

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 53, №1-2, 2000 Химический журнал Армении

УДК 678.046.3 + 678.744

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ МЕЛ-КАРБОКСИЛАТНЫЙ ПОЛИМЕР
В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

А. Г. ГЗЫРЯН, М. Л. АКОПЯН, С. М. АЙРАПЕТЯН и Л. А. АКОПЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 11 VI 1998

На известных и новых данных совместно рассматриваются зависимости некоторых параметров модификации мела латексами сополимеров стирола, хлоропрена, метилметакрилата с метакриловой кислотой и винилацетата с кротоновой кислотой методом гетероадагуляции и свойств композиционных материалов на основе модифицированного мела от наличия и количественного содержания кислотных групп в модификаторе. Обсуждается вопрос возможности образования химической связи мел-карбоксилатный сополимер как причины повышения адгезионного взаимодействия на границе фаз полимер-наполнитель.

Библ. ссылок 12.

Полимеры применяются преимущественно в виде композиций, содержащих различные добавки, среди которых основная доля приходится на наполнители. Свойства полимерных композиционных материалов обусловлены, в частности, сродством (адгезией) между полимером и наполнителем [1], которое, согласно литературным данным, можно повысить, химически связывая полимер с наполнителем. Достигается это полимеризацией мономера в присутствии наполнителя, предварительной фиксацией на его поверхности катализатора [2,3] или инициатора [4,5] полимеризации или веществ, имеющих способную к полимеризации двойную связь [5]. Благодаря этому полимерные цепи берут начало с поверхности наполнителя, в первом случае, или наполнитель "вовлекается" в сополимеризацию — во втором, полимерная фаза формируется на поверхности наполнителя и, по мнению авторов, химически связана с ним.

Другой возможный путь создания полимерных композитов с химически связанными фазами является гетероадагуляция из латекса на поверхность мела полимеров, содержащих карбоксильные

группы [6]. Нами проведены исследования в этом направлении с латексами сополимеров (СП) карбоксилсодержащих мономеров с небольшим содержанием последних. Изучены зависимости максимального количества спонтанно осаждаемого на поверхность мела полимера, максимальной степени модификации $\gamma_{\max}$ и количества неэкстрагируемого с поверхности модифицированного мела полимера (α) от содержания карбоксильных групп в СП. Представляет определенный интерес совместное рассмотрение ранее полученных результатов и сопоставление их с некоторыми новыми данными, в частности, по той причине, что, на первый взгляд, имеются противоречивые данные с точки зрения возможности образования химической связи между полимером и мелом. Так, $\gamma_{\max}$ в случае сополимерного латекса стирола (Ст) и метакриловой кислоты (МАК) находится в обратной зависимости от содержания карбоксильных групп в СП [7]. При увеличении количества МАК в СП от 0,5 до 10,0 масс.% $\gamma_{\max}$ уменьшается от 12,0 до 5,0 масс.%. Аналогичная картина наблюдается также при гетероадагуляции полимера на поверхности мела из латекса сополимера винилацетата (ВА) и кротоновой кислоты (КК) [8]. При увеличении содержания кислоты от 0,1 до 2,0 мол.% $\gamma_{\max}$ уменьшается от 14,5 до 4,5 масс.%, в случае гомополимерного латекса ПВА $\gamma_{\max}$ составляет 23,0%. Создается впечатление, что наличие реакционноспособных по отношению к мелу карбоксильных групп не способствует увеличению $\gamma_{\max}$, а наоборот, препятствует.

Количество полимера, самопроизвольно осаждающегося на мел из сополимерного латекса хлоропрен (ХП)–МАК, может даже превысить вес мела $\gamma_{\max} > 100$ масс.%, что не может быть обусловлено взаимодействием кислотных групп с мелом — при $\gamma = 10$ масс.% полимера достаточно было бы для полного покрытия поверхности мела с затруднением контакта новых порций полимера с поверхностью мела.

Количество неэкстрагируемого с поверхности мела полимера при одинаковом количестве осажженного на мел полимера (γ) Ст–МАК тем больше, чем больше содержание МАК, что может свидетельствовать о химической связи мел–полимер. Однако в случае СП ММА–МАК [9] и ВА–КК [8] количество неэкстрагируемого полимера не зависит от содержания карбоксилсодержащего мономера и колеблется в пределах 0,9–1,2 масс.%, в первом случае и 1,7–2,0 масс.% — во втором. Обсуждение вопроса возможности образования химической связи между полимером и наполнителем, связанное с рассуждениями о количестве неэкстрагируемого полимера, не корректно, поскольку при экстракции имеет место взаимодействие мела с раствором карбоксилсодержащего СП, когда поли-

мерные латексные частицы, не взаимодействовавшие с мелом химически, растворяясь, могут взаимодействовать на молекулярном уровне. Помимо этого, надо отметить, что неэкстрагируемость полимера еще не говорит о химической связи, т.к. она обусловлена не только взаимодействием полимер-наполнитель, но и наполнитель-растворитель и полимер-растворитель. В самом деле, количество неэкстрагируемого полимера с поверхности мела, модифицированного латексами гомополимеров ВА и ММА того же порядка, что и в случае латексов их карбоксилатных СП.

Еще один критерий, который мог бы пролить свет на проблему возможности образования химической связи между полимером и наполнителем — размер и распределение по размерам частиц мела при модификации латексами карбоксилсодержащих СП. При модификации мела сополимерными латексами Ст-МАК распределение бимодальное: фракция малых размеров состоит из модифицированных (покрытых полимером) частиц, при этом эффективность модификатора (уменьшение размеров частиц при одинаковой степени модификации $\gamma = 5$ масс.%) повышается (размеры частиц уменьшаются от 9 до 4 мкм) с увеличением содержания МАК в СП (от 0,5 до 5,0 масс.%). При модификации мела латексами сополимеров ММА-МАК наблюдается противоположная зависимость — уменьшению размеров частиц мела (деагрегации от 12 до 3 мкм) способствует уменьшение содержания МАК в СП (от 0,86 до 0,43 мол.%). Установлено, что собственные размеры латексных частиц сополимеров Ст-МАК уменьшаются от 2200 до 800 Å при увеличении количества МАК в СП от 0,5 до 1,0 масс.%, а в случае СП ММА-МАК, наоборот, размеры латексных частиц увеличиваются от 2500 до 3800 Å при увеличении содержания МАК от 0 до 2,6 масс.%.

Таким образом, результаты не противоречивые, в обоих случаях эффективность модификации тем выше, чем меньше размеры латексных частиц, т.е. она только косвенно связана с содержанием кислотного сомономера — решающим фактором являются размеры частиц латекса. При модификации мела сополимерными латексами ВА-КК не происходит изменения размеров частиц мела, а в случае сополимерных латексов ХП-МАК происходит агрегация частиц мела и при соотношении полимер:мел, 1:1 размер агломератов мела достигает ~3 мм. Таким образом, этот критерий также однозначно не дает ответа на вопрос о возможности образования химической связи полимер-мел.

То обстоятельство, что на меле могут спонтанно коагулировать также латексы полимеров, не содержащих карбоксильные группы, и не коагулировать латексы карбоксилсодержащих полимеров в зависимости от типа эмульгатора, еще больше осложняет выявление

роли карбоксильных групп при гетероадагуляции и вопрос химической связи полимер-наполнитель.

С целью упрощения задачи изучено взаимодействие СП ВА-КК с мелом в растворе — в ацетоне (адсорбция СП на мел из растворов) [10]. Максимальное значение адсорбции не превышает 0,6% (от веса мела) и не зависит от содержания карбоксильных групп вплоть до 2,0%. Картина существенно не меняется при изменении концентрации растворов полимеров от 0,4 до 2,0 г/100 мл. Добавление воды к ацетоновому раствору способствует адсорбции (1,2%). Причины могут быть разные: ухудшение термодинамического сродства растворителя к полимеру; возможность образования водородных связей между полимером и адсорбированной на поверхности мела водой; увеличение степени диссоциации кислотных групп, облегчающее химическое взаимодействие с мелом. Уменьшение адсорбции при переходе к растворам СП в бензоле или хлороформе также можно объяснить двояко: образованием химической связи с уменьшением степени диссоциации, и гидрофобностью бензола и хлороформа, из-за чего ухудшается смачиваемость гидрофильной поверхности мела.

Следует отметить, что максимальная адсорбция сополимеров ВА-КК на мел из растворов ацетон-вода практически совпадает с $\gamma_{\max}$ при латексной модификации, когда для экстракции был использован ацетон. По-видимому, при высушивании модифицированного латексом мела не удастся полностью удалить остаточную влажность от гидрофильного наполнителя. Не исключается, что неэкстрагируемая часть полимера, скоагулированного из латекса на поверхности мела при модификации, частично формируется при экстракции, т.е. и в этом случае имеет место модификация растворами полимеров.

Полученные результаты вносят сомнение в представление, что движущей силой гетероадагуляции сополимерных латексов, содержащих карбоксильную группу, является их реакция с карбонатом кальция. Более правдоподобны литературные данные, согласно которым, гетероадагуляция латексов на поверхности неорганических веществ обусловлена переадсорбированием на их поверхности эмульгатора, в результате чего нарушается стабильность латексов и полимер осаждается на поверхности наполнителя.

Для выяснения этого вопроса изучена зависимость гетероадагуляции от количества эмульгатора, предварительно адсорбированного на поверхности мела (от степени насыщенности поверхности мела эмульгатором). Опыты проводились на примере гетероадагуляции на мел гомополимерных латексов ВА-КК.

Как показали опыты, увеличение концентрации олеата натрия в водной суспензии мела от 0,5 до 2,0 г/20 мл приводит к уменьшению

количества спонтанно осаждаемого на поверхности мела гомополимера ВА от 1,6 до 1,0 г/100 г мела и сополимера ВА-КК (содержание КК 0,2%) от 14 до 5 г/100 г мела. Таким образом, хотя не исключается образование химической связи между поверхностью мела и карбоксилатными сополимерами, однако решающей является адсорбция эмульгатора на мел.

Решению проблемы химической связи неорганический наполнитель-полимер могло способствовать рассмотрение зависимости свойств композиционных материалов на основе модифицированного мела от наличия и содержания карбоксильных групп в полимере-модификаторе. Исследования показали, что при модификации мела латексами XII-МАК, содержащими 0,1% МАК, повышение γ до 10% приводит к увеличению прочности на разрыв вулканизата при одинаковом 30% наполнении ПХП указанным модифицированным мелом от 10,0 до 13,8 МПа. Мел — неактивный наполнитель, и повышение степени наполнения им, как правило, приводит к понижению прочности на разрыв. В данном случае факты говорят в пользу образования химической связи при модификации поверхности мела карбоксилатными СП. Прочность на разрыв вулканизатов при постоянных степенях модификации и наполнения уменьшается при увеличении содержания МАК в хлоропреновом СП. Увеличение содержания МАК в модификаторе может привести к увеличению доли привитого к поверхности мела СП, вследствие чего повысится жесткость пограничного с мелом полимерного слоя, что и может служить причиной отрицательного эффекта.

Вышеприведенные данные получены при использовании хлоропренового каучука марки КР-50. Исследования продолжены с ПХП марки ПНК.

Замечено, что при использовании модифицированного мела в качестве наполнителя вязкость по Муни больше, чем в случае немодифицированного.

Вязкость по Муни весьма чувствительна к гель-фракциям. На поверхности модифицированного мела карбоксилатный СП хлоропрена частично не растворим из-за химической прививки, и поверхностный слой можно рассматривать как гель-фракцию. При использовании модифицированного мела в резиновой смеси наблюдается повышение термостабильности, прочности на разрыв при температурах выше 30°C, стойкости к старению и электроизоляционных свойств вулканизатов. Эти факты также можно объяснить возможностью образования химической связи полимер-наполнитель.

Степень набухания ПХП в бензоле составляет 180 масс.%. Для композита, содержащего 26 масс.% мела, она увеличивается до 270 масс.% (в пересчете на чистый каучук) из-за образования вакуо-

лей, которые заполняются растворителем [11]. Если мел предварительно модифицирован СП ХП-МАК (содержание кислоты 0,1 масс.%), степень набухания снижается почти до значения для чистого ПХП и составляет 196 масс.%. Наблюдаемое явление можно объяснить наличием химической связи мел-СП ПХП-МАК, препятствующей образованию вакуолей.

Изменение свойств полимера в пограничном слое полимер-наполнитель также может являться критерием прочности связи между полимером и наполнителем. В частности, зависимость T_g от содержания МАК выражена сильнее для полимера на поверхности мела, чем для свободного полимера, что говорит о сильном взаимодействии полимер-наполнитель в случае СП Ст-МАК-мел и объясняется возможностью химической связи. В самом деле, в ИК спектре мела, модифицированного СП Ст-МАК, имеются характерные для COO^- группы поглощения в области $1610\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, что является результатом солеобразования, т.е. химической связи между мелом и карбоксильными группами полимера-модификатора.

В случае ПВА свойства композиционных материалов, полученных полимеризационным наполнением с локализацией мономера в зоне поверхности наполнителя, предварительно модифицированного как гомо-, так и сополимерами ВА, мало зависят от степени модификации и содержания КК. Близкими свойствами характеризуются также композиты, полученные суспензионной полимеризацией ВА в присутствии мела. Впечатление такое, что химическая связь полимер-наполнитель или не образуется, или при образовании существенно не влияет на физико-механические свойства композитов на основе ПВА; скорее всего, второе, поскольку адгезия мел-ПВА достаточно велика.

Исследованы модули упругости пластифицированного поливинилхлорида (ПВХ), наполненного мелом, немодифицированным и модифицированным ПВА и СП ВА-КК, существенно зависящие от адгезионного взаимодействия на межфазной границе [12]. Относительные модули упругости композитов (отношение модуля композита к модулю ненаполненного полимера) имеют максимальные значения для систем на основе мела, модифицированного карбоксилатным СП, что также свидетельствует о химическом взаимодействии на границе раздела фаз.

Физико-механические показатели измеряются, как правило, для предметов определенной формы, полученных высокотемпературным прессованием. Возможно, что образованию химической связи способствуют как высокие температуры, так и давления. При попытке определения состава для композита мел-ВА-КК после прессования оказалось, что при экстракции имеет место помутнение раство-

ра, в котором и после фильтрации обнаруживаются ионы кальция, проходящие в раствор, по-видимому, вместе с карбоксилатным полимером. При взаимодействии мела с карбоксилатным полимером возможно образование соли, однако катионы кальция частично могут уже не "принадлежать" мелу.

Таким образом, совместное обсуждение результатов показывает, что физико-механические свойства композитов, полученных на основе мела, модифицированного полимерами путем гетероадагуляции из латексов, в большинстве случаев зависят от наличия и количественного содержания карбоксилатных групп в латексном полимере; в других случаях свойства композитов определяются иными факторами, и роль крабоксильных групп ослабевает. В первом случае роль карбоксильных групп связана с увеличением адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз мел-полимер, вероятнее всего, за счет образования химических связей между полимерным модификатором и наполнителем.

ԿՈՄՊՈԶԻՑԻՈՆ ՆՅՈՒԹԵՐՈՒՄ ԿԱՎԻՃ-ԿԱՐԲՕՔՍԻԼԱՏԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐ ՓՈԽԱԶԳԵՑՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ա. Գ. ԳԶԻՐՅԱՆ, Մ. Լ. ՀԱԿՈՅԱՆ, Ս. Մ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ և Լ. Ա. ՀԱԿՈՅԱՆ

Պոլիմերային կոմպոզիցիոն նյութերի հատկությունները որոշվում են, մասնավորապես, ադհեզիայով պոլիմեր-լցանյութ ֆազերի բաժանման սահմանում: Ադհեզիայի պակասը կարելի է լրացնել պոլիմեր-լցանյութ ֆիմիական կապով: Այդ նպատակին հասնելու ուղիներից մեկը կավճի ձևափոխումն է կարբոքսիլ պարունակող համապոլիմերներով, որն իրականացվում է լատեքսների հետերոադադուլյացիայով: Աշխատանքը նվիրված է պոլիմեր-լցանյութ ֆիմիական կապի առաջացման հնարավորության հարցին մեթիլմեթակրիլաթթվի հետ ստիրոլի, բյուրոպրենի, մեթիլմեթակրիլատի և կրոտոնաթթվի հետ վինիլացետատի համապոլիմերներով կավճի նշված ձևափոխության ժամանակ: Խնդիրը թելադրված է այդ հարցի կապակցությամբ թվացող հակասական տվյալների գոյությունը: Հայտնի օրինակների և նոր, չհրատարակված տվյալների հիման վրա համատեղ քննարկվում են որոշ պարամետրերի (կավճի վրա ինքնաբերաբար նստող պոլիմերի առավելագույն քանակության և չլորզվող պոլիմերի քանակության, ձևափոխման ժամանակ կավճի մասնիկների չափերի և ըստ չափերի բաշխվածության, կավճի վրա լուծույթներից կարբոքսիլատային համապոլիմերների ադսորբցիայի) և ձևափոխված կավճի հիման վրա կոմպոզիցիոն նյութերի հատկությունների (խզման ամրություն, ըստ մոնիի մածուցիկության, ուռչեցման աստիճանի, կավճի մակերևութի վրա պոլիմերի ապալեցման ջերմաստիճանի, առաձգականության մոդուլը) ձևափոխիչ պոլիմերում կարբոքսիլային խմբերի առկայության և քանակական պարունակությունից ունեցած կախվածությունները: Փաստարկվում է, որ մեծ մասամբ գոյություն ունի որոշակի կախվածություն, պայմանավորված այն ֆազերի բաժանման սահմանում ադհեզիոն փոխազդեցության մեծացմամբ և հավանաբար, վկայում է ֆիմիական կապի հնարավորության մասին: Կան նաև դեպքեր, երբ կոմպոզիտների հատկությունները որոշվում են այլ գործոններով և կարբոքսիլային խմբերի դերը թուլանում է:

ABOUT INTERACTION OF CHALK-CARBOXYLATED POLYMER IN COMPOSITES

A. G. GZIRYAN, M. L. HAKOPYAN, S. M. HAYRAPETYAN and **L. A. HAKOPYAN**

It is well known, that adhesion between filler and polymer is one of the crucial factors determining the properties of composites. The low affinity of mineral filler to polymer matrix can be increased by support surface modification, especially, with compounds capable to form polymer-filler bonds.

The present report is related to study of possibility of chemical bonds formation in chalk-polymer interface, as a result of the filler surface modification by copolymeric latexes of styrene, chloroprene, methyl methacrylate with methacrylic acid and vinyl acetate with crotonic acid.

On the basis of the known facts and new unpublished data it is considered some parameters of the modification processes (the highest quantity of polymer spontaneously deposited from latexes on chalk and non-extracted from the filler surface; the chalk particle size and distribution; the adsorption of the carboxylated copolymers from their solutions to chalk) and properties of composites (tensile strength; Mooney viscosity; swelling degree; the glass transition temperature of polymers at chalk surface; elasticity modulus) depending on the presence and content of carboxylic groups in the polymer modifiers.

It is stated, that in most cases there is clear evidence that acidic groups introduction into modifiers leads to interfacial adhesion interaction enhancement, probably due to chemical bonds forming between the filler and polymer.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Nicolais L., Guerre G., Migliaresi C., Nicodemo L. // Di Benedetto Composites 12, 1981, p.33.
- [2] Ениколопов Н.С. // Композиционные полимерные материалы. Природа. 1980, №8, с.62.
- [3] Констандов Л.А., Ениколопов Н.С., Дьячковский Ф.С., Новакшонова Л.А., Гаврилов Ю.А., Кудинова О.И., Маклаков Т.А., Акопян Л.А., Брикентейн Х.А. // А.с. СССР №763379 // Б.И. 1980, №34.
- [4] Иванчев С.С. // Радикальная полимеризация, Л., Химия, 1985, с.224.
- [5] Иванчев С.С., Дмитриенко А.В. // Успехи химии, 1982, т.51, №7, с.1173.
- [6] Заводчикова Н.Н., Попов В.А., Кубовская Н.И., Яновская Д.М., Батуева Л.И., Осипова Х.А., Гузеев В.В., Борт Д.Н., Зубов В.П., Кабанов В.А. // Пластмассы, 1985, №1, с.50.
- [7] Айрапетян С.М., Айвазян Г.Б., Исабекян С.Е., Акопян Л.А., Мацюян С.Г. // Арм. хим. ж., 1988, т.41, №11, с.693.
- [8] Айрапетян С.М., Покрикян Г.В., Бадалян А.К., Исабекян С.Е., Акопян Л.А. // Арм. хим. ж., 1989, т.42, №6, с.392.
- [9] Даниелян А.В., Айрапетян С.М., Исабекян С.Е., Израелян В.Р., Акопян Л.А., Мацюян С.Г. // Пластмассы, 1989, №6, с.60.
- [10] Минясян П.Г., Акопян М.Л., Гзырян А.Г., Акопян Л.А. // Уч. зап. ЕГУ, 1996, №2, с.53.
- [11] Разрушение / под ред. Либовица Г.М. Мир, 1976, т.7, с.470.
- [12] Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М., Химия, 1978, с.312.