

ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОЕ НАПОЛНЕНИЕ КАК МЕТОД
ПОЛУЧЕНИЯ ГОТОВЫХ НАПОЛНЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

С. М. АЙРАПЕТЯН, В. Г. ТОВМАСЯН, А. С. БАБАНОВА,
Ш. М. МАНУКЯН и С. М. МИРЗОЯН

Институт общей и неорганической химии им. М.Г.Манвеляна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 22 XI 1998

Исследована возможность получения готовых прочных, высоконаполненных материалов на основе диметилвинилэтинилкарбинола и хлорида калия непосредственно в ходе синтеза термопластичной матрицы.

Рис. 1, библи. ссылок 6.

За последние 20 лет широкое развитие получили методы полимеризационного наполнения термопластов, предусматривающие получение наполненных пресс-порошков непосредственно в ходе синтеза полимерного связующего [1-3].

Наряду с этим большой практический и научный интерес представляет так называемый метод химического формования, по которому формирование полимерной матрицы совмещается с процессом получения конечного готового, наполненного материала. Этот метод наиболее разработан для композитов на основе термореактивных полимерных связующих, где конечный материал формируется в процессе отверждения матрицы [4]. Однако значительно менее исследованы процессы получения готовых, с определенной геометрической конфигурацией, дисперсно-наполненных материалов, формирующихся по ходу синтеза термопластичной матрицы.

Цель данной работы — исследовать возможность получения прочных, высоконаполненных композитов (для начала простой цилиндрической формы) в процессе синтеза (методом радикальной полимеризации) термопластичной матрицы на основе диметилвинилэтинилкарбинола (ДМВЭК). В качестве модельного

дисперсного наполнителя был выбран хлористый калий (с диаметром частиц ≤ 100 микрон).

Как показали предварительные испытания, наиболее целесообразно использовать частично заполимеризованный карбинол в виде сиропа. Карбинольный сироп с добавкой перекиси бензоила (ПБ) в качестве инициатора радикальной полимеризации (содержание ПБ от 1 до 3 масс. % от сиропа) в определенных пропорциях смешивается с дисперсным наполнителем и заполняется в особо сконструированную форму. Реакционная смесь уплотняется при удельном давлении 8,5 МПа, которое остается постоянным до конца процесса полимеризации. Затем форма с уплотненной смесью прогревается 2 ч при 65°C и от 5 до 10 ч при 80°C в зависимости от концентрации инициатора. После завершения процесса полимеризации форма медленно охлаждается до комнатной температуры и извлекается готовое изделие.

Прочность на сжатие композита, содержащего 80 масс.% наполнителя, составляет 50 МПа, и не зависит от концентрации ПБ.

С целью упрочнения композитов было решено структурировать матрицу путем использования в качестве сомономера полифункционального соединения — триакрилоилгексагидро-симм-триазина (в количестве 5 масс.% от карбинола). Действительно, образование сетчатого полимера приводит к резкому упрочнению наполненных материалов. Изучение растворимости полимеров матрицы показало, что если гомополимер практически полностью растворим, то нерастворимая часть сополимера составляет примерно 83 масс.%.

Зависимость прочности на сжатие композитов от степени наполнения представлена на рисунке.

Прочность на сжатие ненаполненных гомо- и сополимеров составляет 28,5 и 54,4 МПа, а деформация — 9,5 и 9,0%, соответственно, причем оба они разрушаются хрупко, т.е. при определенных степенях наполнения проявляется эффект упрочнения полимерной матрицы.

Зависимость плотности наполненных образцов от степени наполнения (рис.) имеет аномальный характер и обусловлена тем, что при недостаточном количестве связующего реализуется более рыхлая упаковка частиц наполнителя при используемой стандартной нагрузке.

Известно, что одним из основных недостатков высоконаполненных систем является их хрупкость, поэтому столь важно применение эластичных полимерных связующих, сводящих этот нежелательный эффект к минимуму.

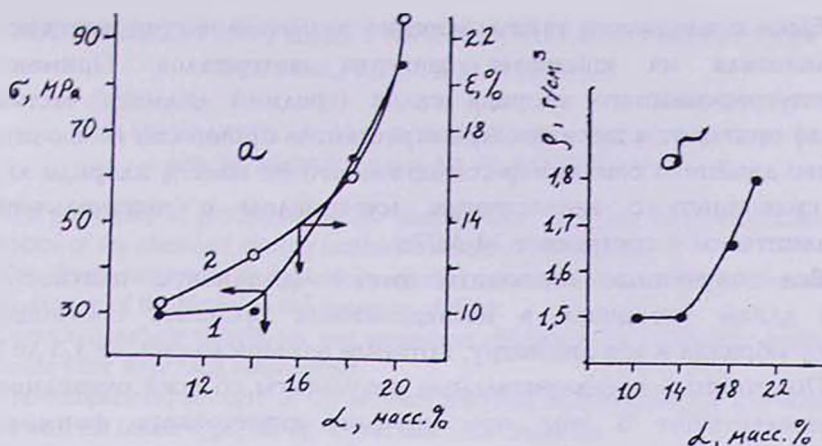


Рис. а — Зависимость прочности на сжатие (σ) и деформации (ϵ) композитов на основе двойных сополимеров от содержания полимера (α): 1 — прочность на сжатие, 2 — деформация. б — Зависимость плотности композитов (ρ) на основе двойных сополимеров от содержания полимера (α).

С этой целью в качестве третьего сомономера был использован бутилакрилат (БА), известный как внутренний пластификатор для многих виниловых и акриловых полимеров [5].

Введение от 10 до 30 масс.% БА в связующее уменьшает прочность полимерной матрицы на сжатие с 21,7 до 3,5 МПа, соответственно, увеличивая при этом ее эластичность. Так, деформация сополимера, содержащего 10 масс.% БА, составляет примерно 40%. Следует указать, что данные, полученные для ненаполненных сополимеров, содержащих ≥ 20 масс.% БА, являются на самом деле не прочностью на сжатие, а пределом вынужденной эластичности, т.к. не приводят к разрушению материалов и образцы после снятия нагрузки в течение нескольких часов при комнатной температуре почти полностью восстанавливают свою первоначальную форму.

Несмотря на уменьшение прочности матрицы с введением в состав сополимеров БА, повышенная эластичность связующего приводит к тому, что прочность соответствующих композитов не уменьшается, а в случае сополимера, содержащего 10 масс.% акрилата, даже значительно повышается по сравнению с аналогичным образцом, не содержащим пластифицирующую добавку, и составляет 75,8 МПа. Кроме того, возрастает эластичность наполненных образцов, деформация которых составляет в среднем 25-28%, а следовательно, снижается их хрупкость. В случае применения тройных сополимеров в качестве матрицы усиливающий эффект наполнителя сказывается более явно.

Было исследовано также влияние размеров частиц дисперсного наполнителя на конечные свойства материалов. Применение дезинтегрированного хлорида калия (средний диаметр частиц 5-7 мкм) приводит к некоторому возрастанию прочности композита на основе двойного сополимера, содержащего 82 масс.% хлорида калия, по сравнению с аналогичным материалом с неизмельченным наполнителем и составляет 70 МПа.

Все полученные композиты имеют одинаковую плотность по всей длине материала в исследованных пределах соотношений длины образца к его диаметру, которые варьировались от 1,5 до 8,0.

Полученные предварительные результаты со всей очевидностью свидетельствуют о том, что методом химического формования можно получить прочные, высоконаполненные материалы на основе диметилвинилэтилалкарбинола.

Экспериментальная часть

ДМВЭК очищали перегонкой при 60-61°/2 кПа. Очистка бутилакрилата осуществлялась по известной методике [6]. Гексагидро-симм-триазин переосаждали из гексана.

ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ԼՅՈՆԱՎՈՐՄԱՆ ԵՎԱՆԱԿՈՎ ԼՅՈՆՎԱԾ ՊԱՏՐԱՍԽ ԵՅՈՒԹԵՐԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ

Ս. Մ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Վ. Գ. ԹՈՎՄԱՍՅԱՆ, Ա. Ս. ԲԱԲԱՆՈՎԱ,
Շ. Մ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ և Ս. Մ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ

Պոլիմերիզացիոն լցոնավորման եղանակով ստացված են խիտ լցոնված, ամուր կոմպոզիտներ դիմեթիլլիինիլէթինիլկարբինոլի եւ կալիումի քլորիդի (մասնիկների տրամագիծը ≤ 100 միկրոն) հիման վրա: Ըստ մշակված եղանակի վերջնական նյութը ձևավորվում է կարբինոլի ռադիկալային պոլիմերացման ընթացքում լցոնի ներկայությամբ: Կարող ագենտի օգտագործումը էապես ազդում է կոմպոզիտների ամրության վրա: Կոմպոզիտների էլաստիկությունը աճում է պոլիմերային կապակցողի էլաստիկության հետ մեկտեղ, երբ որպես երրորդ համամոնոմեր օգտագործվում է բուտիլակրիլատ:

Ցույց է տրված, որ կալիումի քլորիդի մասնիկների չափսերի փոքրացումը (մինչեւ 7-10 միկրոն) բերում է կոմպոզիտների ամրության աճի:

Ստացված կոմպոզիտները ունեն միանման խտություն ըստ իրենց ընդերկանյական կտրվածքի եւ օժտված են մեծ ամրային հատկություններով:

POLYMERIZATION FILLING AS A METHOD FOR PRODUCTION OF FINAL, FILLED MATERIALS

S. M. HAYRAPETYAN, V. G. TOVMASYAN, A. S. BABANOVA,
Sh. M. MANUKYAN and S. M. MIRZOYAN

The possibility of production of the highly-filled, firm and final composites with application of the chemical casting method has been investigated.

The final composite is formed in special mould in the course of free-radical polymerization of the binder in the presence of filler.

Dimethylvinylethynylcarbinol and potassium chloride as thermoplastic matrix and particulate filler were used respectively.

The comparative strength of the polymer matrixes and composites were studied in respect with the binder type, filling degree and filler dispersity.

The combined use of the bonding agent with carbinol led to the considerable increase of composite strength up to 64 MPa.

The composites based on ternary copolymers (including butylacrylate as an inner plasticizer) exhibit not only high strength but also the increased elasticity.

Thus through the application of the chemical casting firm, highly-filled, final composites based on carbinol matrix can be obtained.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Костандов Л.А., Ениколопов Н.С., Дьячковский Ф.С., Новокшокова Л.А., Кудинова О.И., Маклакова Т.А., Гаврилов Ю.А., Акопян Л.А., Брикенштейн Х-М.А. А. с. 763379 (1976) // Б.И., 1980, №34, с. 129
- [2] Иванчев С.С., Дмитриенко А.В. // Успехи химии, 1982, т. 51, №7, с. 11787
- [3] Айрапетян С.М., Амбарцумян А.Ф., Даниелян В.А., Акопян Л.А., Маджоян С.Г. // Арм. хим. ж., 1988, т. 41 №5, с. 296
- [4] Пат. 4517035 (1985) США.
- [5] Марек О., Томка М. Акриловые полимеры, М., 1966, с. 250.
- [6] Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений, Л., Химия, 1972, с. 416.