

Some of the synthesized compounds displayed β_1 -adrenoblocking activity, while others exhibited β_2 -adrenoblocking properties.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Симои И. В., Введенский В. Г., Городинская В. П. — Хим. фарм. ж., 1968, № 7, с. 13.
2. Агекян А. А., Назарян В. М., Пирджанов Т. Ш., Маркирян Э. А. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 11, с. 713.
3. Тосунян А. О., Голдсгорья М. Р., Вартанян С. А., Авакян О. М., Нориян О. С., — Хим.-фарм. ж., 1978, № 9, с. 56.
4. Минучилян Г. И., Багдасарян М. Р., Тосунян А. О., Вартанян С. А., Нориян О. С., Авакян О. М. — Арм. хим. ж., 1983, с. 36, № 11, с. 717.
5. Авакян О. М., Нориян О. С. — Биол. ж. Армении, 1976, т. 29, № 1, с. 11.
6. Нориян О. С., Авакян О. М. — Ж. эксп. и клин. мед. — 1976, т. 16, № 3, с. 8.
7. Lindman Thu — Ber., 1891, v. 24, p. 2145.
8. Marle F. R. — J. Chem. Soc., 1912, v. 101, p. 305.
9. Пат. Peter Spence, J. Sons Ltd. Fr. 1398440 (Cl. C07d). May 7, 1965, Brit. Appl. — C, A., v. 63, p. 9914.
10. Isaacs N. S., Parker R. E. — J. Chem. Soc., 1960, p. 3497.

Химический журнал Армении, т. 48, № 1—3, стр. 107—113 (1995 г.)

ПОЛИМЕРНАЯ ХИМИЯ

УДК 678.744+678.046.3

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЧАСТИЦ НАПОЛНИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТ—МЕЛ

С. М. АИРАПЕТЯН, Г. В. ПОКРИКЯН, С. Е. ИСАБЕКЯН,
В. Г. ГРИНЕВ и Л. А. АКОПЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 13 I 1995

Исследованы прочностные свойства мелонаполненных композитов на основе поливинилацетата в зависимости от наличия и типа применяемых полимерных модификаторов. Показано, что возрастание прочности при растяжении композитов вследствие усиления адгезионного взаимодействия на межфазной границе четко проявляется при сравнительно высоких степенях наполнения. Применение в качестве модификаторов мела эластичных сополимеров винилацетата с бутилакрилатом приводит к агломерированию частиц наполнителя и соответственно к снижению прочности материалов. Однако уменьшение степени модификации мела такого рода сополимерами и разрушение агломератов частиц наполнителя путем вальцевания резко повышает разрывную прочность композитов.

Табл. 3, библиограф. ссылки 13.

Регулирование деформационно-прочностных свойств дисперсонаполненных композитов—сложная и многофакторная задача. Зачастую

на практике это сводится к модификации полимерной матрицы или поверхности наполнителя различными целевыми добавками, как низкомолекулярными, так и высокомолекулярными [1, 2]. Теоретические предпосылки и немногочисленные экспериментальные данные предполагают улучшение некоторых свойств композитов при усилении адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз полимер-наполнитель или при наличии эластичных или жидких олигомерных покрытий на дисперсных наполнителях, по аналогии с влиянием каучуков на свойства ударопрочных пластиков [1, 3—5].

Настоящее сообщение посвящено изучению некоторых физико-механических свойств композитов в зависимости от наличия и типа используемого полимерного покрытия на твердых частицах дисперсного наполнителя. В качестве объекта исследования выбраны композиты поливинилацетат (ПВА)—мел, приготовленные как по методу полимеризационного наполнения с «локализацией мономера в зоне поверхности наполнителя» [6], так и суспензионной полимеризацией мономера в присутствии необработанного мела. Первый метод предусматривает изначальную модификацию дисперсных частиц наполнителя латексами полимеров. Используются латексы поливинилацетата и различных по составу сополимеров (СПЛ) винилацетата (ВА) с кротоновой кислотой (КК), а также бутилакрилатом (БА).

Ранее уже сообщалось [7], что прочность при изгибе композитов ПВА—мел практически не зависит как от предварительной модификации поверхности частиц наполнителя гомо- или сополимерами ВА, так и от концентрации кислотных групп в них.

Однако прочность при растяжении (σ_p) более чувствительная к взаимодействиям на межфазной границе полимер—наполнитель характеристика композитов (табл. 1).

Как следует из табл. 1, введение кислоты в полимерный модификатор приводит к повышению прочности композитов по сравнению с материалами на основе мела, покрытого ПВА и необработанного наполнителя (при одной и той же степени наполнения). Это, по-видимому, связано с усилением адгезионного взаимодействия на межфазной границе при использовании карбоксилатных сополимерных модификаторов. Возрастание адгезии происходит благодаря наличию в модификаторе полярных карбоксильных групп, хотя не исключена возможность частичной химической прививки СПЛ к мелу. Следует отметить, что эффект упрочнения особенно четко проявляется при сравнительно высоких степенях наполнения (50 масс.%), т. е. когда система наиболее дефектна. Этот факт, а также хрупкий характер разрушения всех исследованных образцов косвенно свидетельствует о том, что адгезионное взаимодействие на границе раздела фаз даже в отсутствие кислотных групп в полимерном модификаторе достаточно высокое. Повышение содержания КК в сополимере до 2 мол.% приводит к снижению σ_p композита.

Таблица 1

Прочность при растяжении композитов ПВА—мел*

Образцы	Содержание к-ты в полимерном модификаторе, мол. %	Степень модификации мел; масс. %	Содержание наполнителя в композите, масс. %	Предел прочности при растяжении (σ_p), МПа
1	0	5	30,0	19,5
2	0	5	40,0	24,3
3	0	5	50,0	18,4
4	0	10	50,0	18,5
5	0,5	5	50,0	24,1
6	1,0	5	30,0	20,7
7	1,0	5	50,0	24,7
8	2,0	5	50,0	20,7
9	—	—	30,0	20,5
10	—	—	40,0	22,2
11	—	—	50,0	19,6

* Образцы с 1 по 8 получены методом полимеризационного наполнения с локализацией мономера в зоне поверхности наполнителя; образцы с 9 по 11 — методом суспензионной полимеризации ВА в присутствии немодифицированного мела.

Вероятно, дальнейшее усиление адгезии приводит к такому увеличению жесткости, полимерных слоев, прилегающих к поверхности частиц наполнителя, что они в меньшей степени способны снижать напряжения, возникающие на межфазной границе при деформациях материала.

Некоторое различие в свойствах композитов, полученных на основе мела, модифицированного латексом гомополимера ВА, и суспензионной полимеризацией в присутствии необработанного мела, обусловлено различием прочностных свойств модифицирующего и «микроблочного» полимеров. ПВА, синтезированный в условиях эмульсионной полимеризации, должен быть более эластичен по сравнению с суспензионным за счет пластифицирующего эффекта эмульгатора—олеата натрия.

Зависимость прочности при растяжении от степени наполнения имеет экстремальный характер с максимумом при степени наполнения 40 масс.%. Такое явление наблюдается в композитах и обусловлено тем, что различные прочностные характеристики материалов (в частности модуль упругости и деформация) по-разному зависят от степени наполнения [8]. Но, возможно, в данном случае это является результатом специфики ПВА и упрочняющего эффекта наполнителя—мела. Однако в любом случае повышение прочности при растяжении с увеличением степени наполнения может происходить лишь в случае хорошей адгезии на межфазной границе. Дальнейшее понижение σ_p композитов с ростом степени наполнения (до 50 масс.%) закономерно,

т. к. частицы наполнителя выполняют роль концентратора напряжений и повышение их содержания выше некоторой критической величины приводит к существенному уменьшению прочности.

Известно, что при сополимеризации с ВА акрилаты выступают в качестве внутренних пластификаторов и повышают эластичность СПЛ [9], и поэтому увеличение содержания БА в СПЛ—модификаторе приводит к снижению их начального модуля упругости (E) и возрастанию деформируемости (табл. 2).

Таблица 2

Деформационно прочностные свойства сополимеров ВА—ВА

Образец	Содержание БА в СПЛ мол. %	Начальный модуль упругости (E), МПа	Предел текучести при растяжении (σ_T), МПа	Относительное удлинение при пределе текучести (ϵ_T), %	Предел прочности при растяжении (σ_p), МПа	Относительное удлинение при разрыве (ϵ_p), %
1	0	—	20,20	32,0	12,5	36
2	5	34,0	7,10	53,0	9,0	481
3	10	29,5	6,30	55,0	9,2	573
4	30	0,25	0,03	37,5	0,007	1000

Обычно модификация, капсулирование волокнистых и порошкообразных наполнителей эластомерами приводит к снижению напряжений на границе раздела фаз и соответственно к повышению удельной ударной вязкости композитов на основе термопластов [3, 4]. Однако удельная ударная вязкость и прочность при растяжении исследованных композитов ниже тех же показателей для аналогичного композита, но содержащего в качестве модификатора ПВА (табл. 3), который жестче, чем СПЛ. По-видимому, это связано с увеличением степени агломерации частиц мела в композите при его модификации латексами более эластичных сополимеров, чем ПВА, т. к. предельные характеристики наполненных материалов и, в частности удельная ударная вязкость и σ_p , чувствительны к флуктуациям плотности наполнителя [10, 11] (табл. 3).

Таблица 3

Физико-механические свойства композитов ПВА—МЕЛ (массовое соотношение полимер:наполнитель 1:1)

Образец	Содержание БА в полимерном модификаторе, мол. %	Степень модификации мела, масс. %	Твердость по Бриггеллю, МПа	Теплостойкость по Вика, °С	Предел прочности при изгибе, МПа	Удельная ударная вязкость, кДж/м ²	Прочность при растяжении (σ_p), МПа
1	0	0	337,2	43	45,7	1,65	18,5
2	5	10	214,6	44	33,0	0,72	16,1
3	10	10	174,4	40	33,4	0,82	16,4
4	30	10	138,2	36	21,7	0,86	13,1

Действительно, результаты седиментационного анализа водных дисперсий мела, модифицированного 10 масс. % различных по составу сополимеров, свидетельствуют о том, что происходит укрупнение частиц наполнителя по сравнению с мелом, обработанным тем же количеством латекса ПВА. Причем увеличение содержания БА в сополимерах способствует агрегации частиц наполнителя. Так, при обработке мела латексами сополимеров, содержащих 5, 10, 30 мол. % БА, наибольшую массовую долю дисперсной системы составляют фракции с радиусом частиц соответственно 18—20, 22—24 и 24—26 мкм, в то время как для мела, модифицированного гомополимером ВА, та же фракция состоит из частиц с радиусом 13—16 мкм. Кроме того, при модификации мела латексами СПЛ исчезают мелкие фракции дисперсных частиц с радиусом 5—9 мкм, которые наблюдаются при использовании латекса ПВА.

Исходя из данных седиментационного анализа мела, модифицированного латексами сополимеров, содержащих 5 и 10 мол. % БА, можно предположить, что структурные организации соответствующих композитов (степень агрегации и пространственное распределение модифицированного наполнителя в матрице) будут довольно похожи. Именно этим фактором, а также близостью прочностных и деформационных характеристик полимерных модификаторов обусловлена практическая идентичность свойств соответствующих композитов (табл. 2, 3). Увеличение содержания БА в сополимере—модификаторе до 30 мол. % способствует еще большей агрегации частиц наполнителя и соответственно приводит к дальнейшему уменьшению прочностных показателей композита. Нельзя не учитывать также резкое снижение прочности самого СПЛ.

Следует отметить, что модификация наполнителя эластичными сополимерами не сказывается на характере разрушения композитов, которые также разрушаются хрупко. Вероятно, возрастание эластичности модификатора по мере увеличения содержания акрилата в СПЛ и соответственно эластичности всей полимерной матрицы компенсируется хорошей адгезией на межфазной границе. Укрупнение агрегатов частиц мела также должно было интенсифицировать повышение эластичности матрицы, однако вальцевание композита (на основе мела, модифицированного СПЛ, содержащим 10 масс. % БА), приводящее к увеличению дисперсности наполнителя, хоть и существенно повышает прочность материала ($\sigma_p = 23,4$ МПа), но не сказывается на хрупком характере разрушения.

Эластичные СПЛ ВА—БА, несомненно, понижают прочность полимерной матрицы в целом, что также должно сказаться на прочности при растяжении композитов. Поэтому при снижении степени модификации мела с 10 до 5,0 масс. % СПЛ, содержащим 10 мол. % БА, разрывная прочность соответствующего композита возрастает с 16,4—до 23,0 МПа.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что применение полимерных модификаторов с повышенной по сравнению с матрицей эластичностью при оптимальном выборе степеней модификации и при условии предупреждения агломерации частиц наполнителя является эффективным средством регулирования прочностных свойств композитов.

Экспериментальная часть

Синтез латексов осуществляли по методике, аналогичной описанной в работе [12]. Модификацию мела осуществляли добавлением 1,0% латексов гомо- и сополимеров ВА к интенсивно перемешиваемой при комнатной температуре 10% суспензии мела. О полноте осаждения судили по просветлению водной фазы. Седиментационный анализ фракционного состава модифицированного мела проводили по известной методике [13]. Получение композитов методом полимеризационного наполнения с «локализацией мономера в зоне поверхности наполнителя» осуществляли по методике, аналогичной [6]. Синтез композитов методом суспензионной полимеризации осуществляли по способу, описанному в работе [7]. ПВА, СПЛ и порошкообразные композиты прессовали при 140° давлением 10 МПа. Разрушающее напряжение при растяжении, предел текучести и деформации при пределе текучести и разрыве определяли по диаграммам растяжения, полученным при комнатной температуре на разрывной машине фирмы „J.I. Instruments“ при скорости растяжения 5 мм/мин.

Разрушающее напряжение при изгибе определяли по ГОСТ 467—71, твердость—по ГОСТ 4670—67, теплостойкость по Вика—по ГОСТ 10565—69, удельную ударную вязкость—по ГОСТ 19109—73.

ԼՅՈՆԻ ՄԱՍՆԻԿՆԵՐԻ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒԹԱՅԻՆ ԶԵՎԱՓՈՆՈՒԹՅԱՆ ԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏ-ԿԱՎԻՆՆԻ ԿՈՄՊՈԶԻՏՆԵՐԻ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎԵՐԱ

Ս. Մ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Գ. Վ. ՓՈՔՐԻՅԱՆ, Ս. Ե. ՏՍԱՐԵԿՅԱՆ, Վ. Գ. ԿՐԻՆՅՈՎ
Ա. Լ. Ա. ՀԱՅՈՐԱՆ

Ուսումնասիրված են կավճով լցոնված կոմպոզիտների մեխանիկական հատկությունները կախված պոլիմերային ձևափոխիչ առկայությունից և տեսակից, Ցույց է տրված, որ միջֆազային ադհեզիոն փոխազդեցության ուժեղացումը հատկապես ցայտուն է արտահայտվում համեմատաբար բարձր լցոնավորման աստիճանների դեպքում: Վինիլացետատի և բուտիլակրիլատի առաձգական համապոլիմերների որպես ձևափոխիչներ օգտագործումը բերում է լցոնի մասնիկների ազդեցությանից և համապատասխանաբար կոմպոզիտների ամրության նվազման: Սակայն զլանման եղանակով այդ կարգի համապոլիմերներով մշակված լցոնների ձևափոխման աստիճանի իջեցումը և լցոնի մասնիկների ազդեցությունների քայքայումը բերում է կոմպոզիտների ամրության խիստ աճին:

THE EFFECT OF SURFACE MODIFICATION OF FILLER PARTICLES ON PROPERTIES OF POLY(VINYLACETATE)-CHALK COMPOSITES

S. M. AIRAPETYAN, G. V. POKRIKIAN, S. E. ISABEKIAN,
V. G. GRINEV and L. A. HAKOPIAN

It has been investigated the physicommechanical properties of composites depending on type of used polymer modifiers. It has been shown the use of elastomeric copolymers of vinyl acetate with butylacrylate leads to agglomeration of filler particles and correspondingly to decreasing of the strength characteristics of composites. But the increasing of tensile strength of composites can be obtained by decreasing of modification degree of filler and by rolling of filled materials.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ильин Л. Е. — Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М. Химия, 1978, с. 310.
2. Полимерные смеси/под ред. Д. Пола, С. Ньюмена т. 2, 1981, с. 453.
3. Broutman L. J., Agarwal B. D. — Polym. Eng. Sci., 1974, v. 14, № 8, p. 58'.
4. Arridge R. G. C. — Polym. Eng. Sci., 1975, v. 15, № 10, p. 757.
5. Шаулов А. Ю., Ляпунова М. А., Иванов Л. С., Владимиров Л. В. — Пласт. массы, 1988, № 7, с. 18.
6. Айрапетян С. М., Айвазян Г. Б., Акопян Л. А., Мацоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 12, с. 757.
7. Айрапетян С. М., Покрикян Г. В., Акопян Л. А. — Арм. хим. ж., 1991, т. 44, № 2, с. 123.
8. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. — Полимерные смеси и композиты. М. Химия, 1979.
9. Мирек О., Томка М. — Акриловые полимеры. М.—Л., Химия, 1966, с. 439.
10. Товмисян Ю. М., Тополкараев В. А., Кнунянц Н. Н., Ошмян В. Г., Берлин А. А., Олейник Э. Ф., Ениколопян Н. С. — ДАН СССР, 1983, т. 270, № 3, с. 649.
11. Тополкариев В. А., Товмисян Ю. М., Дубникова Н. Л., Петросян А. И., Мезишвили И. Н., Берлин А. А., Ениколопян Н. С. — ДАН СССР, 1986, т. 290, № 6, с. 1418.
12. Айрапетян С. М., Покрикян Г. В., Бадалян А. К., Исабекян С. Е., Израелян В. Р., Акопян Л. А. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 6, с. 392.
13. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии/под ред С. С. Волюцкого, Р. М. Панич. М., Химия, 1974, с. 224.