

НАПОЛНЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

II. ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ АМИНИРОВАННОГО БЕНТОНИТА
В СРЕДЕ МОНОМЕРА НА УСИЛЕНИЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА*И. А. Усков, Т. А. Кусницина*

При введении органофильного бентонита в метилметакрилат при последующей полимеризации, инициированной перекисью бензоила, получается продукт, характеризующийся повышенной твердостью в стеклообразном состоянии и более высокой температурой текучести [1]. В таком коллоидно-армированном полиметилметакрилате присутствовали хлопьевидные образования набухшего (не полностью диспергированного) бентонита. Можно было ожидать, что предельное диспергирование до первичных частиц даст еще больший эффект армирования. Нет нужды доказывать, что последнее является весьма важным обстоятельством при практическом использовании предложенных материалов.

Октацетиламмониевый бентонит, получение которого описано ранее [1], вводили в количестве 25 % от веса мономера в метилметакрилат, содержащий 0,1 % перекиси бензоила в качестве инициатора полимеризации. Эту смесь загружали в барабан эксцентриковой вибромельницы вместе со стальными шарами и подвергали измельчению при частоте 47 гц и амплитуде колебания 3 мм в течение 80 мин. Затем барабан охлаждали твердой углекислотой для уменьшения потерь мономера при дальнейших операциях за счет испарения и возможно быстро переносили часть полученной пасты в ампулу. После запаивания ампулы смесь подвергали полимеризации при 80° в течение 8 час.

Извлеченный из ампул материал имел слабый запах метилметакрилата. Его пластифицирующее действие могло исказить результаты измерений прочностных характеристик. Для удаления следов непрореагировавшего мономера полимер переводили в бензольный раствор путем длительного кипячения предварительно измельченного материала в колбе с обратным холодильником. Суспензию выливали в трехкратный объем метанола при интенсивном перемешивании, осадок промывали метанолом и сушили при 50°. Пороистая и однородная по внешнему виду масса легко растворяется в порошок. Из этого порошка прессовали таблетки для снятия термомеханических кривых на динамометрических весах Каргина [2]. Прессование и измерения вели при тех же условиях, что и в [1].

Полученная термомеханическая кривая для полиметилметакрилата, наполненного октацетиламмониевым бентонитом с предварительным диспергированием последнего в вибромельнице представлена на рисунке. Введение аминированного бентонита в условиях, когда наполнитель, по-видимому, диспергирован до первичных частиц, приводит к получению полимерного материала, не текущего даже при 255°. Напомним, что введение этого же наполнителя в приблизительно таких же количествах, но без столь интенсивного диспергирования, дает повышение температуры текучести всего до 200—205°, т. е. на 15—20° по сравнению с ненаполненным полимером [1]. Следовательно, эффективность наполнителя в отношении повышения температуры текучести значительно повышается за счет резкого улучшения степени дисперсности и характера распределения на-

полнителя в полимере, достигаемых использованием вибромельницы. Измерения твердости также указывают на увеличение эффективности наполнителя при дополнительном диспергировании. Твердость полученного материала в стеклообразном состоянии найдена равной $28,2 \text{ кг}/\text{мм}^2$, вместо 22,9 для неподвергнутого обработке в вибромельнице наполненного материала и 19,2— для чистого полиметилметакрилата. Вместо прежних 19% относительного упрочнения за счет введения наполнителя мы получили повышение твердости по сравнению с чистым полиметилметакрилатом на 47%.

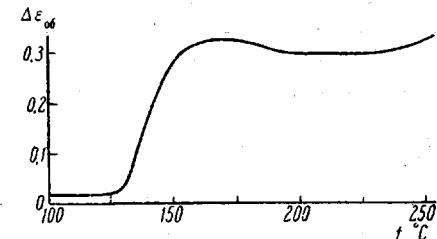
Необходимо отметить, что обработка в вибромельнице практически не влияет на величину молекулярного веса полимера: для наполненного полиметилметакрилата по данным вискозиметрических измерений он равен 360 000, а для чистого, подвергнутого такому же вибропомолу,— 380 000. Таким образом, повышение температуры текучести и увеличение твердости не связаны с возможными изменениями молекулярного веса полиметилметакрилата при полимеризации в присутствии аминированного бентонита, но объясняется увеличением числа частиц наполнителя в единице объема и более равномерным их распределением.

В связи с рассматриваемым вопросом чрезвычайно интересен открытый Каргиным и Платэ эффект химической прививки полимеров на свежеобнаженных кристаллических поверхностях при дроблении твердых веществ в среде мономера [3]. Вполне возможно, что дробление в вибромельнице и в случае аминированного бентонита, находящегося в среде метилметакрилата, сопровождается такой прививкой. Привитый полимер обусловлит еще более сильное взаимодействие поверхности бентонитовых частиц с макромолекулами свободного полимера, а следовательно, и дополнительное усиление наполненного полимерного материала.

Чтобы выяснить, происходит ли прививка полимера при диспергировании аминированного бентонита в среде метилметакрилата, часть пасты из барабана вибромельницы была подвергнута длительному кипячению с бензолом в колбе с обратным холодильником. Бензол меняли до исчезновения в жидкости над осадком следов полимера (проба с метанолом). Осадок отделяли центрифугированием и высушивали до постоянного веса и определяли потери при прокаливании в течение 4 час. при 800° .

Для исходного октадециламмониевого бентонита, также подвергнутого предварительному кипячению с бензолом и высушенному при тех же условиях, потери при прокаливании составили 22,0%, а для выделенного наполнителя — 22,4% (с учетом намолотого железа). Таким образом, прививка полимера при диспергировании аминированного бентонита в среде метилметакрилата, в котором растворена перекись бензоила, практически не происходит. Очевидно, повышение эффективности аминированного бентонита как активного наполнителя, наблюдаемое при предварительной обработке смеси в вибромельнице, обусловлено предельным диспергированием его в мономере, а следовательно, и в полимерном материале.

Практически полное отсутствие прививки полимера на аминированном бентоните при диспергировании последнего в среде метилметакрилата связано, по-видимому, с наличием в поверхностном слое первичных дисперсных частиц такого бентонита достаточно больших алифатических цепей. Как известно, аминированный бентонит представляет собой продукт замещения обменных катионов высокодисперсного природного алюмосиликата (монтмориллонита) на большие органические катионы [4]. В ре-



Термомеханическая кривая полиметилметакрилата, содержащего 20% октадециламмониевого бентонита, подвергнутого вибропомолу в среде мономера.

зультате этого замещения поверхность первичных частиц бентонита оказывается в значительной степени покрытой неполярными алифатическими цепями аминов, которые там прочно удерживаются электростатическими и ван-дер-ваальсовыми силами [5].

Диспергирование аминированного бентонита до первичных частиц сводится по сути дела к диспергированию углеводорода, которое не сопровождается разрывом химических связей или обнажением кристаллической поверхности. Такое диспергирование не вызывает инициирования полимеризации, а следовательно, и прививки полимера на твердой поверхности [6]. Диспергирование же до еще более мелких частиц в условиях опыта не происходит потому, что, во-первых, размер первичных частиц и без того очень мал — не более полумикрона, а во-вторых, благодаря наличию углеводородной «смазки». Малая и без того вероятность прививки полимера, ограниченная незначительным образованием свежеобнаженной кристаллической поверхности, практически сводится к нулю за счет конкурирующего влияния присутствующего в системе инициатора радикальной полимеризации — перекиси бензоила.

В то же время предельное диспергирование аминированного бентонита является необходимым условием получения высокопрочных и более термостойких коллоидно-армированных полимерных материалов. Применение вибромельницы оказывается весьма эффективным способом диспергирования и равномерного распределения частиц предложенного наполнителя в полимере.

Авторы выражают признательность В. А. Каргину за содействие в проведении изложенной работы и обсуждение полученных результатов.

Выводы

Высокодисперсный октадециламмониевый бентонит введен в полиметилметакрилат при интенсивном диспергировании в среде мономера, содержащего инициатор полимеризации (перекись бензоила). Предельное диспергирование этого наполнителя до первичных частиц в вибромельнице, производимое в среде мономера, и равномерное распределение их по всему объему полимерного материала, показало существенное увеличение твердости и термостойкости наполненного полиметилметакрилата, по сравнению с ненаполненным. Рассмотрен механизм такого улучшения свойств наполненного полиметилметакрилата.

Киевский государственный
университет им. Т. Г. Шевченко

Поступило в редакцию
25 I 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Усков, Высокомолек. соед., 2, 200, 1960.
2. В. А. Каргин, Т. И. Соловова, Ж. физ. химии, 23, 530, 1949.
3. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., 1, 330, 1959.
4. J. W. Jordan, J. Phys. Colloid Chem., 53, 294, 1949.
5. R. E. Grim, W. H. Allaway, F. L. Cuthbert, J. Amer. Ceram. Soc., 30, 137, 1947.
6. Н. А. Платэ, В. В. Прокопенко, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 1, 1713, 1959.

FILLED POLYMERS. II. THE EFFECT OF DISPERSING AMINATED BENTONITE IN THE MONOMER UPON THE REINFORCEMENT OF POLYMETHYLMETHACRYLATE

I. A. Uskov, T. A. Kusnitsyna

Summary

Highly disperse octadecylaminated bentonite was incorporated in polymethylmethacrylate by fine dispersion in the monomer medium containing the polymerization initiator (benzoylperoxide). The ultimate dispersion of the filler to primary particles carried out in the monomer medium and the uniform distribution of the former over the entire body of the polymer led to considerable increase in its hardness in the glass state and to improvement of its thermostability. Dispersion to such a state is effected by means of a vibro-mill. The resultant material is 47% harder than pure polymethylmethacrylate and its flow temperature is raised by not less than 60°.