

УДК 541.64:539.3

**ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ПРИВИТОГО СЛОЯ ПОЛИМЕРА
НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИБУТИЛМЕТАКРИЛАТА
И АЭРОСИЛА**

Заремский М. Ю., Степанян А. О., Оленин А. В.,
Ярышева Л. М., Зубов В. П., Кабанов В. А.

Установлено, что введение в матрицу полибутилметакрилата аэросила, предварительно модифицированного прививкой к нему полибутилметакрилата, приводит к более значительному увеличению модульно-прочностных характеристик полученного композиционного материала по сравнению с введением немодифицированного аэросила. Обнаружена экстремальная зависимость механических свойств композиционного материала от параметров привитой полимерной оболочки.

В настоящее время большое внимание уделяют получению полимерных композиционных материалов [1, 2]. Однако несмотря на успехи, достигнутые в области синтеза полимеризационно наполненных материалов, влияние строения привитой полимерной оболочки на механические свойства наполненных полимерных материалов в литературе практически не описано. Для выяснения вопроса об оптимальном строении привитой оболочки необходимо было получить серию полимеризационно модифицированных наполнителей с закономерно варьируемыми степенью прививки q , молекулярной массой \bar{M} и числом привитых цепей N . Ранее в работе [3] было показано, что эта задача может быть успешно решена методом радикальной пострадиационной прививочной полимеризации. В данной работе изучено влияние параметров привитого слоя полимера на механические свойства композиционных материалов на основе полибутилметакрилата (ПБМА) и аэросила.

БМА очищали по стандартной методике. Перед проведением прививочной полимеризации аэросил А-380 с удельной поверхностью 380 м²/г обрабатывали метилвинилхлорисланом (МВДХС). В работе [4] было показано, что такая предварительная модификация неорганического материала приводит к образованию прочной химической связи между привитым полимером и кремнеземом, а число активных центров, возникающих на поверхности модифицированного кремнезема под действием облучения, прямо пропорционально дозе облучения.

Модификацию аэросила МВДХС, пострадиационную прививочную полимеризацию БМА, разделение привитого и гомополимеров проводили по методике, описанной в работе [4]. Степень прививки определяли гравиметрически путем избирательного растворения аэросила, содержащего привитой полимер, в плавиковой кислоте. Экспериментально было показано, что в данных условиях наблюдается полное растворение аэросила, а деструкция привитых цепей не происходит. ММ отделенного привитого полимера измеряли вискозиметрически в хлороформе при 20° в диапазоне концентраций 0,05–2,5 мг/мл [5]. Число привитых цепей рассчитывали по отношению степени прививки к ММ привитых цепей. Характеристики полученных наполнителей с различными параметрами привитой оболочки представлены в табл. 1. Образцы наполненного ПБМА получали радикальной полимеризацией БМА в массе в присутствии 10 вес.% различных наполнителей на основе аэросила в атмосфере аргона при 65° в течение 12,5 ч с использованием в качестве инициатора перекиси бензоила (концентрация перекиси бензоила 1,000 г/моль БМА). В данных условиях полимеризация БМА протекала до конверсии 98%, а ММ образующегося полимера – матрицы достигала 2,5·10⁶. Из полученных блоков внешне однородного композиционного материала прессованием получали пленки толщиной 250–400 мкм. Прессование осуществляли в течение 15 мин при 120° и давлении 13–14 МПа. Образцы вырубали в виде двухсторонних лопаток с размером рабочей части 10×4,6 мм. Динамометрические кривые наполненных образцов и чистого ПБМА записывали на универсальном динамометре «Instron-1122» (Великобритания). Измерения проводили при постоянной скорости растяжения 10 мм/мин при 20°.

Таблица 1

Зависимость строения привитой оболочки ПБМА на поверхности аэросила от дозы предварительного облучения D и продолжительности прививочной полимеризации t при 30°

D , Мрад	t , мин	$N \cdot 10^7$, моль/г	q , г/г	$\bar{M}_n \cdot 10^{-6}$
0,1	5	$0,232 \pm 0,001$	0,040	1,75
	25		0,059	2,57
	60		0,069	2,96
	180		0,126	5,43
0,3	5	$0,67 \pm 0,07$	0,074	1,01
	15		0,089	1,52
	120		0,196	2,57
	180		0,269	3,88
1,0	5	$1,53 \pm 0,07$	0,135	0,87
	15		0,207	1,42
	60		0,307	1,86
	180		0,323	2,21

Таблица 2

Механические свойства ПБМА и композиционных материалов на основе ПБМА и аэросила
(Скорость растяжения 10 мм/мин, содержание аэросила 10 вес.%, 20°)

Исследуемая система	σ_p , МПа	ε_p , %	E , МПа
ПБМА	9,5	150	61
ПБМА – немодифицированный аэросил	12,7	156,5	138
ПБМА – аэросил, модифицированный МВДХС	14,2	121	164

Таблица 3

Механические свойства композиционных материалов на основе ПБМА и аэросила, модифицированного прививкой ПБМА
(Скорость растяжения 10 мм/мин, содержание аэросила 10 вес.%, 20°)

$N \cdot 10^7$, моль/г	q , г/г	σ_p , МПа	ε_p , %	E , МПа
$0,232 \pm 0,001$	0,040	14,2	103	203
	0,059	14,2	130	209
	0,069	15,0	112	248
	0,126	15,7	130	377
$0,67 \pm 0,07$	0,074	14,4	117	249
	0,089	14,7	116	272
	0,196	17,0	111	371
	0,269	15,9	123	339
	0,302	15,5	143	235
$1,53 \pm 0,07$	0,135	15,6	83	277
	0,207	16,5	104	245
	0,323	13,4	108	201
	0,553	12,4	134	180

Динамометрические кривые композиционных материалов и чистого ПБМА приведены на рис. 1. В табл. 2 и 3 представлены значения разрывной прочности σ_p , разрывного удлинения ε_p и модуля упругости E , вычисленного по тангенсу угла наклона на начальных линейных участках динамометрических кривых.

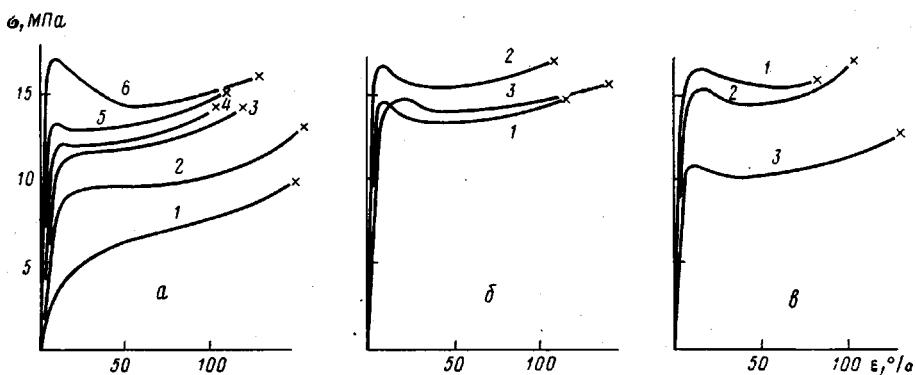


Рис. 1. Динамометрические кривые в системах: а: ПБМА (1), ПБМА – немодифицированный аэросил (2), ПБМА – аэросил, модифицированный МВДХС (3), ПБМА – аэросил, модифицированный прививкой ПБМА при $N=2,32 \cdot 10^{-8}$ моль/г аэросила, $q=0,040$ (4), 0,069 (5), 0,126 г/г аэросила (6); б: ПБМА – аэросил, модифицированный прививкой ПБМА при $N=6,7 \cdot 10^{-8}$ моль/г, $q=0,089$ (1), 0,196 (2), 0,302 г/г аэросила (3); в: ПБМА – аэросил, модифицированный прививкой ПБМА при $N=1,53 \cdot 10^{-7}$ моль/г, $q=0,135$ (1), 0,207 (2), 0,553 г/г аэросила (3). Здесь и на рис. 2 скорость растяжения образцов 10 мм/мин, содержание аэросила 10 вес. %, 20°

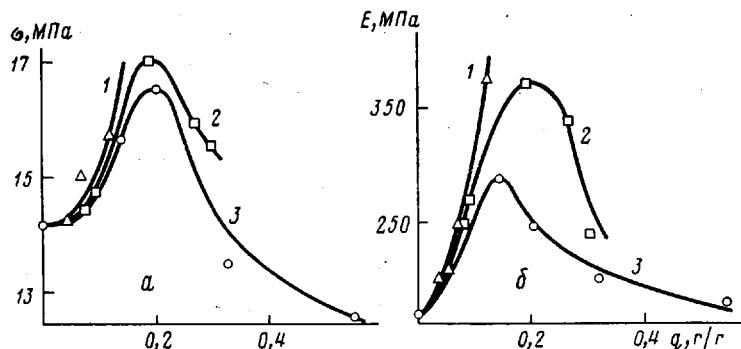


Рис. 2. Зависимость разрывной прочности (а) и модуля упругости композиционного материала (б) от степени прививки ПБМА на аэросиле q при $N=2,32 \cdot 10^{-8}$ (1); $6,7 \cdot 10^{-8}$ (2) и $1,53 \cdot 10^{-7}$ моль/г аэросила (3)

Из рис. 1 видно, что чистый ПБМА характеризуется S-образной кривой, введение в полимерную матрицу немодифицированного аэросила приводит к значительному увеличению механических характеристик, таких как E и σ_r , еще больший эффект вызывает поверхностная модификация аэросила МВДХС. Прививка ПБМА на наполнитель приводит к качественному изменению вида динамометрических кривых, на которых появляется максимум, характерный для области вынужденной эластичности. Необходимо отметить, что при степени прививки 0,126 г/г (рис. 1, а, кривая 6) разрывная прочность композиционного материала возрастает на 10% по сравнению с ПБМА, наполненным аэросилом, модифицированным МВДХС, и на 15% по сравнению с ПБМА, содержащим немодифицированный наполнитель, а модуль упругости наполненного материала повышается в 2,0 и 2,7 раза соответственно. Разрывное удлинение во всех изученных системах изменяется незначительно.

Для всех серий образцов с различным числом привитых цепей ПБМА вначале наблюдается симметричное возрастание разрывной прочности и модуля упругости с ростом степени прививки и ММ (рис. 2). Однако при дальнейшем увеличении степени прививки в случае относительно высокого числа привитых цепей на поверхности аэросила ($N>6 \cdot 10^{-8}$ моль/г) (рис. 2, кривые 2, 3) значения разрывной прочности и модуля упругости проходят через максимум и дальнейшее увеличение степени прививки приводят к ухудшению механических свойств композиционного материала. Необходимо отметить, что при одних и тех же степе-

нях прививки максимальные значения σ_p и E возрастают с увеличением ММ привитых цепей.

Природа экстремальной зависимости механических свойств от характеристик привитой полимерной оболочки пока не полностью ясна, но можно предположить, что, с одной стороны, с увеличением степени прививки возрастает адгезия наполнителя к полимеру матрицы, а с другой — при большом числе привитых цепей на поверхности аэросила следует ожидать возрастания рыхлости упаковки привитого полимера с увеличением его ММ. Наложением этих двух факторов, по-видимому, можно объяснить экстремальную зависимость механических свойств от степени прививки и ММ привитого полимера. С уменьшением числа привитых цепей до $2,3 \cdot 10^{-8}$ моль/г не удается достичь полного заполнения поверхности наполнителя полимером, даже при ММ привитого полимера $\sim 5 \cdot 10^6$, поэтому экстремальной зависимости механических свойств не наблюдается.

Строение слоя привитого полимера оказывает существенное влияние на величину модуля упругости. При одних и тех же степенях прививки модуль упругости тем больше, чем меньше число привитых цепей на поверхности аэросила. Наибольшее различие наблюдается в области максимума механических параметров ($q=0,10-0,25$ г/г), причем сам максимум сдвигается в область высоких степеней прививки. Разрывная прочность зависит от строения привитой оболочки в значительно меньшей степени. При степенях прививки меньше 0,12 г/г кривые зависимости разрывной прочности композиционного материала от степени прививки практически совпадают, и лишь при больших степенях прививки наблюдается различие в ходе кривых. Из этого следует, что прочность композиционного материала определяется главным образом общим количеством привитого полимера, т. е. числом образующихся связей полимер матрицы — привитой полимер.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванчев С. С., Дмитриенко А. В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 7. С. 1178.
2. Дьячковский Ф. С., Новокшонова Л. А. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 2. С. 200.
3. Степанян А. О., Заремский М. Ю., Оленин А. В., Зубов В. П., Кабанов В. А. // Докл. АН ССР. 1984. Т. 274. № 3. С. 655.
4. Оленин А. В., Христюк А. Л., Голубев В. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А. // Высоко-молек. соед. А. 1983. Т. 25. № 2. С. 423.
5. Цветков В. Н., Кленин С. И. Журн. техн. физики. 1959. Т. 29. № 10. С. 1393.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
29.XII.1985

INFLUENCE OF THE STRUCTURE OF THE GRAFTED LAYER OF A POLYMER ON MECHANICAL PROPERTIES OF COMPOSITIONAL MATERIALS ON THE BASIS OF POLYBUTYL METHACRYLATE AND AEROSIL

Zaremskii M. Yu., Stepanyan A. O., Olenin A. V.,
Yarysheva L. M., Zubov V. P., Kabanov V. A.

Summary

Introducing of aerosil preliminary modified by grafting of polybutyl methacrylate into the polybutyl methacrylate matrix is shown to result in more essential increase of the modulus-strength characteristics of obtained compositional material comparing with introducing of nonmodified aerosil. The extremal dependence of mechanical properties of the compositional material on parameters of the grafted polymer cell is observed.