

Винахід відноситься до галузі одержання, модифікованих полімерами, мінеральних наповнювачів на основі природного мінералу - кліноптілоліту. Модифіковані мінеральні наповнювачі використовуються для одержання композиційних полімерних матеріалів.

Відомий спосіб (Авт. св. СРСР №444780, кл. C08L33/08) одержання модифікованих мінеральних наповнювачів шляхом прививки вінілових мономерів в присутності пероксидної сполуки до Fe^{2+} -форми мінерального субстрата, яку одержують послідовною обробкою мінерала розведеним розчином лугу та розчином $FeSO_4$. Мінеральним субстратом служить кремнезем, алюмосилікат та бентоніт.

До недоліків цього способу слід віднести невисоку ступінь прививки полімеру до поверхні, крім того модифікацію мінералу можна проводити тільки водорозчинними мономерами.

Згідно зі способом, запропонованим в авт. св. СРСР №597684, кл. C08F4/40 (прототип), як мінеральний субстрат використовують хризотиласбест або тальк. Модифікацію поверхні проводять послідовною обробкою мінералу розчином соляної кислоти, розчином гідроксиду кальцію, а потім сіллю закисного заліза ($FeSO_4$). Недоліком цього способу, як і попереднього, є невисокі ступені прививки полімеру до мінералу (до 4,3%). Модифікацію поверхні можна проводити полімеризацією лише водорозчинних мономерів, оскільки пероксид водню, який використовується як ініціатор, практично нерозчинний в таких мономерах як стирол, вінілацетат, метилакрилат та інші.

Модифікований поліакрилонітрилом мінеральний наповнювач, отриманий згідно прототипу має обмежене застосування, оскільки такі наповнювачі можна використовувати тільки для поліакрилонітрильних композитів.

В основу винаходу поставлено задачу вдосконалити спосіб одержання модифікованих мінеральних наповнювачів шляхом розширення групи речовин, які використовуються як модифікатори поверхні та вінілових мономерів, що дозволило б забезпечити збільшення ступеня прививки полімеру до поверхні мінералу.

Поставлена задача вирішується за рахунок того, що у способі одержання як субстрат використовується кліноптілоліт, а модифікацію проводять солями заліза, або солями ніколу, або солями хрому при цьому як мономер використовують або стирол, або вінілацетат, або метилакрилат, або акрилонітрил.

Аналіз літературних джерел вказує на те, що використання кліноптілоліту для одержання полімерних композиційних матеріалів невідомо.

Відмінними ознаками, що відрізняють запропонований винахід від прототипу є:

1. Використання кліноптілоліту як мінерального субстрату.

2. Попередня активація кліноптілоліту тільки кислотою (соляною кислотою) тоді, як в прототипі активація ведеться послідовно, спочатку кислотою, а потім гідроксидом кальцію ($Ca(OH)_2$).

3. Модифікацію поверхні мінерального субстрату ведуть солями заліза (II), заліза (III), хрому (III), ніколу (II) тоді, як у випадку прототипу модифікацію мінералу проводили лише солями заліза (II) ($FeSO_4$).

4. Заключну модифікацію поверхні

мінерального наповнювача ведуть не тільки водорозчинним мономером - акрилонітрилом як в прототипі, але й стиролом, вінілацетатом, метилакрилатом.

5. Для ініціювання полімеризаційного процесу при заключній модифікації поверхні мінералу полімером використовують органічні пероксиди.

Тільки в сукупності всіх операцій досягається передбачуваний технічний результат.

Винахід ілюструється прикладами.

Приклад 1. А. До 40г кліноптілоліту додають 100мл 5Н розчину соляної кислоти і залишають на 60хв. Кліноптілоліт відфільтровують і додають до нього 100мл 0,025М розчину $Fe(NO_3)_3$. Кількість іонів Fe , знайдена за різницею концентрацій до контакту з мінералом та після 60хв витримки, становить 0,020мг-екв/г. Після модифікації кліноптілоліту іонами Fe^{3+} , мінерал відфільтровують та сушать у вакуумі при 200°C протягом двох годин.

Б. До 2г, модифікованого іонами Fe^{3+} , кліноптілоліту додають 10мл стиролу що містить 0,05моль/л пероксиду бензоїлу. Полімеризацію ведуть протягом 4 годин при 70°C. Після реакції полімеризації суміш осаджують метанолом та вакуумують. Конверсія мономера - 70%. Полімер, не привитий до поверхні кліноптілоліту, відмивають на апараті Сокслета хлороформом протягом трьох діб. За даними термографіметрії, ступінь прививки полімеру до мінерала складає 8,3%.

Приклад 2. А. До 40г кліноптілоліту, обробленого соляною кислотою, аналогічно прикладу 1, додають 100мл 0,025М розчину $Cr(NO_3)_3$. Кількість іонів Cr^{3+} , знайдена за різницею концентрацій до контакту з мінералом та після 60хв витримки, становить 0,015мг-екв/г. Після активації мінерал обробляли аналогічно прикладу 1.

Б. До 2г, модифікованого іонами Cr^{3+} , кліноптілоліту додають 10мл вінілацетату що містить 0,05моль/л гідропероксиду трет-бутилу. Полімеризацію проводять 4 години при 70°C. Після реакції полімер розчиняють в ацетоні та осаджують водою. Конверсія 96%. Полімер, не привитий до поверхні мінералу, відмивають ацетоном на апараті Сокслета протягом трьох діб. За даними термографіметрії ступінь прививки полівінілацетату становить 12%.

Приклад 3. А. До 40г кліноптілоліту, обробленого соляною кислотою, аналогічно прикладу 1, додають 100мл 0,025М розчину $FeSO_4$. Кількість Fe^{2+} , адсорбованого мінералом, складає 0,03мг-екв/г. Після модифікації мінерал відфільтровують і висушують так само, як в прикладі 1.

Б. До 2г, модифікованого іонами Fe^{2+} , кліноптілоліту додають 10мл метилакрилату, що містить 0,01моль/л пероксиду бензоїлу. Полімеризацію проводять 4 години при температурі 70°C. Вихід полімеру 94%. Непривитий полімер відмивають хлороформом на апараті Сокслета протягом трьох діб. Ступінь прививки полімера 10,5%.

Приклад 4. А. До 40г кліноптілоліту, обробленого соляною кислотою, аналогічно прикладу 1, додають 100мл 0,025М розчину $Ni(NO_3)_3$. Кількість іонів Ni^{2+} , знайдена за різницею концентрацій до і після контакту розчину з кліноптілолітом, становить 0,01мг-екв/г. Після модифікації мінерал відфільтровують і висушують, аналогічно прикладу 1.

Б. До 2г, модифікованого іонами Ni^{2+} ,

кліноптілоліту додають 10мл акрилонітрилу, що містить 0,05моль/л гідропероксиду трет-бутилу. Полімеризацію проводять 4 години при 70°C. Вихід полімеру 95%. Ступінь прививки 9,5%.

Приклад 5. А. До 40г кліноптілоліту, обробленого соляною кислотою, аналогічно прикладу 1, додають 100мл 0,025М розчину $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Кількість Fe^{3+} , адсорбованого на кліноптілоліті 0,02мг-екв/г. Після модифікації мінерал обробляли, аналогічно прикладу 1.

Б. До 2г кліноптілоліту, модифікованого іонами Fe^{3+} , додають 10мл стиrolу, що містить 0,05моль/л гідропероксиду трет-бутилу. Полімеризацію проводять 4 години при 70°C. Обробку полімерного продукту проводять аналогічно прикладу 1. Конверсія мономеру 95%. Ступінь прививки полістиролу 11,5%.

Приклад 6. А. 40г кліноптілоліту активують розчином $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, аналогічно прикладу 2А. Після модифікації мінерал відфільтровують і висушують, аналогічно прикладу 1.

Б. До 2г, модифікованого іонами Cr^{3+} , кліноптілоліту додають 10мл стиrolу, який містить 0,05моль/л гідропероксиду трет-бутилу. Полімеризацію ведуть 4 години при 70°C. Після полімеризації полімер осаджують метанолом і висушують. Конверсія мономеру 75%. Полімер не привитий до поверхні кліноптілоліту відмивають на апараті Сокслета хлороформом. Ступінь прививки полістиролу до мінералу становить 9,2%.

Приклад 7. А. Проводять активацію поверхні кліноптілоліту, аналогічно прикладу 4А.

Б. До 2г, модифікованого іонами Ni^{2+} , мінералу додають 10мл стиrolу, який містить 0,05моль/л гідропероксиду трет-бутилу. Полімеризацію ведуть 4 години при 70°C. Після полімеризації, полімер осаджують метанолом і висушують. Конверсія мономеру 72%. Ступінь прививки полімеру до кліноптілоліту становить 7,5%.

Приклад 8. А. Проводять активацію поверхні кліноптілоліту, аналогічно прикладу 3А, розчином солі FeSO_4 .

Б. До 2г, модифікованого іонами Fe^{2+} , кліноптілоліту додають 10мл стиrolу, який містить 0,05моль/л пероксиду бензоїлу. Полімеризацію проводять 4 години при 70°C. Конверсія мономеру 83%. Ступінь прививки полімеру до поверхні мінералу 10,7%.

Приклад 9. А. (близький до прототипу). Проводять активацію кліноптілоліту розчином FeSO_4 , відповідно до прикладу 3А.

Б. До 2г, модифікованого іонами Fe^{2+} , мінералу додають 10мл акрилонітрилу, який містить 0,05моль/л гідропероксиду трет-бутилу. Полімеризацію ведуть 4 години. Конверсія акрилонітрилу становить 97%. Ступінь прививки поліакрилонітрилу до кліноптілоліту становить 7,8%.

Змінюючи час контакту, активованого HCl , кліноптілоліту і концентрацію солі металу змінного ступеня окиснення можна регулювати кількість іонів, адсорбованих мінералом.

Умови одержання модифікованих полімерами мінеральних наповнювачів та їх деякі фізико-хімічні параметри приведено в таблиці.

Синтезовані запропонованим способом модифіковані мінеральні наповнювачі, добре суміщаються з компонентами полімерних композицій.

Умови дослідів по модифікації кліноптілоліту

№ прикладу	Сіль металу змінного ступеня окиснення	Кількість адсорбованого іона металу, мг-екв/г	Мономер	Пероксид
1	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	0.020	Стирол	Пероксид бензоїлу
2	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	0.025	Вінілацетат	Гідропероксид
3	FeSO_4	0.030	Метилакрилат	Пероксид бензоїлу
4	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	0.010	Акрилонітрил	Гідропероксид трет-бутилу
5	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	0.020	Стирол	---
6	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	0.015	Стирол	---
7	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	0.010	Стирол	---
8	FeSO_4	0.030	Стирол	Пероксид бензоїлу
9	FeSO_4	0.030	Акрилонітрил	Гідропероксид трет-бутилу
Прототип	FeSO_4	0.050	Акрилонітрил	Пероксид водню