

А.Я.Маркина, Н.Л.Тутаева,
В.С.Комаров, В.А.Якубович

ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ КАОЛИНА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НАПОЛНЕННОГО СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ

Развитие науки и техники предъявляет новые требования к полимерным материалам. Наиболее важными из них являются увеличение прочности и температурных пределов сохранения заданных эксплуатационных характеристик. Достигается это одним из классических методов модификации полимеров - физико-химической модификацией, предусматривающей регулирование стерических эффектов и межмолекулярного взаимодействия в многокомпонентных системах [1].

Нами ранее были выполнены исследования по использованию для наполнения сополимера этилена с винилацетатом (СЭВА) наполнителей с предварительно подготовленной, модифицированной поливинилацетатом поверхностью, что обеспечивает больший контакт в композиционном материале между минеральным наполнителем и полимером [2, 3].

Обработка поверхности наполнителей силикатного типа (талька, каолина, асбеста, аэросила, бентонита) в этих работах производилась вследствие полимеризации винилацетата в присутствии переведенных в Fe^{+2} и Zn^{+2} -форму наполнителей [4].

Целью настоящей работы является исследование свойств СЭВА (миравитен марки Д 47-ХА с содержанием винилацетата 29,7%) наполненного каолином обогащенным (ГОСТ 19608-74), поверхность Co^{+2} и Cr^{+3} -форм которого модифицирована поливинилацетатом и полистиролом.

Каолин переводился предварительно в Ca^{+2} -форму обработкой раствором $Ca(OH)_2$. Co^{+2} и Cr^{+3} -формы каолина получены из Ca^{+2} -формы действием на нее растворов $CoCl_2$ и $CrCl_3$. Количество ионов Co^{+2} и Cr^{+3} на поверхности каолина определялось по разнице концентраций растворов солей Co^{+2} и Cr^{+3} до и после контакта с Ca^{+2} -каолином комплексомет-

Таблица 1. Характеристика модифицированного каолина

Co ⁺² -форма, полимеризация винилацетата		Cr ⁺³ -форма, полимеризация винилацетата		Cr ⁺³ -форма, полимеризация стирола	
до экстракции	после экстракции	до экстракции	после экстракции	до экстракции	после экстракции
1,5	~1,0	1,9	~1,0	-	0,9

рическим методом [5]. Полимеризация винилацетата и стирола производилась в течение 1ч при 60°C под действием персульфата калия, взятого из расчета двукратного избытка по отношению к введенному количеству Co⁺² и Cr⁺³. Концентрация винилацетата в полимеризационной системе составляла 2 - 5%, стирола - 20% от веса наполнителя. Реакционную массу отмывали дистиллированной водой от непрореагировавшего винилацетата, ацетоном и водой - от стирола и высушивали при 120°C до постоянного веса.

Содержание полимеров на каолине определяли по данным элементного анализа на углерод и по потере веса при прокаливании (700°C). Количество привитого полимера оценивалось после отмывки ацетоном поливинилацетата, бензолом - полистирола в течение 4 - 5 суток с многократной сменой растворителя. Композиционные материалы на основе СЭВА и каолина, содержащие 30 - 70% последнего, и образцы для физико-механических испытаний получали таким же образом, как и в работе [3].

Были проведены физико-механические испытания полученных композиционных материалов: разрушающее напряжение при растяжении (σ), относительное удлинение при разрыве ϵ и твердость H^P по стандартным методикам и дериватографические исследования их. Последние приводились на дериватографе системы Ф.Паулик, Д.Паулик и Л.Эрдей в атмосфере воздуха при нагревании до 500°C. Скорость нагрева 5 град/мин.

В выполненных ранее работах показано, что использование каталитических свойств силикатов, содержащих ионы переходных металлов, в реакции разложения перекисей при проведении полимеризации мономера в присутствии наполнителя приводит к получению наполнителя, содержащего на поверхности как не-связанный, так и химически связанный с ней полимер.

Вследствие предварительной обработки наполнителя получен каолин, содержащий на своей поверхности 1,5-1,9% поливинилацетата, в том числе ~1% - неэкстрагируемого, т.е. привитого (табл. 1), и 0,9% привитого полистирола.

Сведения об исследованных физико-механических свойствах полученных композиционных материалов приведены в табл. 2.

Характер изменения σ_p , ϵ и H для композиций, содержащих немодифицированный каолин, отвечает общим закономерностям изменения этих характеристик при получении наполненных полимеров [6]. Введение в сополимер модифицированных поливинилацетатом наполнителей повышает разрушающее напряжение при растяжении на 9 - 12% в интервале наполнения 0 ÷ 30%. Иначе обстоит дело в случае модификации поверхности каолина полистиролом. Наблюдается довольно значительное падение этого показателя, что, по-видимому, сопряжено с су-

Таблица 2. Некоторые физико-механические характеристики наполненного СЭВА

Наполнитель	Содержание, %	σ_p , кгс/см ²	ϵ , %	H , кгс/см ²
Отсутствует	-	80	900	54
Немодифицированный каолин	30	65,8	700	93,7
	50	43,9	154	121,5
	70	67,1	25	161
Модификация через Co ⁺² -форму поли- винилацетатом	30	75,7	777	85,3
	50	41,5	230	118,8
	70	66,0	25	182,2
Модификация через Cr ⁺³ -форму поливи- нилацетатом	30	71,7	717	89,8
	50	41,2	226	115,2
	70	75,9	35	195,3
Модификация через Cr ⁺³ -форму полисти- ролом	30	42,7	488	75
	50	41,4	95	113,7
	70	61,4	30	148,7

щественной в данном случае разницей в природе полимера-модификатора и наполняемого полимера.

Положительно сказывается также модификация каолина поливинилацетатом на величинах ϵ и H , получаемых композиционных материалов. Некоторая разница в величинах b_p , ϵ и H для систем, содержащих модифицированный через Co^{+2} и Cr^{+3} формы каолин, обусловлена, по-видимому, неодинаковым содержанием поливинилацетата на поверхности наполнителей (см. табл. 1).

Поскольку в литературе есть сведения о том, что поливалентные металлы могут воздействовать на процесс деструкции полимера (причем в ряде случаев это воздействие оказывается положительным [7]), представляло интерес по данным дериватографических исследований оценить влияние присутствия ионов Co^{+2} и Cr^{+3} в исследуемых композиционных материалах на их термостойкость, что и было произведено на основании расчета энергии активации стадии деацетилирования СЭВА.

В настоящее время известно несколько методов математической обработки термогравиметрических и дифференциальных термогравиметрических кривых для определения средних значений энергии активации процесса термодеструкции полимеров [8,9].

Проведенный нами расчет энергии активации процесса деацетилирования СЭВА с использованием термогравиметрических измерений, по методам двойного логарифмирования Райха и Ван-Кревелена [8], и данных дифференциальной термогравиметрии, по методу [9], привел практически к одной и той же величине активации, равной 24 ± 1 ккал/моль.

Расчет энергии активации процесса деацетилирования в композициях СЭВА с наполнителем-каолином по методу [9] показал, что присутствие в композите 30% модифицированного поливинилацетатом каолина несколько увеличивает энергию активации (25 и 31 ккал/моль соответственно для Co^{+2} и Cr^{+3} - форм каолина). Одновременно наблюдается увеличение температуры, соответствующей максимальной скорости процесса деацетилирования от 330° (СЭВА) до 335° и 340° (для Co^{+2} и Cr^{+3} - форм каолина соответственно).

Следовательно, термостойкость композиций с каолином, модифицированным поливинилацетатом, несколько выше.

Из вышесказанного следует, что модификация поверхности наполнителя положительно сказывается на свойствах композиционного материала только в случае близости природы полимера-модификатора и наполняемого полимера.

Л и т е р а т у р а

1. Воскресенский В.А. О некоторых проблемах в области модификации полимеров. - В сб.: Синтез и модификация полимеров. М., 1976, с.127.
2. Наполнение сополимера этилена с винилацетатом наполнителями силикатной природы. Пути совершенствования технологии производства изделий из пластмасс/А.Я.Маркина, М.М.Ревяко, Н.Л.Тутаева, В.С.Комаров.-Тез.докл.научн.-техн.конф.-Гомель,1976,с.45.
3. Композиционные материалы на основе сополимера этилена с винилацетатом/М.М.Ревяко, А.Я.Маркина, Н.Л.Тутаева и др. - ЖПХ, 1978, 51, №6, с.1390.
4. Тутаева Н.Л., Комаров В.С. Модифицирование цинковых форм некоторых минеральных веществ прививкой полимеров. - Изв. АН БССР. Сер. хим. наук, 1978, №3, с.19.
5. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. - М., 1970, с.32.
6. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. - М., 1977, с.144.
7. Цвето- и термостабильность стабилизированного полиэтилена в присутствии фосфатов/ Н.А.Мукменева, Л.Х.Сабирова, В.Х.Каптадырова, П.А.Кирпичников. - Пластические массы, 1975, №1, с.51.
8. Райх Л., Леви Д. Динамический термогравиметрический анализ при деструкции полимеров. - В сб.: Новое в методах исследования полимеров. - М., 1968, с.148.
9. Пилоян Г.С., Новикова О.С. Термодинамические и термогравиметрические методы определения энергии активации процессов диссоциации. - ЖНХ, 1967, 12, №3, с.602.