

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том II

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1960

## НАПОЛНЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

### I. НАПОЛНЕНИЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА АМИНИРОВАННЫМ БЕНТОНИТОМ, ВВОДИМЫМ НЕПОСРЕДСТВЕННО В МОНОМЕР<sup>1</sup>

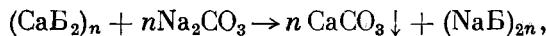
И. А. Усков

Потребности народного хозяйства в искусственных и синтетических материалах столь велики, что изыскание возможностей увеличения их производства имеет первостепенное значение. Одной из таких возможностей является широкое использование наполнителей. Для практических целей особенный интерес представляет возможность введения в полимер активных наполнителей. Одновременно с увеличением объема продукции это открывает широкие перспективы варьирования механических свойств полимерных материалов [1].

Для самых различных пластиков представляется весьма эффективным использование в качестве активного наполнителя высокодисперсного природного алюмосиликата — бентонита, подвергнутого предварительной химической обработке с целью его гидрофобизации [2]. Такие органофильтные бентониты способны совмещаться с многими органическими средами [3], что позволяет предполагать и их совместимость с полимерами.

В настоящей работе представлены результаты, полученные при введении октадециламмониевого бентонита в полиметилметакрилат. Целью ее было получение полимерного материала с повышенными термомеханическими свойствами за счет эффекта наполнения полимера высокодисперсным активным наполнителем.

Нами использован бентонит Пыжевского (Хмельницкая область, УССР) месторождения — минерал, представляющий собой почти чистый монтмориллонит в кальциевой форме [4]. Для получения высокодисперсного материала бентонит переводили в натриевую форму по схеме:



где Б — условное обозначение коллоидного аниона бентонита. Для этого набухший кальциевый бентонит заливали эквивалентным количеством 0,1 н. раствора соды.

Полученную путем обменной реакции суспензию натриевого бентонита отмывали от избытка электролита декантацией дистиллированной водой до начала пептизации. После этого суспензию разбавляли и пропускали через роторную суперцентрифугу. При этом грубодисперсные фракции глины, примеси неглинистых минералов и образовавшийся при обменной реакции карбонат кальция оседали в роторе суперцентрифуги, а в центрифугат переходил высокодисперсный натриевый бентонит. Его катионообменная способность составляла 830  $\mu$  экв на 1 г сухого вещества.

Органофилизацию бентонита производили в водной среде путем катионного обмена с эквивалентным количеством хлористоводородного октадециламина. Для более полного завершения реакции образования амино-

<sup>1</sup> В выполнении части экспериментальной работы принимал участие А. Г. Демиденко.

бентонитового комплекса ее необходимо проводить при достаточно высокой температуре и большом разбавлении [5,6]. 1%-ный золь бентонита нагревали до 70° и к нему медленно приливали эквивалентное количество соли амина при интенсивном перемешивании.

Полученный препарат аминированного бентонита неоднороден по внешнему виду и трудно измельчим. Если же его подвергнуть набуханию в смеси метанола и толуола (1 : 9), то после высушивания получается совершенно однородный продукт светло-серого цвета, легко растирающийся в порошок и быстро набухающий в метанол-толуольной смеси. Это превращение, очевидно, является следствием более равномерного распределения органических катионов на поверхности частиц монтмориллонита.

Октадециламмониевый бентонит вводили в метилметакрилат, а затем полученную белую непрозрачную суспензию подвергали полимеризации. В качестве инициатора полимеризации применяли перекись бензоила, которую вводили в мономер в количестве 0,1 % от веса последнего.

Полимеризацию смесей, вес которых всегда составлял 3 г, производили в пробирках при 80° в течение 8 час. Образующиеся при этом наполненные полимеры приобретают окраску от светло-желтого до светло-коричневого оттенков, в зависимости от количества введенного наполнителя. Одновременно с изменением окраски образцы становятся полупрозрачными; при этом различимы более плотные образования, состоящие, по-видимому, из довольно крупных хлопьев набухшего аминированного бентонита.

Во всех случаях образцы содержали в большем или меньшем количестве пузырьки газа. Интересно, что в образцах с наполнителем образуется меньше газовых включений, чем в чистом полиметилметакрилате, полученным при тех же условиях. Казалось бы, наоборот, в структурированной системе, какой является суспензия аминированного бентонита в метилметакрилате, выделение пузырьков газа в верхнюю свободную часть пробирки должно быть затруднено. По-видимому, здесь происходят адсорбционные процессы, связанные с присутствием высокодисперсного бентонита.

После охлаждения до комнатной температуры пробирки разбивали, а образцы полимерных материалов спиливали с обоих концов на 2—3 мм и шлифовали с крокусом. На основаниях полученных таким образом цилиндров из ненаполненного и наполненных полиметилметакрилатов производили испытания на твердомере ТП с правильной четырехгранной алмазной пирамидой. Твердость вычисляли по формуле:

$$H = \frac{2p \sin^{1/2} \alpha}{d^2},$$

где  $p$  — нагрузка на пирамиду (в наших опытах всегда 5 кг);  $\alpha$  — угол между гранями алмазной пирамиды (равный 136°);  $d$  — среднее арифметическое обеих диагоналей отпечатка в мм. Измерения производились при продолжительности деформирования образца под указанной выше нагрузкой, равной 15 сек.

Воспроизводимость результатов измерений достаточно высока: среднее отклонение от среднего арифметического не превышало 2 %. Всегда производили по 20 параллельных определений — по 10 на нижнем и верхнем основаниях цилиндрического образца.

Результаты измерений, приведенные на рис. 1, показывают, что введение октадециламмониевого бентонита в полиметилметакрилат вызывает увеличение твердости полимерных материалов. Более значительное относительное повышение твердости наблюдается при введении первых порций наполнителя: от 19,2 кГ/мм<sup>2</sup> для ненаполненного полиметилметакрилата до 22,3 кГ/мм<sup>2</sup> у образца с 9 % наполнителя, что соответствует 16 % упрочнения, тогда как следующие 9 % дают прирост прочности только на 0,85 кГ/мм<sup>2</sup>, т. е. на 4,4 %. Экстраполяция по методу Штыхнова, описанному Фигуровским [7], дает предельное значение твердости 23,6 кГ/мм<sup>2</sup>.

Таким образом, максимально возможное упрочнение, достигаемое введением в полиметилметакрилат октадециламмониевого бентонита, составляет  $4,4 \text{ кГ/мм}^2$ , что соответствует 23% твердости ненаполненного полиметилметакрилата, полученного в тех же условиях. Это, конечно, относится к сравнительно невысоким степеням наполнения. При более высоком наполнении может проявиться иной механизм упрочнения, который приведет к другим величинам относительного повышения твердости материала.

Характер зависимости твердости материала от количества введенного наполнителя указывает на отсутствие влияния коагуляционного структурообразования, которое типично для глинистых суспензий и паст [8],

наполненных битумов [9] и других дисперсных систем. Действительно, в случае коагуляционного структурообразования повышение концентрации дисперсной фазы вызывает значительный и все более усиливающийся рост прочности структуры. Мы же имеем обратную картину — рост твердости от первых порций наполнителя оказывается гораздо большим, чем при введении последующих количеств его.

Это можно объяснить тем, что доля твердости, обусловленная коллоидным структурообразованием, очень мала в сравнении с дополнительной твердостью, вызванной другими упрочняющими факторами. В частности, таким упрочняющим фактором в рассматриваемом случае может быть ориентация макромолекул полимера, образующихся в присутствии твердого наполнителя, вокруг частиц последнего. Эта ориентация осуществляется в большей степени там, где число дисперсных частиц в единице объема сравнительно невелико, и становится менее совершенной в присутствии большого количества наполнителя.

Введение наполнителя в полимеризуемую систему может оказать существенное влияние на молекулярный вес полимера. Это тем более возможно, что ранее наблюдалось ускоряющее влияние аминов на полимеризацию метилметакрилата, инициированную перекисью бензоила [10]. Изменение молекулярного веса, естественно, в свою очередь, вызовет изменение прочностных свойств полимерных материалов. Поэтому возникала необходимость выяснить, происходит ли изменение молекулярного веса полиметилметакрилата в зависимости от количества наполнителя, введенного в полимеризуемую смесь.

Для этого навески образцов переводили в бензольный раствор путем длительного кипячения с обратным холодильником. После удаления наполнителя центрифугированием определение молекулярного веса производили вискозиметрическим методом. Во всех случаях он оказался одинаковым в пределах погрешности эксперимента и составлял 390 000 — 410 000. Таким образом, эффект усиления пластика, проявившийся в увеличении твердости, вызван присутствием наполнителя в полимерном материале, а не влиянием его на процесс полимеризации.

Важнейшей характеристикой полимерных материалов являются температуры переходов от одного физического состояния в другое [11]. Мы полагали, что введение в полимер неорганического вещества, взаимодействующего с полимером, должно повысить температуру перехода из высокоэластического состояния в вязко-текучее. Поэтому полученные образцы

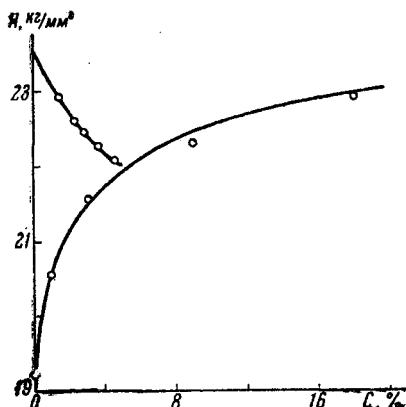


Рис. 1. Зависимость твердости полиметилметакрилата от содержания введенного октадециламмониевого бентонита

В левом верхнем углу — экстраполяция по Штыхнову [7]

для наполнителя, вокруг частиц которого последнего. Эта ориентация осуществляется в большей степени там, где число дисперсных частиц в единице объема сравнительно невелико, и становится менее совершенной в присутствии большого количества наполнителя.

Введение наполнителя в полимеризуемую систему может оказать существенное влияние на молекулярный вес полимера. Это тем более возможно, что ранее наблюдалось ускоряющее влияние аминов на полимеризацию метилметакрилата, инициированную перекисью бензоила [10]. Изменение молекулярного веса, естественно, в свою очередь, вызовет изменение прочностных свойств полимерных материалов. Поэтому возникла необходимость выяснить, происходит ли изменение молекулярного веса полиметилметакрилата в зависимости от количества наполнителя, введенного в полимеризуемую смесь.

Для этого навески образцов переводили в бензольный раствор путем длительного кипячения с обратным холодильником. После удаления наполнителя центрифугированием определение молекулярного веса производили вискозиметрическим методом. Во всех случаях он оказался одинаковым в пределах погрешности эксперимента и составлял 390 000 — 410 000. Таким образом, эффект усиления пластика, проявившийся в увеличении твердости, вызван присутствием наполнителя в полимерном материале, а не влиянием его на процесс полимеризации.

Важнейшей характеристикой полимерных материалов являются температуры переходов от одного физического состояния в другое [11]. Мы полагали, что введение в полимер неорганического вещества, взаимодействующего с полимером, должно повысить температуру перехода из высокоэластического состояния в вязко-текучее. Поэтому полученные образцы

наполненных полимеров были подвергнуты термомеханическим испытаниям на динамометрических весах Каргина с периодически действующей нагрузкой [12], построенных на основе оптического длинометра ИЗВ-1.

Таблетки диаметром 10 мм и толщиной 2,1 мм готовили из опилок полимерных образцов прессованием на гидравлическом прессе при температуре 160—170° и давлении ~2300—3000 ат. Диаметр пуансона весов составлял 3 мм, нагрузка на него — 109 Г/мм<sup>2</sup>; время действия нагрузки 10—11 сек. Между пуансоном и таблеткой прокладывали алюминиевую фольгу толщиной 0,1 мм. Скорость нагревания поддерживали в пределах 0,7—0,9° в 1 мин.

На рис. 2 представлены термомеханические кривые для двух из полученных нами наполненных полимерных материалов. Из кривой 1, которая относится к чистому полиметилметакрилату, видно, что он имеет температуру стеклования 122°, а текучесть его начинает проявляться при 185°. Кривая 2 показывает поведение полиметилметакрилата, содержащего 18% аминированного бентонита. В этом случае температура стеклования повышается всего на 2—3°, но начало текучести наблюдается лишь при температуре выше 200°. Одновременно несколько повышается величина модуля упругости, о чем можно судить по снижению горизонтального участка кривой в области высокозластической деформации.

Таким образом, введение октадециламмониевого бентонита в метилметакрилат с последующей полимеризацией смеси приводит не только к увеличению твердости полимерного материала в стеклообразном состоянии, но и к повышению температуры текучести и расширению за этот счет области высокозластического состояния. Октадециламмониевый бентонит ведет себя по отношению к полиметилметакрилату как активный наполнитель, введение которого приводит к получению нового типа наполненного полимерного материала.

Автор выражает признательность Г. В. Виноградову за ценные советы при постановке настоящего исследования.

### Выводы

1. Введение высокодисперсного октадециламмониевого бентонита в среду метилметакрилата приводит при его полимеризации к получению нового типа наполненного полимерного материала.

2. Действие добавок наполнителя контролировалось определением твердости продукта методом вдавливания алмазной пирамиды.

3. Наполненный полиметилметакрилат характеризуется повышенной твердостью. Увеличение твердости при введении первых 9% октадециламмониевого бентонита составляет 16% от твердости ненаполненного полимера, полученного в тех же условиях, а максимально достигаемое при этом упрочнение равно 23%.

4. Исследование термомеханических свойств полученных образцов наполненного полиметилметакрилата показало, что их температура стеклования на 2—3°, а температура текучести на 15° выше, чем у самого полимера.

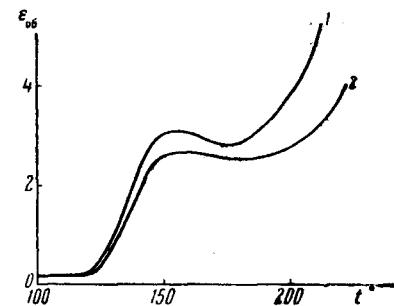


Рис. 2. Термомеханические кривые наполненного полиметилметакрилата:

1 — ненаполненный полиметилметакрилат; 2 — содержащий 18% октадециламмониевого бентонита

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Топчиев, Г. В. Виноградов, М. М. Кусаков, Тезисы докладов на Всесоюзной конф. по коллоидной химии, Минск, 1952, стр. 27.
2. Г. В. Виноградов, Некоторые новые пути получения и исследования сма佐очных материалов. О неиспользованных возможностях армирования — повышения прочности высокополимеров. Изд. Военной академии бронетанковых войск им. И. В. Сталина, М., 1957.
3. Е. Hauser, J. Jordan, Silicates Ind., 17, 9, 1952.
4. Ф. Д. Овчаренко, Н. Г. Кириченко, Д. Н. Коваленко, А. И. Растреленко, Украинские бентониты, Изд. АН УССР, Киев, 1958.
5. О. Д. Куриленко, Р. В. Михалюк, Коллоидн. ж., 21, 195, 1959.
6. J. Jordan, J. Phys. Colloid Chem., 53, 294, 1949.
7. Н. А. Фигуровский, Седиментометрический анализ. Изд. АН СССР, М., 1948.
8. И. А. Усков, Стекло и керамика, 1959, № 3, 26.
9. С. Я. Шалыт, Н. В. Михайлов, П. А. Ребиндер, Коллоидн. ж., 19, 244, 1957.
10. G. Vlaege, R. Davenport, W. Hansen, Modern Plastics, 34, 153; 163; 256, 1956.
11. В. А. Каргин, М. Н. Штединг, Хим. пром-сть, 1955, № 2, 74.
12. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 23, 530, 1949.

FILLED POLYMERS. I. THE FILLING OF POLYMETHYLMETHACRYLATE  
WITH AMINATED BENTONITE ADDED DIRECTLY TO THE MONOMER

*I. A. Uskov*

S u m m a r y

The addition of highly disperse octadecylammonium bentonite to a methylmethacrylate medium leads on polymerization to a new type of filled polymer. The polymer is characterized by enhanced hardness, exceeding the non-filled material by 23% and by a rise in the transition temperature from the viscoelastic state to viscous flow i. e. by a broader temperature region of viscoelastic deformation.