

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАПОЛНЕННОГО ПОЛИСТИРОЛА, ПОЛУЧЕННОГО ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫМ НАПОЛНЕНИЕМ С ЛОКАЛИЗАЦИЕЙ МОНОМЕРА В ЗОНЕ ПОВЕРХНОСТИ НАПОЛНИТЕЛЯ

Г. Б. АЙВАЗЯН, С. М. АПРАПЕТЯН и Л. А. АКОПЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 13 I 1995

Методом полимеризационного наполнения с локализацией мономера в зоне поверхности наполнителя получены композиты на основе мела, модифицированного сополимерами стирола с метакриловой кислотой, и тройного сополимера стирола, акрилонитрила и этилакрилата. Данный метод позволяет получать мелкодисперсные порошки композитов, отличающихся более равномерным распределением минеральной компоненты в органической по сравнению с аналогичными материалами, наполненными необработанным мелом. Данный фактор, а также усиление адгезионного взаимодействия на межфазной границе позволяют получать композиты с повышенными прочностными показателями.

Табл. 1, библиоц. ссылок 7.

Традиционные методы полимеризационного наполнения полимеров, при всех своих преимуществах [1], не всегда гарантируют равномерное распределение частиц наполнителя в полимерной матрице. Так, весьма удачно осуществление суспензионной полимеризации стирола в присутствии мела, играющего одновременно роль стабилизатора суспензии в процессе полимеризации и обеспечивающего получение мелкодисперсного порошка наполненного полимера. Однако распределение наполнителя в полимерной матрице полученного композита далеко от идеального, что с неизбежностью сказывается на физико-механических свойствах полимерного материала.

Нашими исследованиями показана возможность нового метода полимеризационного наполнения с локализацией мономера в зоне поверхности наполнителя [2, 3]. Локализация мономера осуществляется при добавлении его к водной суспензии наполнителя, предварительно модифицированного латексами карбоксилсодержащих полимеров. Наличие привитой к поверхности минеральной компоненты полимерной шубы обеспечивает полное и равномерное поглощение (локализацию) мономера в зоне поверхности наполнителя. Полимеризация в описанной системе позволяет получать мелкодисперсные порошки композита, отличающегося улучшенным распределением минеральной компоненты в органической. Весь процесс может осуществляться в одном реакторе, что также является преимуществом метода. Изменение химической природы полимерного модификатора позволяет получать материалы с различными свойствами, при этом отсутствует необходимость изменения аппаратного обеспечения процесса.

Идея практически осуществлена на примере наполнения полистирола мелом. В качестве полимерной «рубашки», возможно, химически связанной с мелом, использованы карбоксилсодержащие сополимеры стирола. При модификации мела латексами карбоксилсодержащих сополимеров стирола наблюдается бимодальное распределение по размерам частиц наполнителя [4]. Причем мода крупных частиц обеднена полимерным покрытием. Это создает возможность отказаться при суспензионной полимеризации от дополнительного введения в систему стабилизатора суспензии. Эту роль с успехом выполняет менее модифицированная часть мела. Исследования проводились с использованием в качестве модификатора латекса сополимера стирола с метакриловой кислотой при содержании последней 1.0 масс.%. Степень модификации поддерживали постоянной (5 масс.ч/100 масс.ч. мела). Осуществляли суспензионную полимеризацию в зоне поверхности наполнителя смеси мономеров (стирол, акрилонитрил и этилакрилат при массовом соотношении соответственно 80:15:5 и 50:5:45). Такой выбор обусловлен двумя причинами: во-первых, свойства сополимеров стирола с акриловыми мономерами лучше, чем гомополимеров стирола, и, во-вторых, суспензионная полимеризация стирола для полноты полимеризации требует высоких температур (130°, [5]), в то время как сополимеризация с такими мономерами, как акрилонитрил или этилакрилат [6], протекает достаточно быстро и полно при относительно умеренных температурах (60 ÷ 90°).

Параллельно с модифицированным мелом в качестве наполнителя был использован природный сепарированный мел без предварительной модификации его поверхности. Модификация латексами сополимеров стирола способствует «измельчению» наполнителя, одновременно такая модификация обеспечивает равномерное распределение наполнитель-полимер за счет того, что происходит локализация мономера вокруг частиц мела в слое модификатора, набухающего в этом мономере. Проведенные микроскопические исследования тонких пленок композитов двух типов наглядно показали качественное различие в характере распределения частиц мела в полимерной матрице в пользу модифицированного наполнителя.

Исследована зависимость прочностных характеристик полученных композиционных материалов от степени наполнения (табл.). Во всем интервале степеней наполнения свойства материала с модифицированным мелом значительно лучше, чем в случае необработанного мела. Это обусловлено как меньшими размерами частиц мела, его существенно лучшим распределением в материале, так и оригинальностью поверхности наполнителя, на которой и наблюдается начало разрушения материала при приложении нагрузки, и чем хуже адгезия полимера к наполнителю, тем легче это разрушение происходит. Все отмеченные факторы имеют место и работают на улучшение прочностных характеристик композитов.

Интересно, что, если наполнение необработанным мелом ухудшает физико-механические свойства композитов во всем исследованном интервале изменений степени наполнения, то введение в композицию модифицированного мела первоначально (при низких степенях наполнения) улучшает удельную ударную вязкость и предельный угол изгиба исследуемых материалов. Подобное возможно, если частицы жесткого наполнителя способствуют зарождению микротрещин и одновременно тормозят прорастворение их, что приводит к увеличению деформируемости материала и удельной ударной вязкости.

Таблица

Физико-механические свойства полистирольных пластикоз*

Образцы	Степень наполнения, масс. %	Прочность на изгиб, МПа	Предельный угол изгиба, град	Удельная ударная вязкость, кДж/м ²
1	—	83,2	15	4,0
2	15,0	41,7	13	1,8
3	30,0	41,5	10	1,4
4	15,0	56,4	35	5,2
5	30,0	54,3	25	3,6
6	40,0	43,4	9	1,5
7	15,0	49,6	47	6,7

* 1 — сополимер стирол : акрилонитрил : этилакрилат при массовом соотношении мономеров 80 : 15 : 5; 2—6 — полимерные композиты на основе сополимера по п. 1 (2 и 3 — наполненные немодифицированным мелом, 4—6 — модифицированный наполнитель); 7 — композиционный материал на основе сополимера стирол, акрилонитрил и этилакрилата при массовом соотношении мономеров 50 : 5 : 45, наполненный модифицированным мелом.

При повышении степени наполнения выше некоторой критической величины эффект стабилизации трещин должен существенно уменьшаться и даже исчезать [7] и поэтому дальнейшее увеличение содержания наполнителя ухудшает прочностные свойства композиционного материала.

Таким образом, проведенными исследованиями показано, что метод полимеризационного наполнения с локализацией мономера в зоне поверхности наполнителя позволяет получать композиты с равномерным распределением наполнителя в полимерной матрице и повышенными физико-механическими свойствами.

ՊՈԼԻՄԵՐԻԶԱՑԻՈՆ ԼՅՈՆԱՎՈՐՄԱՆ ԼՅՈՆԻ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹԻ ԳՈՏՈՒՄ
ՄՈՆՈՄԵՐԻ ՏԵՂԱՓԱԿՄԱՐԻ ՍՏԱՑՎԱԾ ԼՅՈՆՎԱԾ ՊՈԼԻՍՏԻՐՈՒ
ՖԻԶԻԿՈ-ՄԵԽԱՆԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Գ. Բ. ԱՅՎԱԶՅԱՆ, Ս. Մ. ԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ և Լ. Ա. ՀԱԿՈՔՅԱՆ

Պոլիմերիզացիոն լցոնավորման՝ մոնոմերի տեղափակմամբ լցոնի մակերևույթի դոտում, եղանակով ստացվել են կոմպոզիտներ ստիրոլ-մեթակրիլաթթու համապոլիմերով ձևափոխված կավճի և ստիրոլ-ակրիլոնիտրիլ-էթիլակրիլատ եռակի համապոլիմերների հիման վրա:

Յույց է տված, որ վերը նշված լցոնավորման եղանակը թույլ է տալիս ստանալ կոմպոզիտի մանրահատիկ փոշի, լցոնի ավելի հավասարաչափ րաշխմամբ պոլիմերի զանգվածում համեմատ նյութերի շձևափոխված կավճի հիման վրա:

Այդ հանգամանքը, և այն, որ լցոնի մակերեսի ձևափոխումը բերում է աղհնղիայի ուժեղացմանը միջֆազային սահմանի վրա ապահովում են համապատասխան կոմպոզիտների ամրային հատկությունների աճ:

THE PHYSICOMECHANICAL PROPERTIES OF FILLED
POLYSTYRENE MADE BY A FILLING POLYMERIZATION METHOD
WITH LOCALIZATION OF THE MONOMER
ON THE FILLER SURFACE

G. B. AIVAZYAN, S. M. AIRAPETYAN and L. A. HAKOPYAN

The composites based on chalk modified with styrene-methacrylic acid copolymer and ternary copolymers of styrene-acrylonitrile-ethyl acetate have been made by polymerization filling method with localization of the monomer on the filler surface.

The elaborated method permits to get the powder of composites with more uniform distribution of the filler particles in polymer matrix, than in case of filled materials based on untreated chalk.

The modification of chalk surface with carboxyiated copolymer results the enhancing of interfacial adhesion interaction.

The mentioned above both factors lead to increasing of the mechanical properties of composites based on modified chalk.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ениколопов Н. С. — Природа, 1980, № 8, с. 62.
2. Айвазян Г. Б., Айрапетян С. М., Бидилян А. К., Акопян Л. А., Мацоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 8, с. 508.
3. Айвазян Г. Б. — Модификация мела полимерными карбоксилатными латексами и свойства композитов на его основе. Автореферат дисс. на соис. уч. ст. канд. хим. наук. Автореферат канд. дисс. Ереван, 1990, с. 18.
4. Айвазян Г. Б., Айрапетян С. М., Исабекян С. Е., Акопян Л. А. — ДАН Арм. ССР, 1987, т. 85, № 5, с. 212.
5. Лувинк Р., Ставермин А. — Химия и технология полимеров/пер. с нем. под ред. М. М. Котона. М.—Л., Химия, 1965, с. 676.
6. Хэм Л. — Сорчлимеризация/пер. с англ. под ред. В. А. Кабанова. М., Химия, 1971, с. 616.
7. Тополакаев В. А., Товмациян Ю. М., Дубникова И. Л., Петросян А. И., Мешкова И. Н., Берлин А. А., Ениколопов Н. С. — ДАН СССР, 1986, т. 290, № 6, с. 1418.