

УДК 541.64:542.952.66.022.32

**ПОЛИМЕРИЗАЦИОННАЯ МОДИФИКАЦИЯ НАПОЛНИТЕЛЕЙ
И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА НАПОЛНЕННОГО
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

*Попов В. А., Гузеев В. В., Зверева Ю. А.,
Гришин А. И., Палаева Т. В., Савельев А. П.,
Потепалова С. Н.*

Исследована модификация минеральных наполнителей полимерами путем полимеризации мономеров на поверхности твердой дисперсной фазы. Показано, что прививка полимеров к поверхности наполнителей оказывает существенное влияние на физико-механические свойства наполненных ПВХ-композиций. Установлено влияние величины и состава полимерной оболочки на частицах твердой дисперсной фазы на реологические, физико-механические и технологические свойства наполненного ПВХ.

Введение значительных количеств дисперсного наполнителя в ПВХ затрудняет его переработку и ухудшает, как правило, физико-механические, технологические и эксплуатационные свойства материала [1]. Метод полимеризационного наполнения [2] позволяет в существенной мере устранить или снизить указанные недостатки.

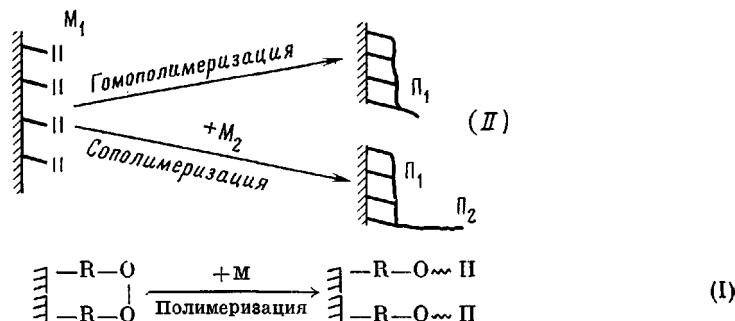
В настоящей работе изучены модификация наполнителей прививочной радикальной (со)полимеризацией и ее влияние на свойства наполненного ПВХ.

В работе использовали химически осажденный мел ($s_{уд}=3 \text{ м}^2/\text{г}$). Обработку имела пероксидянтарной кислотой (ПЯК) и акриловой кислотой (АК) осуществляли в среде органических растворителей (ацетон, метанол и т. д.). Содержание пероксидных и винильных групп на поверхности мела контролировали иодометрически (ПЯК), бромированием (АК), ИК-спектроскопией и по выделению CO_2 во время реакции. Полимеризацию винилхлорида (ВХ), акрилонитрила (АН), метилметакрилата (ММА), бутилакрилата (БА) в присутствии 20% мела, модифицированного ПЯК и АК, проводили в четырехлитровом реакторе в среде соответствующего мономера или в метаноле. Мономеры очищали от примесей известными способами. Содержание полимеров на наполнителе определяли гравиметрическим и элементным анализами. Гомополимер удаляли в аппаратах Сокслета экстракцией в течение 20 ч кипящими хлороформом, ДМФ и дихлорэтапом соответственно для ПММА, ПАН и ПВХ. Структуру поверхностного слоя изучали методом электронной микроскопии. Модифицированный наполнитель вводили в непластифицированные (жесткие) ПВХ-композиции. Реологические свойства (кривые течения) определяли с помощью капиллярного реометра «Инстрон» при температуре расплава 180°. Технологические исследования проводили на пластографе Брабендер и на экструдере PR-46 фирмы «Buss». Свойства композиции оценивали по стандартным методикам.

Полимеризация на поверхности дисперсной фазы позволяет осуществить направленное регулирование адгезионного взаимодействия макромолекул с наполнителем [3]. В принципе можно представить два типа такого взаимодействия. Первый из них обусловлен физической адсорбцией полимера и может быть реализован в условиях, обеспечивающих формирование макромолекул на поверхности частиц наполнителя без образования химических связей с ней. Подобная модификация легко осуществляется несколькими путями, например газофазной полимеризацией мономеров, высаждением макрорадикалов или макромолекул при полимеризации на поверхность дисперсной фазы или нанесением полимера из раствора. Второй тип взаимодействия характеризуется наличием химических спи-

вок между наполнителем и полимером, причем число их определяет прочность связи макромолекулы с поверхностью частиц наполнителя.

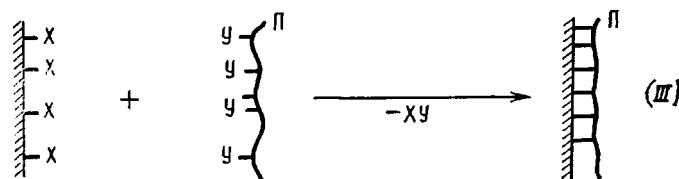
Так, химическая фиксация инициаторов (например, пероксидов) на поверхность с последующей полимеризацией [4–6] приводит к тому, что макромолекула пришивается к частице наполнителя одним концом, например по схеме



Если предварительно осуществляется прививка винилового мономера M_1 к поверхности дисперсной фазы, то последующая сополимеризация его сопровождается образованием макроцепи по схеме

Число химических связей с поверхностью наполнителя легко регулируется количеством привитого мономера M_1 .

Подобный модифицированный наполнитель можно получить также при обработке сополимерами Π с функциональными группами Y , способными реагировать с активными центрами X на поверхности частиц наполнителя, например по схеме

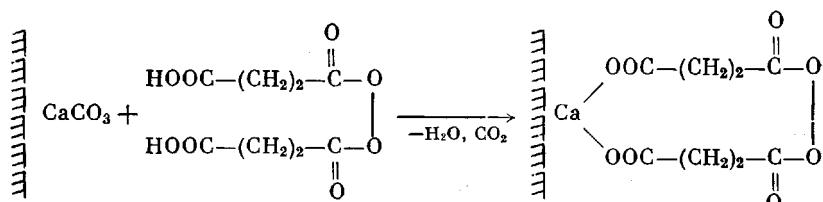


При такой модификации наполнителя используются, например, растворы или латексы сополимеров.

Во всех случаях происходит микрокапсулирование наполнителей в полимерную «рубашку», химическая структура которой, эластичность, толщина, количество гель-фракций, молекулярные и другие характеристики легко регулируются условиями модификации и природой мономеров.

Рассмотрим на примере наполненных мелом ПВХ-композиций, как влияет такая модификация на их физико-механические, реологические и технологические свойства.

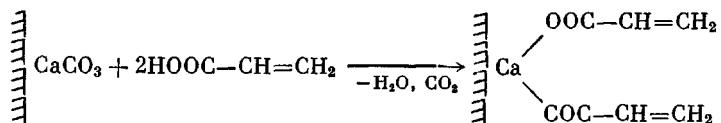
Химическую фиксацию инициатора на поверхности мела осуществляли пероксидацией его ПЯК по реакции [4]



При последующем инициировании полимеризации ВХ происходит образование полимера на поверхности пероксидированного мела по схеме (I), причем процесс протекает с затухающей скоростью из-за ограниченной набухаемости ПВХ в собственном мономере и с блокированием радикальных центров на поверхности образующимся полимером (рис. 1). Полимерная рубашка по морфологической структуре представляет собой глобуллярные образования (рис. 2), число и размер которых зависят от про-

должительности и условий реакции¹. Вследствие характерной для полимеризации ВХ интенсивной передачи цепи на мономер доля привитого ПВХ в полимерной рубашке невелика и составляет ~6,5%. Если же в качестве мономеров применяется ММА или АН, то количество полимерной гель-фракции возрастает до 30–80%.

Прививку винильных групп на поверхность частиц мела осуществляли при взаимодействии с АК по реакции



Последующая полимеризация адсорбированного мономера, инициированная, например, ПЯК, также приводит к образованию полимерной оболочки, состоящей из привитых макрочепей кислоты. Если же полимеризацию проводить в жидкой фазе второго мономера, то образуется привитой сополимер по схеме (II), одна часть которого Π_1 фиксирована на поверхности частиц за счет химических связей, а Π_2 образует внешнюю часть полимерной оболочки. Такая структура, по-видимому, позволяет регулировать, с одной стороны, адгезионную прочность взаимодействия оболочки с поверхностью наполнителя за счет числа спивок, а с другой — термодинамическое средство ее с полимерной матрицей, т. е. с ПВХ, изменяя природу свободного «хвоста» Π_2 . В качестве второго сомономера применяли ВХ, АН, БА, полимеры которых отличаются по термодинамическим характеристикам (параметры растворимости Гильдебрандта равны 19,6; 29,7 и 17,8 ($\text{Дж}/\text{см}^3$)^{1/2} для ПВХ, ПАН и ПБА соответственно [7]).

Доля привитого полимера зависит от концентрации АК на поверхности и в случае сополимеризации с ВХ достигает предельного значения ~26% при содержании АК ~1% и величине полимерной рубашки ~10% от концентрации мела (рис. 3, а). Специальные расчеты и эксперименты, проведенные нами по химической адсорбции АК, показали, что при этой концентрации происходит закрытие поверхности химически связанным монослоем мономера.

Полимерная рубашка имеет внешний вид, аналогичный предыдущему случаю (рис. 2), причем после удаления гомополимера и мела последовательной экстракцией дихлорэтаном и соляной кислотой привитой сополимер представляет собой сплошную полимерную пленку, которая сохраняется, по данным электронной микроскопии, и после переработки композиции. Привитой сополимер обогащен АК по сравнению с исходным соотношением мономеров. Так, при полимеризации в 20%-ной дисперсии мела с ВХ с поверхностной концентрацией АК, равной 1% от концентрации мела, образуются привитые макромолекулы, содержащие ~24% АК и ~76% ВХ.

На рис. 3, а представлена зависимость прочностных показателей — предела текучести при растяжении $\sigma_{t,p}$ и прочности при изгибе σ_b неспецифицированного ПВХ, наполненного мелом с полимерной рубашкой, от количества АК на наполнителе. Отличительной особенностью этой зависимости является повышение прочности до величины, близкой к ненаполненному ПВХ ($\sigma_{t,p}=50–55 \text{ МПа}$, $\sigma_b=65 \text{ МПа}$), при увеличении

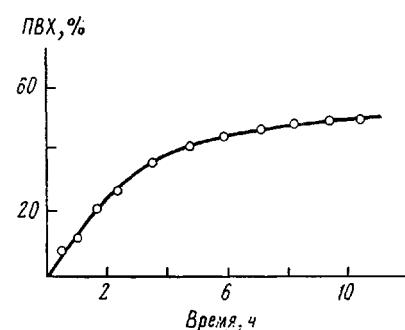


Рис. 1. Кинетика полимеризации ВХ ([ПВХ], % от содержания мела) в присутствии мела, модифицированного ПЯК при 65° [ПЯК]= $8,6 \cdot 10^{-6}$ моль/м²

¹ Электронно-микроскопические снимки образцов модифицированного мела получены Л. И. Батуевой и И. Н. Вишневской.



Рис. 2. Электронно-микроскопическая фотография поверхности частиц модифицированного мела

содержания АК до 1%, т. е. с усилением химического адгезионного взаимодействия. При дальнейшем увеличении количества АК, т. е. после того, как достигнута полная насыщенность поверхности частиц мела привитым мономером, наблюдается лишь физическая адсорбция его, значения $\sigma_{т.р}$ и $\sigma_и$ «запределяются» и не зависят уже от содержания АК. Симметрично изменяется и количество привитого полимера (рис. 3, а). Максимум прочности зависит также от толщины (величины) рубашки и реализуется при содержании полимера не менее 5–10% по отношению к мелу (рис. 3, б), когда происходит полное закрытие поверхности частиц мела полимером (по данным электронной микроскопии). Дальнейшее наращивание ее уже не оказывает влияния на величины $\sigma_{т.р}$ и $\sigma_и$.

Рассмотрим далее влияние химической природы свободного конца Π_2 привитой макроцепи (схема (II)). Из табл. 1 видно, что наилучшие прочностные показатели имеют композиции на основе мела с полимерной рубашкой, наиболее родственной ПВХ, т. е. состоящей из АК и ВХ. Ухудшение термодинамического сродства рубашки с матрицей ПВХ путем замены звеньев ВХ на БА или АН приводит к заметному ухудшению прочностных характеристик. Аналогичные пониженные показатели по-

Таблица 1

**Влияние химической природы полимерной рубашки на свойства наполненного ПВХ
(Наполнение – 100 вес. ч. мела на 100 вес. ч. ПВХ)**

Состав рубашки	$\sigma_{т.р.}$, МПа	$\sigma_и$, МПа
Мел немодифицированный	30	48
Полиакриловая кислота	34	66
Сополимер АК + БА	28	65
Сополимер АК + АН	33	65
Сополимер АК + ВХ	49	75
Ненаполненный ПВХ	52	67

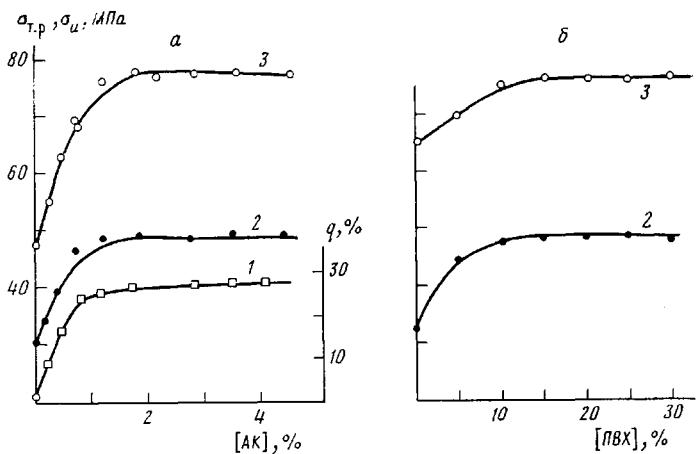


Рис. 3. Зависимость доли q привитого полимера в рутишке (1), $\sigma_{t,p}$ (2) и σ_u (3) от содержания АК на меле (а) и ПВХ в рутишке (б). а — количество ПВХ (рутишки) 10%, б — количество АК 1% от содержания мела. Наполнение 100 вес. ч. мелана 100 вес. ч. ПВХ

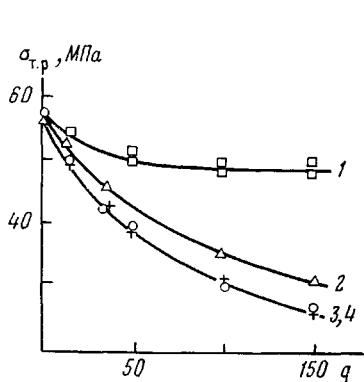


Рис. 4. Зависимость $\sigma_{t,p}$ ПВХ-композиции от степени наполнения $g \left(\frac{\text{вес. ч. мела}}{100 \text{ вес. ч. ПВХ}} \right)$ модифицированным (1–3) и немодифицированным мелом (4). Метод модификации: 1 — прививка АК и последующая полимеризация ВХ; 2 — прививка инициатора ПЯК и последующая полимеризация ВХ; 3 — физическая адсорбция ПВХ. Полимерная рутишка — 10%, концентрация АК 1% от содержания мела

Рис. 5. Зависимость $\sigma_{t,p}$ ПВХ-композиции, наполненной мелом, модифицированным латексным сополимером АК+ВХ, от содержания АК в сополимере. Содержание мела в композиции: 10 (1), 30 (2), 50 (3) и 100 вес. ч./100 вес. ч. ПВХ (4)

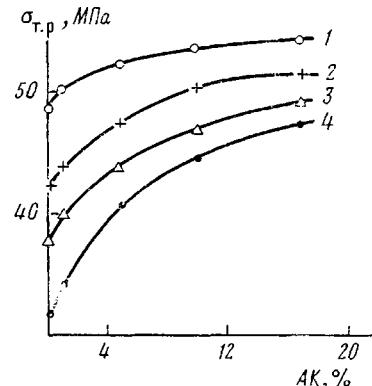


Рис. 5

лучены и в случае модификации мела гомополимером АК, т. е. когда отсутствуют «свободные хвосты» привитых макромолекул (табл. 1). При этом взаимодействие с ПВХ ослабляется настолько, что разрушение происходит, по-видимому, по границе раздела оболочки — матрица.

При оптимальной структуре оболочки наблюдается слабое изменение прочностных характеристик с наполнением (рис. 4, кривая 1). Например, даже при большом содержании мела (150 вес. ч.) величина $\sigma_{t,p}$ лишь на ~10% ниже таковой для ненаполненного ПВХ. При отсутствии химической связи макромолекул с поверхностью частиц дисперсной фазы (физическая адсорбция) прочностные показатели существенно ниже и быстро уменьшаются с увеличением содержания наполнителя, как и при использовании немодифицированного мела (рис. 4, кривые 3, 4). В этом случае происходит разрушение на границе наполнитель — полимер. При закреп-

лении макромолекулы ПВХ одной химической связью через предварительную активацию поверхности инициаторами величина $\sigma_{t,p}$ несколько возрастает, но она все же существенно ниже, чем в случае прививки макромолекул по схеме (II) (рис. 4, кривая 2).

Усиление адгезионного взаимодействия полимера с наполнителем приводит вместе с повышением $\sigma_{t,p}$ к увеличению жесткости материала, к ухудшению деформационных свойств и ударопрочности вследствие уменьшения молекулярной подвижности макроцепей. Но одновременно

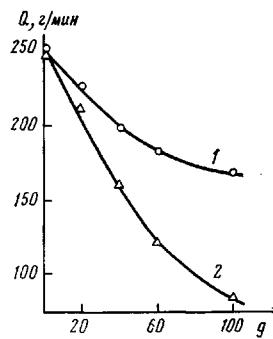


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость производительности экструдера Q от степени наполнения ПВХ-композиции модифицированным (1) и немодифицированным мелом (2)

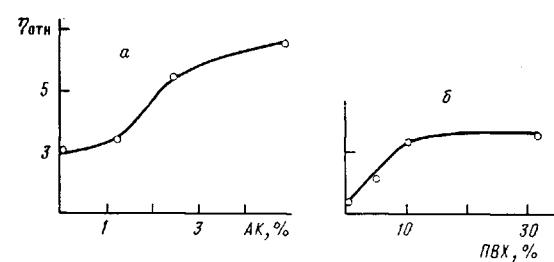


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость $\eta_{отн.}$ расплава от содержания АК на поверхности мела (а) и ПВХ в рубашке (б). а – количество ПВХ (рубашки) 10%, б – количество АК 1% от содержания мела. Температура расплава 180°, напряжение сдвига $\tau = 1 \cdot 10^5$ Па

существенно возрастает такой показатель, как долговечность композита (табл. 2).

Аналогичные данные по влиянию числа химических спивок на физико-механические свойства наполненного ПВХ получены и при модификации мела латексными сополимерами ВХ с АК². Например, с увеличением содержания карбоксильных групп в сополимере прочность вначале заметно возрастает, а затем практически «запределяется» (рис. 5). Данный метод модификации сополимера также позволяет эффективно воздействовать на такие характеристики полимерного покрытия, как его морфологическая структура, сплошность, толщина, прочность связи с поверхностью частиц и т. д.

Микрокапсулирование частиц наполнителей в полимерную рубашку заметно улучшает и такие технологические свойства ПВХ-композиций, как сыпучесть смеси, определяемую по углу естественного откоса

Таблица 2
Свойства наполненного ПВХ
(Наполнение – 60 вес. ч. мела на 100 вес. ч. ПВХ)

Наполнитель	$\sigma_{t,p}$	σ_u	Долговечность (с) * при напряжении		$\varepsilon_{отн.}$, %	E_{20} , МПа	A_{20} , см	Угол откоса (сыпучести) композиции, град
	МПа	МПа	30 МПа	40 МПа				
Модифицированный мел	53	75	$6,3 \cdot 10^5$	$5,4 \cdot 10^3$	7	1210	0,18	37
Немодифицированный мел	36	60	60	1,0	22	1090	0,35	43
Ненаполненный ПВХ	55	65	$3,24 \cdot 10^5$	$3,6 \cdot 10^3$	125	1050	0,31	34

* Данные получены С. В. Пичугиной и В. П. Лебедевым.

Примечание. $\varepsilon_{отн.}$ – относительное удлинение; E_{20} – модуль упругости при 20°; A_{20} – удельная ударная вязкость при 20°.

² Образцы модифицированного латексом мела получены Д. М. Яновским и Н. Н. Заводчиковой.

(табл. 2), и перерабатываемость при экструзии (рис. 6). Например, при содержании мела 100 вес. ч. производительность экструдера возрастла почти в 2 раза по сравнению с переработкой композиции на основе немодифицированного мела. Исследование реологического поведения наполненных композиций показало, что вязкость расплава зависит от количества АК и ПВХ в рубашке (рис. 7). Необходимо отметить следующий интересный факт. Кривые течения $\lg \tau - \lg \dot{\gamma}$ (где τ , $\dot{\gamma}$ — напряжение и скорость сдвига) и относительная вязкость $\eta_{отн}$ расплава практически одинаковы для композиций на основе модифицированного мела при увеличении содержания АК до ~1% по отношению к мелу, когда достигается адсорбционная насыщенность поверхности мономером. При дальнейшем увеличении АК значение $\eta_{отн}$ резко возрастает за счет свободных карбоксильных групп, структурирующих полимер.

Таким образом, реологическое поведение наполненного ПВХ, как и его физико-механические свойства, зависит от особенностей модификации, однако при изученных методах микрокапсулирования такого неактивного наполнителя, как мел, не наблюдается снижения вязкости расплава. Тогда возникает вопрос: каковы причины повышения производительности экструзии (рис. 6)?

Исследование пластификации наполненного ПВХ на пластографе Брандера показало, что время желатинизации композиций, содержащих модифицированный мел, уменьшается в ~2 раза по сравнению с композициями на основе обычного мела. Наличие полимерной оболочки препятствует агломерации частиц мела, обеспечивает хорошее распределение его в ПВХ и, улучшая взаимодействие полимер — наполнитель, ускоряет образование однородного расплава, что в конечном счете приводит к увеличению производительности экструдера и к получению качественного изделия.

Таким образом, разработанные методы полимеризационной модификации наполнителей позволяют осуществлять эффективное регулирование взаимодействия их с полимером и улучшать некоторые физико-механические и технологические свойства высоконаполненных ПВХ-материалов.

Авторы благодарят Н. С. Ениколову, В. А. Кабанова и В. П. Зубова за ценные советы при постановке и обсуждении настоящей работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каммер П., Кроу Дж. В кн.: Наполнители для полимерных композиционных материалов/Под ред. Каца Г. С., Милевски Д. М. М.: Химия, 1981, с. 147.
2. Ениколов Н. С., Вольфсон С. А. Пласт. массы, 1980, № 11, с. 9.
3. Попов В. А., Гузеев В. В., Зверева Ю. А., Гришин А. Н., Палаева Т. В., Савельев А. П., Потепалова С. Н. Докл. АН СССР, 1984, т. 275, № 5, с. 1109.
4. Попов В. А., Зверева Ю. А., Гришин А. Н., Палаева Т. В., Фомин В. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 8, с. 1654.
5. Зверева Ю. А., Попов В. А., Гузеев В. В., Шварев Е. П., Гладышев Г. П., Иванчев С. С. Докл. АН СССР, 1980, т. 252, № 5, с. 1174.
6. Иванчев С. С., Дмитриенко А. В. Успехи химии, 1982, т. 51, № 7, с. 1178.
7. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971, с. 422.

Поступила в редакцию
14.III.1983

POLYMERIZATION MODIFICATION OF FILLERS AND ITS INFLUENCE ON PROPERTIES OF FILLED POLYVINYL CHLORIDE

*Popov V. A., Guzeev V. V., Zvereva Yu. A., Grishin A. N.,
Palaeva T. V., Savel'ev A. P., Potepalova S. N.*

Summary

The modification of inorganic fillers with polymers by means of polymerization of monomers on the surface of solid dispersed phase has been studied. Grafting of polymers to the surface of fillers is shown to affect essentially physico-mechanical properties of filled PVC compositions. The influence of dimensions and composition of the polymer shell of particles of solid dispersed phase on rheological, physico-mechanical and technological properties of filled PVC is proved.