

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мельников Н. П., Новожилов К. В., Белан С. Р., Пылова Т. Н.—Справочник по пестицидам. М., Химия, 1985, с. 19.
2. Довлатян В. В., Гомециян Т. А., Хачатрян Н. Х.—Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 7, с. 45.
3. Довлатян В. В., Гомециян Т. А., Хачатрян Н. Х.—Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 3, с. 187.
4. Wawzonek S., McKillop W.—J. Org. Chem., 1962, v. 27, p. 3945.

Армянский химический журнал, т. 44, № 2, стр. 123—127 (1991 г.)

УДК 678.744—678.046.3

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕЛОНАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

С. М. АЛЯПАЕТЯН, Г. В. ПОКРИКЯН и Л. А. АКОПЯН

Институт органической химии АН Армении, Ереван

Поступило 25 IX 1990

Исследованы физико-механические свойства мелонаполненных композитов на основе поливинилацетата в зависимости от методов их создания. Показано, что для данного комплекса свойства композитов, полученных различными путями полимеризационного наполнения, определяющим фактором является морфология полимерного покрытия на меле, которая, в свою очередь, обуславливает структурную организацию материалов.

Табл. 2, библиограф. ссылки 6.

В настоящее время ведутся исследования по разработке новых методов создания полимерных композитов: полимеризационного наполнения, в том числе с закреплением катализатора или инициатора на наполнителе, из латексов, хемосорбирующихся на поверхности наполнителя за счет активных функциональных групп, недавно предложенного способа полимеризационного наполнения с локализацией мономера в зоне поверхности наполнителя [1—3].

Настоящее сообщение посвящено исследованию зависимости физико-механических свойств композита от метода его создания на примере системы поливинилацетат—мел.

Была изучена возможность получения готовых пресс-порошков на основе поливинилацетата (ПВА) непосредственно из латексов. Для обеспечения возможности хемосорбции ПВА к мелу в состав полимера было целесообразно ввести карбоксильные группы, что и осуществлено путем сополимеризации винилацетата (ВА) с кротоновой кислотой (КК) [4] в эмульсионной системе.

Гетероадагуляция таких латексов технологически проста, однако в зависимости от концентрации кислоты в сополимере существует некий определенный предел соотношений полимер—наполнитель, выше которого латекс самопроизвольно не коагулируется на поверхности частиц мела [5]. Для получения композитов с большим содержанием полимера по завершении самопроизвольной коагуляции к оставшемуся латексу добавляли коагулянт.

Как следует из табл. 1, прочностные характеристики материалов, в зависимости от содержания кислоты в полимерной матрице, имеют экстремальный характер, причем наиболее высокими показателями обладают композиты на основе сополимера, содержащего 0,5 мол. % КК. Это обусловлено, в частности, как силой адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз, так и прочностными свойствами конкретных полимерных связующих.

Таблица 1

Физико-механические свойства композитов, полученных непосредственно из латексов

Содержание ИК в полимере, мол. %	Количество полимера в композите, %	Твердость по Бриггелю, МПа	Теплостойкость по Вика, °С	Предел прочности при изгибе, МПа	Предельный угол изгиба, градус	Удельная ударная вязкость, кДж/м ²
0,1	50	176	38	29,3	7	1,5
0,1	30	179	44	27,3	6	3,3
0,5	50	167	37	29,5	7	2,7
0,5	30	194	41	23,0	6	1,5
1,0	50	189	41	26,6	5	0,8
1,0	30	218	45	24,6	5	0,7
2,0	50	182	44	14,6	5	0,5
2,0	30	219	42	18,5	6	0,6
0	50	166	40	27,6	13	2,8

Сравнение свойств гомополимера ВА и сополимера СПЛ, содержащего 1 мол. % КК, свидетельствует о том, что введение карбоксильных групп не приводит к увеличению как прочностных показателей, так и хрупкости пластика. Так, предел прочности при разрыве (в МПа), предел текучести (в МПа) и относительное удлинение при разрыве (в %) составляют для ПВА 12,5; 20,2 и 120, а для СПЛ 11,8; 17,7 и 109, соответственно. Однако с увеличением содержания кислоты в сополимере мелонаполненные композиты становятся более хрупкими, о чем свидетельствует уменьшение значений удельной ударной вязкости композитов примерно в 2—4 раза.

По-видимому, в процессе прессования наполненных порошков создаются благоприятные условия для взаимодействия карбоксильных групп сополимеров с мелом, приводящие к химической прививке матрицы к наполнителю. Возможно, при этом часть макромолекул прививается к двум и более частицам наполнителя. С увеличением содержания КК в СПЛ эти эффекты должны проявляться в большей степени, что, несомненно, приведет к охрупчиванию композита.

Композиты ПВА—мел были получены также методом полимеризационного наполнения с локализацией мономера в зоне поверхности наполнителя. В качестве полимерной «шубы» использовали карбоксилатные ПВА в количестве 5—10 масс. % от мела, т. е. в тех пределах соотношения полимер—наполнитель, в которых происходит самопроизвольная коагуляция латексов.

Физико-механические характеристики полученных таким образом композитов представлены в табл. 2. Данный метод полимеризационного наполнения позволяет получать материалы с существенно более высокими прочностными показателями по сравнению с аналогичными по количественному и качественному составу композитами, полученными непосредственно из латексов, а также в процессе водно-эмульсионной полимеризации ВА в присутствии защитного коллоида—поливинилового спирта (ПВС) [6].

Таблица 2

Физико-механические свойства композитов ПВА—мел, полученных методом полимеризационного наполнения с локализацией мономера в зоне поверхности наполнителя (соотношение полимер:наполнитель — 1:1)

Содержание кислоты в полимер- ном моди- фикаторе, мол. %	Степень модифи- кации мела, масс. %	Твердость по Бри- неллю, МПа	Теплостой- кость по Вика, °С	Предел прочности при изгибе, МПа	Предельный угол изгиба, градус	Удельная ударная вязкость, кДж/м ²
0	5	255	45	48,4	16	3,1
0	10	244	43	45,5	8	1,6
0,1	5	231	43	40,2	9	1,0
0,1	10	199	45	44,7	9	1,6
0,5	5	216	46	46,8	10	2,9
0,5	10	263	45	46,6	10	1,4
1,0	5	136	51	46,2	7	0,8
1,0	10	195	46	41,8	9	1,4
2,0	5	242	45	44,0	9	1,0
—	—	246	52	46,3	6	2,4

* Композит получен методом суспензионной полимеризации ВА в присутствии мела.

По-видимому, различия в морфологии полимерного покрытия, обусловленные методом создания композита, приводят к различному распределению наполнителя в матрице. Доводом в пользу такого рассуждения являются данные электронно-микроскопических исследований порошков перлитонаполненного ПВА, полученного полимеризацией винилацетата в присутствии ПВС, и мелонаполненного ПВА, полученного методом полимеризационного наполнения с локализацией мономера в зоне поверхности наполнителя [5, 6], свидетельствующие о том, что если в первом случае реализуется глобулярное покрытие, то во втором— пленочное несплошное, которое должно приводить к более равномерному распределению частиц наполнителя в полимерной матрице. Характер полимерного покрытия при переходе от перлита к мелу, по-видимому, сильно не изменяется, т. к. в данном случае решающим и определяющим морфологию фактором является жесткость латексных частиц, обусловленная наличием в их составе поливинилового спирта.

Как следует из табл. 2, прочность на изгиб для всех исследованных мелонаполненных композиций практически мало зависит как от предварительной степени модификации мела гомо- или сополимерами ВА, так и от концентрации кротоновой кислоты в них.

Это связано с тем, что сополимеры-модификаторы, которые, в принципе, могли бы обеспечить химическую прививку полимера к наполнителю, составляют лишь небольшую часть общего количества полимера в композите. Кроме того, данная прочностная характеристика в меньшей мере зависит от дефектности системы, чем прочность на разрыв, т. к. изгиб по сути является комбинацией двух видов деформаций—сжатия и растяжения.

Наряду с этим были получены наполненные системы путем осуществления суспензионной полимеризации ВА в присутствии мела. Этот метод полимеризационного наполнения прост в осуществлении и не требует применения эмульгаторов, поскольку сам мел играет роль стабилизатора дисперсии, в результате чего образуется тонкодисперсный порошок композита.

Эти композиты характеризуются такими же физико-механическими свойствами, что и материалы, полученные методом полимеризационного наполнения с локализацией мономера в зоне поверхности наполнителя. Это свидетельствует о близости структурных организмов композитов, полученных этими способами.

Экспериментальная часть

Синтез латексов осуществляли по методике, описанной в работе [5].

Получение композитов непосредственно из латексов. К интенсивно перемешиваемой 10% суспензии мела в воде при комнатной температуре добавляли расчетное количество соответствующего латекса и через 30 мин добавляли коагулянт—водный раствор хлористого кальция до полной коагуляции латекса.

Синтез композитов методом суспензионной полимеризации ВА в присутствии мела. К 10% водной суспензии мела при интенсивном перемешивании добавляли расчетное количество ВА с растворенным в нем инициатором—перекисью бензоила (0,6 масс. % от мономера). Процесс вели при 60° в течение 15 ч в токе азота.

Синтез композитов «методом полимеризационного наполнения с локализацией мономера в зоне поверхности наполнителя» осуществляли по методике, аналогичной [3]. Предварительную модификацию мела проводили по методике, описанной в работе [5], с тем различием, что применяли неразбавленный латекс. Полимеризацию осуществляли в токе азота при 60° в течение 15 ч, концентрация ПБ составляла 0,6 масс. % от мономера.

Полученные порошкообразные композиты фильтровали, промывали водой и сушили при 40° в вакууме до постоянного веса.

Прессование материалов осуществляли при 140° и давлении 10 МПа.

Физико-механические испытания композитов. Разрушающее напряжение при изгибе и угол изгиба определяли по ГОСТ 467-71, удельную ударную вязкость—по ГОСТ 19109-73, твердость по Бринеллю—по ГОСТ 4670-67.

Разрушающее напряжение при разрыве, предел текучести и деформацию при разрыве определяли на разрывной машине «JJ Instruments» при скорости растяжения 5 мм/мин.

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՅԵՏԱՏԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ԿԱՎՃՈՎ ԼՑՈՆՎԱԾ ԿՈՄՊՈԶԻՏՆԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱԼՄԵԿԱՆԻԿԱԿԱՆ ԶԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ս. Մ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Գ. Վ. ՓՈԿՐԻԿՅԱՆ և Լ. Ա. ՀԱԿՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված են տարբեր եղանակներով կավճռվ լցոնված պոլիվինիլացետատային կոմպոզիտների ֆիզիկամեխանիկական հատկությունները: Յույց է սրված, որ պոլիմերացումային լցոնավորման տարբեր եղանակներով ստացված կոմպոզիտների որոշակի խումբ հատկությունների հարյուր սրույից զործոն է հանդիսանում կավճի վրա պոլիմերային ծածկույթի մորֆոլոգիան, որն իր հերթին պայմանավորում է նյութի կառուցվածքային կազմավորումը:

PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF CHALK-FILLED COMPOSITES BASED ON POLYVINYLACETATE

S. M. HAYRAPETIAN, G. V. POKRIKIAN and L. A. HAKOPIAN

Physico-mechanical properties of chalk-filled composites based on polyvinylacetate (depending on the methods of their preparation have been studied.

It has been shown that for the given complex of properties of the materials the decisive factor is the morphology of the polymer coating on chalk which at its turn determines the structural organization of the materials.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Дьячковский Ф. С., Непоклонова Л. А. — Усп. хим., 1984, т. 53, вып. 2, с. 200.
2. Вишневская И. П., Батуева Л. И., Борт Д. Н., Попов В. А., Жильцов В. В., Маринин В. Г., Гришин А. И., Зверева Ю. А., Заводчиков Н. Н., Потепалова С. Н., Гусев В. В., Зубов В. П., Кабанов В. А. — ВМС, 1986, т. А 12, с. 2509.
3. Айрапетян С. М., Айвазян Г. Б., Акопян Л. А., Мацюк С. Г. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 12, с. 757.
4. Хем Д. — Сополлимеризация. М., Химия, 1971, с. 616.
5. Айрапетян С. М., Покрикян Г. В., Бадалян А. К., Исабекян С. Е., Исраелян В. Р., Акопян Л. А. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 6, с. 392.
6. Покрикян Э. В. — Полимеризационное наполнение поливинилацетата и изучение свойств полученных композитов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, Ереван, 1984, с. 18.