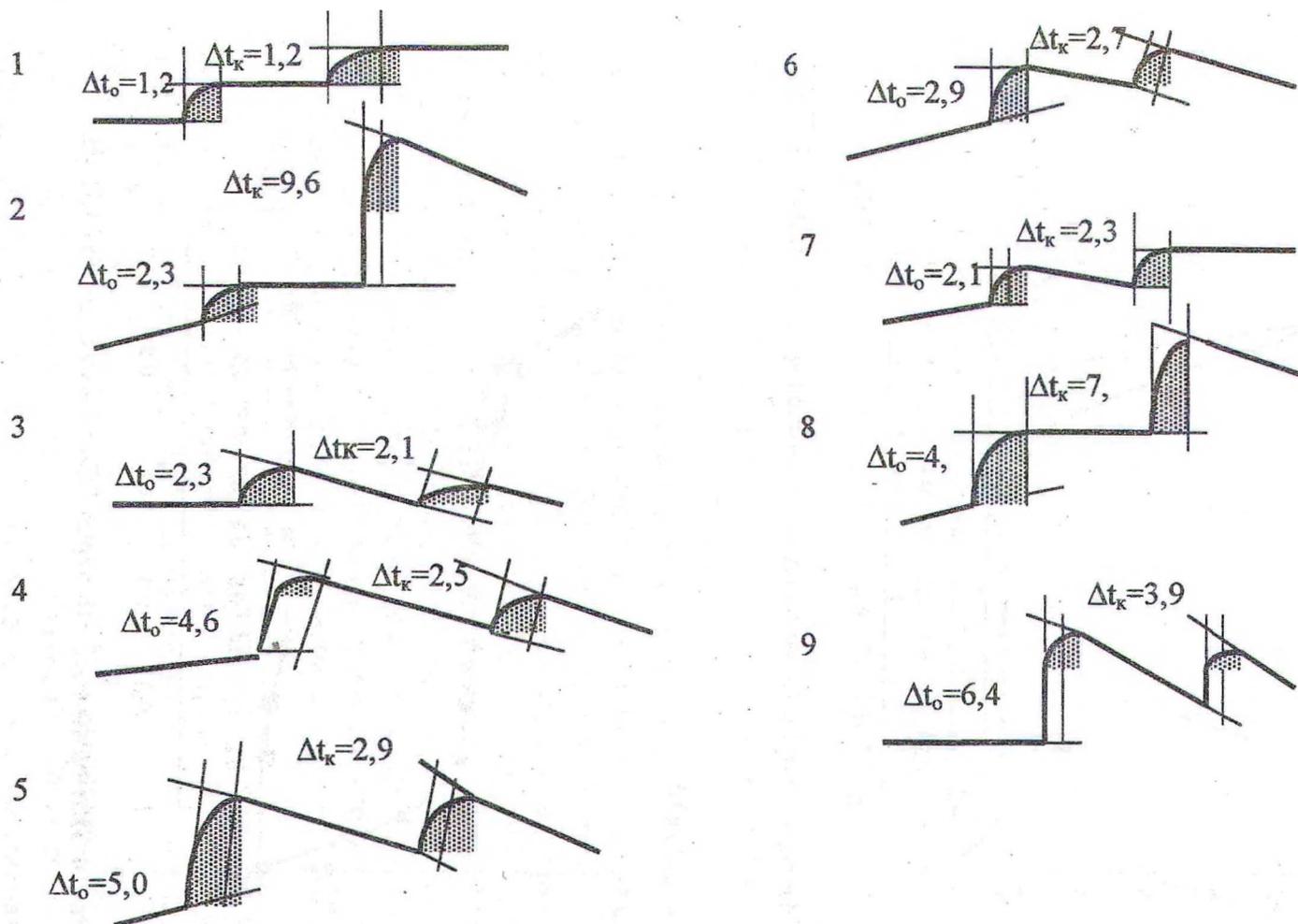


Рис. 2 . Тепловые эффекты смачивания: 1–кизельгур + ПАН; 2–кизельгур; 3– аэросил; 4– аэросил + ГКЖ–94; 5– мел; 6–мел + ПАН; 7–гальк + ПЭИ; 8–гальк + ПАН; 9–гальк

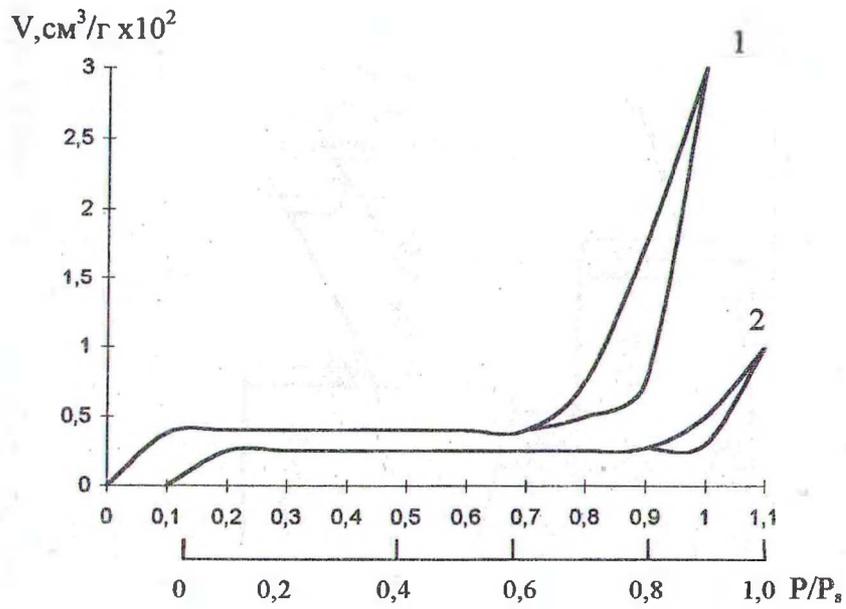


Рис. 3. Изотермы сорбции паров CCl_4 : 1– кизельгур; 2– кизельгур + ПАН

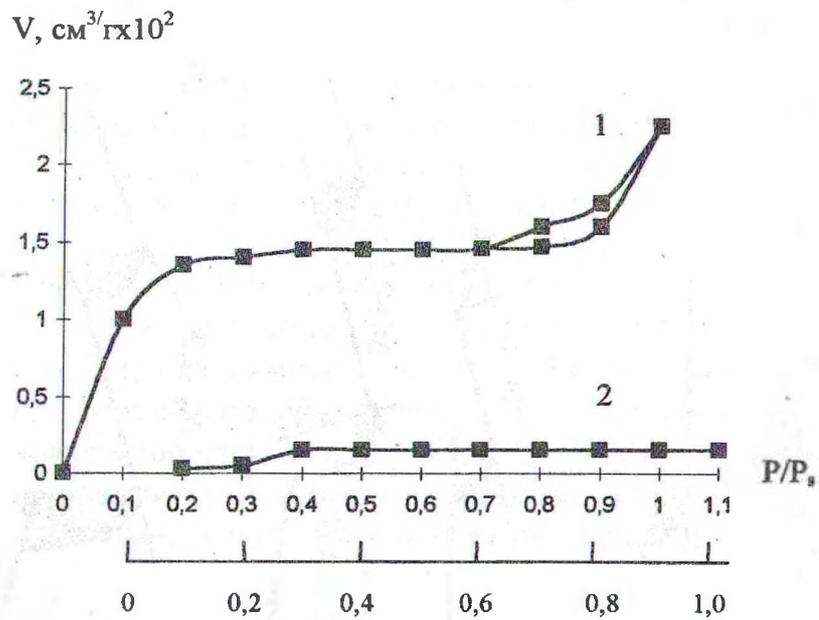


Рис. 4. Изотермы сорбции паров CCl_4 : 1– мел; 2– мел + ПАН

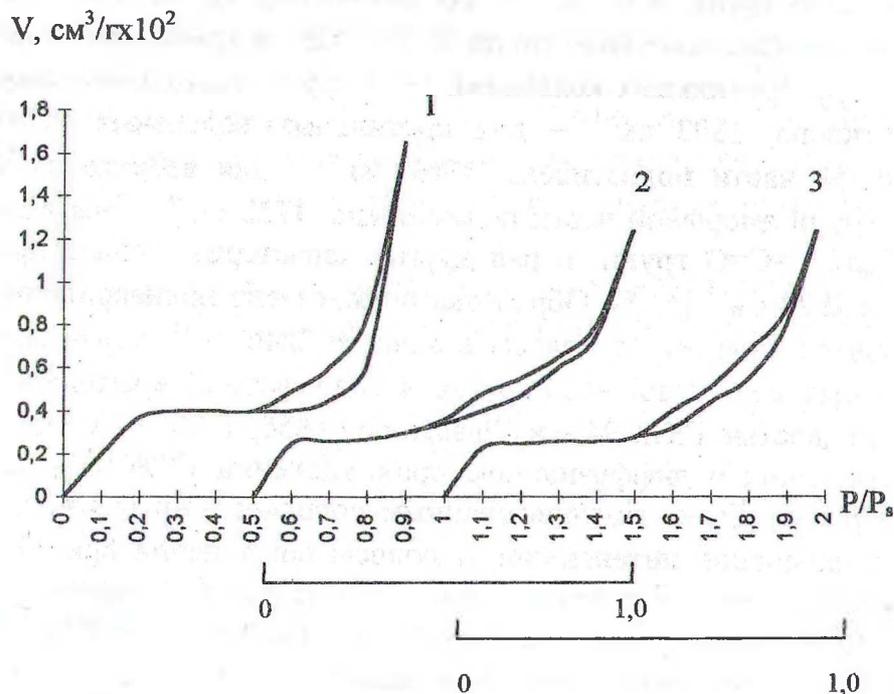


Рис. 5. Изотермы сорбции паров CCl_4 : 1 – тальк; 2 – тальк + ПЭИ; 3 – тальк + ПАН

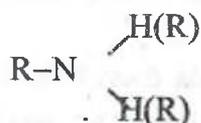
Для определения взаимодействия полиэтилена с модификаторами – ПАН, полиакрилонитрилом, гидролизованными полиакрилонитрилом и гидрофобной кремнийорганической жидкостью ГКЖ-94 – проводилась обработка его поверхности растворами модификаторов с последующим высушиванием с целью полного удаления растворителя. Обработанный полиэтилен затем выдерживался при температуре 453 К в течение 600 с, как это предусмотрено условиями переработки композиционного материала. Удаление химически не связанного с полиэтиленом модификатора проводилось путем кипячения модифицированного полиэтилена в течение двух часов в соответствующем растворителе.

Удаление полиэтиленimina и гидролизованного полиакрилонитрила производилось обработкой горячей дистиллированной водой. Для удаления полиакрилонитрила использовался диметилформамид, а для ГКЖ-94 – толуол.

Анализ кривых ИК-спектроскопических исследований показал, что во всех образцах отчетливо проявляются полосы поглощения в области длин волн $720\text{--}730\text{ см}^{-1}$, характерные для маятниковых коле-

баний CH_2 - групп, 888 см^{-1} – для виниловых групп $\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$, 964 см^{-1} – для ненасыщенных групп $\text{RCH}=\text{CHR}'$ в трансположении, 1050 см^{-1} – для крутильных колебаний $=\text{CH}$ -групп кристаллической части полиэтилена, 1303 см^{-1} – для крутильных колебаний $=\text{CH}$ -групп аморфной части полиэтилена, 1369 см^{-1} – для веерных колебаний $=\text{CH}$ -групп аморфной части полиэтилена, 1722 см^{-1} – для валентных колебаний $=\text{C}=\text{O}$ групп и ряд других характерных полос при 2016 , 2850 и 2924 см^{-1} [4, 5]. Обработка полиэтилена полиакрилонитрилом приводит к появлению полосы в области 2246 см^{-1} , характерной для валентных колебаний $-\text{CN}$ групп, а гидрофобной кремнийорганической жидкостью ГКЖ-94 – в области волн 850 , 1100 , 2170 см^{-1} , свидетельствующих о диффузионном проникновении ГКЖ-94 в полиэтилен. При обработке гидролизированным полиакрилонитрилом наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения при 1722 см^{-1} , свидетельствующей об уменьшении количества $=\text{C}=\text{O}$ групп.

Обработка полиэтилена полиэтиленимином (ПЭИ) (рис.5) приводит к появлению полос поглощения в области 1650 и 1148 см^{-1} , отвечающих плоскостным деформационным колебаниям групп $=\text{NH}$ и валентным колебаниям $-\text{CN}$ в



По-видимому, в данном случае возникает химическая связь между полиэтиленом и полиэтиленимином за счет взаимодействия карбонильных и карбоксильных групп полиэтилена и концевых аминогрупп полиэтиленимина.

При производстве наполненного полиэтилена важное значение приобретает совместимость и равномерное распределение наполнителей в полимерном связующем. Обработка поверхности наполнителя модификатором дает возможность улучшить смачиваемость наполнителя расплавом полиэтилена.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод, что модификация наполнителей приводит к существенному изменению физико-химической природы поверхности наполнителей. Это подтверждается снижением тепловых эффектов смачивания водой модифицированных наполнителей, а также уменьшением адсорбционной способности по отношению к молекулам четыреххлористого углерода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кассен В.И., Мокроусов В.А. Введение в теорию флотации. -М.: Госгориздат, 1959. – С.145.
2. Ревяко М.М., Маркина А.Я., Бутько Т.А., Исаеня Л.А. Модификация поверхности наполнителя в стеклонаполненном полиэтилене // Химия и химическая технология. –Вып. 9. –Мн.: Выпэйшшая школа, 1975.
3. Ермилов П.И. Диспергирование пигментов. –М.:Химия, 1971.
4. Накосини К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир, 1965.
5. Белами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. –М.: Изд.иностранной литературы, 1963.

УДК 6.785.067

М. М. Ревяко, профессор;
В. Я. Полуянович, доцент;
В. В. Яценко, доцент;
Н. Д. Горщарик, научн.сотр.

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СОЗДАНИЯ И
ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ
ПОЛИОЛЕФИНОВ**

The investigation of technological internal tensions, mechanical and technological properties of filling polyolephyne compositions were carried out.

Применение в промышленности композитов на основе термопластичного связующего ограничено из-за отсутствия систематизированных данных по исследованию свойств композитов, а также достаточно полного исследования технологических напряжений, возникающих в процессе переработки наполненного композита.

Данная работа посвящена разработке методов исследования физико-механических характеристик композиционных материалов, прогнозированию технологических напряжений, изучению влияния обработки древесного наполнителя поверхностно-активными веществами (ПАВ) на технологические напряжения, сопоставлению данных о технологических напряжениях с данными о модулях упругости реальных материалов.