

НОВЫЙ ПОДХОД К СОЗДАНИЮ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 18 XI 1985

Описан новый метод полимеризационного наполнения с локализацией мономера в зоне поверхности наполнителя путем предварительной химической модификации наполнителя полимером, набухающим в мономере основного полимера. Изучены некоторые закономерности процесса.

Рис. 2, библиографические ссылки 2.

Создание полимерных композитов, наполненных доступными дисперсными наполнителями и обладающих повышенными эксплуатационными свойствами, в настоящее время, когда остро стоит проблема нефти и газа—основного сырья полимеров—является актуальной задачей. Традиционный метод механического смешения полимера и наполнителя имеет ряд недостатков. Сравнительно простой метод—полимеризационное наполнение, заключающееся в полимеризации мономеров в присутствии наполнителей, не всегда гарантирует равномерное распределение наполнителя. Последнее достижение в этом направлении—полимеризационное наполнение с закреплением катализатора или инициатора на поверхности наполнителя, благодаря чему полимеризация инициируется с поверхности твердой фазы и образующийся полимер получается химически связанным с наполнителем. Метод обеспечивает равномерное распределение наполнителя, при этом легко регулировать толщину полимерного слоя и частоту прививки [1, 2].

Нашими исследованиями показана возможность нового метода полимеризационного наполнения с локализацией мономера в зоне поверхности наполнителя. Локализация мономера в зоне поверхности наполнителя осуществляется предварительной химической прививкой на наполнителе полимера, набухаемого в мономере основного полимера. При добавлении мономера, содержащего маслорастворимый инициатор, к водной дисперсии модифицированного указанным методом наполнителя происходит его поглощение путем набухания привитого на наполнителе полимерного слоя. Таким образом, до начала полимеризации мономер бывает полностью и равномерно локализован в зоне поверхности наполнителя. При повышении температуры мономер полимеризуется, равномерно покрывая наполнитель. Весь процесс проводится в одном реакторе, аналогичен микроблочной полимеризации и прост в осуществлении.

Идея практически осуществлена на примере наполнения полистирола мелом. В качестве набухаемого полимера, химически связанного с мелом, были использованы карбоксилатный полихлоропрен, выпускае-

мый промышленностью, или лабораторные образцы с различным содержанием карбоксильных групп. К водной дисперсии мела при перемешивании добавляется сополимерный латекс полихлоропрен-метакриловая кислота. Кислотные группы, реагируют с карбонатом кальция, латексные частицы химически прививаются к мелу, вследствие чего латекс коагулируется, покрывая полимерным слоем поверхность наполнителя. После просветления дисперсии модифицированный мел отмывается от эмульгатора, содержавшегося в латексе, и к его водной дисперсии добавляется мономерный стирол, содержащий пероксид бензоила. После кратковременного перемешивания мономер полностью поглощается модификатором мела; не локализованных на поверхности наполнителя свободных стирольных капель не наблюдается. Для предотвращения слипания частиц при полимеризации добавляется небольшое количество немодифицированного мела в качестве стабилизатора. При перемешивании температура повышается до 80° , стирол полимеризуется, обволакивая равномерным слоем полимера мел. По завершении процесса готовый продукт осаждается, его фильтруют, промывают и сушат. Полистирол от наполнителя не отслаивается. Состав композита определяли путем растворения мела в соляной кислоте. Образцы для анализа взяты из разных участков композита с усреднением полученных данных. Незначительный разброс результатов анализа свидетельствует о равномерности распределения мела в композите.

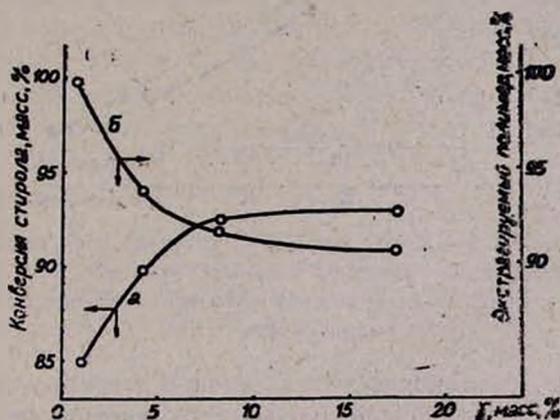


Рис. 1. Зависимость конверсии стирола (а) и количества экстрагируемого полимера (б) от степени модификации мела. Модификатор — карбоксилатный полихлоропрен, содержащий 2 масс. % метакриловой кислоты. Соотношение стирол : мел 50 : 50, [ПБ] = 2 масс. % от стирола, температура полимеризации 80°C , продолжительность процесса 7 ч.

Исследована зависимость конверсии стирола от некоторых параметров процесса — степени модификации мела, соотношения стирол : наполнитель и количества стабилизатора — немодифицированного мела, а также зависимость растворимости полимерной части композита от степени модификации наполнителя.

Как показали эксперименты, конверсия стирола растет, а экстрагируемая часть полимера в композите уменьшается с увеличением сте-

пени модификации наполнителя—количества карбоксилатного полихлоропрена, посаженного на мел (рис. 1). Увеличение конверсии стирола с увеличением степени модификации мела можно объяснить повышением вязкости в зоне поверхности наполнителя, а увеличение неэкстрагируемой части полимера—увеличением соотношения полихлоропрен:стирол как за счет абсолютного увеличения количества полихлоропрена, так и уменьшения количества мономерного стирола, связанного с повышением конверсии. Для объяснения совпадающего запределивания кривых необходимы дополнительные исследования.

Увеличение соотношения стирол: суммарный мел (с учетом количества модифицированного и немодифицированного стабилизирующего мела), вызывающее одновременное уменьшение суммарного количества мела и доли модифицирующего наполнителя полихлоропрена, приводит к плавному уменьшению конверсии (рис. 2, кр. а). К тому же приводит и увеличение содержания стабилизирующего мела при постоянном соотношении стирол: суммарный CaCO_3 (рис. 2, кр. б).

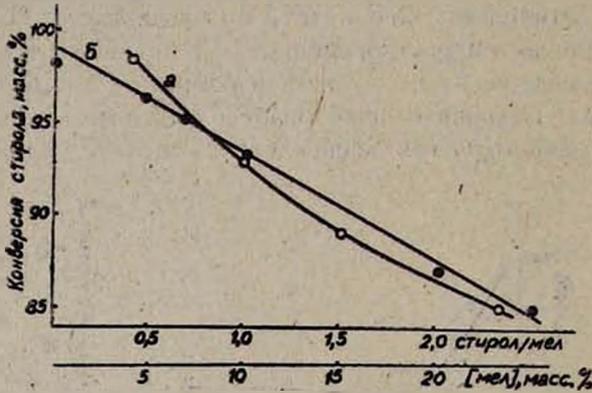


Рис. 2: Зависимость конверсии стирола от соотношения стирол: суммарный мел (а, при постоянном количестве стабилизирующего мела 10 масс. % от стирола) и от количества стабилизирующего мела (б, соотношение стирол: суммарный мел 50:50).

Полученные закономерности показывают возможности разработанного метода, который позволяет, варьируя соотношением исходных компонентов, получать композиты с заданным количественным составом. Заменой основного и модифицирующего полимеров, а также наполнителя можно варьировать также качественным составом и свойствами получаемых композитов.

ՆՈՐ ՄՈՏԵՑՈՒՄ ՊՈՒԽԵՐԱՅԻՆ ԿՈՄՊՈԶԻՏՆԵՐԻ ՍՏԵՂԾՄԱՆԸ

Գ. Բ. ԱՅՎԱԶՅԱՆ, Ս. Մ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ա. Կ. ԲԱԿԱԿՅԱՆ, Լ. Ա. ՀԱԿՈՐՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՅՈՅԱՆ

Մշակված է պոլիմերիզացիոն լցոնավորման նոր եղանակ՝ մոնոմերի տեղափակմամբ լցոնի մակերևույթի գոտում: Այդ իրականացվում է լցոնի վրա մի պոլիմերի քիմիական պատվաստմամբ, որն ուղղում է հիմնական պոլիմերի մոնոմերում: Նշված եղանակով վերափոխված լցոնի ըրային դիսպեր-

սիային յուղալուծ հարուցիչ պարունակող մոնոմեր ավելացնելիս տեղի է ունենում նրա կլանումը լցոնի վրա, պատվաստված պոլիմերային շերտի ուղեցման ճանապարհով: Այսպիսով պոլիմերացումն սկսելուց առաջ մոնոմերը լրիվ և հավասարաչափ տեղափակված է լինում լցոնի մակերևույթի գոտում: Զերմաստիճանը բարձրացնելիս մոնոմերը պոլիմերվում է, հավասարաչափ ծածկելով լցոնը:

Մտահղացումը գործնականորեն իրականացված է կավճով պոլիստիրոլը լցունավորման օրինակի վրա: Որպես վերափոխիչ օգտագործվել է կարբոկսիլատային պոլիբլորոպրեն:

A NEW APPROACH TO THE CREATION OF MONOMER COMPOSITES

G. B. AYVAZIAN, S. M. HAYRAPETIAN, A. K. BADALIAN,
L. A. HAKOPIAN and S. G. MATSOYAN

A new method for polymerization filling has been proposed consisting in localizing the monomer in the filler's surface region, realized by a chemical inoculation of a polymer which swells in the monomer of the main polymer, thus the monomer being completely and evenly distributed in the surface region before starting polymerization. On raising the temperature the monomer polymerizes covering the filler evenly. This conception has been realized by filling polystyrene with chalk carboxylate polychloroprene has been used as a transformer. It has been shown that an increase in the transformation degree increases the conversion of styrene, while the polymer in the composite decreases (fig. 1). An increase in the styrene/chalk ratio as well as in the amount of the stabilizing chalk brings to a lowering in styrene conversion (fig. 2).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Авт. свид. 763379 (1980), СССР/ Констандов Л. А., Ениколопов Н. С., Дьячковский Ф. С., Новокшонова Л. А., Гаврилов Ю. А., Кудинова О. И., Мяслакова Т. А., Аюпян Л. А., Брикенштейн Х.-М. А. — Бюлл. изобр. 1980, № 34.
2. Иванчев С. С. — Радикальная полимеризация, Л., Химия, 1985.

Армянский химический журнал, т. 39, № 8, стр. 511—516 (1986 г.)

УДК 547.772

СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 4-ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ 1-ВИНИЛ-3-МЕТИЛ- и 1-ВИНИЛ-5-МЕТИЛПИРАЗОЛОВ

О. С. АТТАРЯН, Г. А. ЭЛИАЗЯН, Г. В. АСПАТЯН, Г. А. ПАНОСЯН,
Э. Г. ДАРБИНЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 4 III 1985

Изучена реакция дегидрохлорирования изомерных 4-галогензамещенных (хлор, бром, йод) 1-(β-хлорэтил)-3-метил- и 1-(β-хлорэтил)-5-метилпиразолов в двухфазной каталитической системе. Исследованы закономерности полимеризации полученных мономеров и изучены свойства образующихся полимеров.

Рис. 1, табл. 2, библиограф. ссылок 8.