

НАПОЛНЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

III. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПРИ ДИСПЕРГИРОВАНИИ НАТРИЕВОГО БЕНТОНИТА

И. А. Усков¹

В предыдущем сообщении [1] было показано, что при интенсивном диспергировании октадециламмониевого бентонита в среде метилметакрилата при помощи вибропомола и последующей полимеризации смеси в присутствии перекиси бензоила имеет место более значительный эффект армирования, чем без такой обработки. Это объясняено увеличением числа частиц активного наполнителя в единице объема полимерного материала и более равномерным их распределением в полимере. Одновременно найдено, что применение для диспергирования вибропомола практически не вызывает образования привитого полимера на твердой поверхности дисперсных частиц неорганического наполнителя, если последний подвергнут предварительной органофилизации.

Полученные обнадеживающие результаты по эффективному применению вибропомола для введения в полимер наполнителя, исходные частицы которого имеют дисперсность, намного превышающую возможности вибропомола, наводят на мысль, что таким способом можно ввести и неорганический бентонит. При этом отсутствие жирных прослоек между первичными частицами, играющих в аминированном бентоните роль «смазки», дает возможность надеяться на прививку полимера к поверхности бентонитовых частиц. Получение привитого сополимера на основе бентонита представляет большой самостоятельный интерес как способ приготовления активных наполнителей полимеров на основе высокодисперсного природного алюмосиликата, запасы которого в нашей стране поистине неисчерпаемы [2].

В настоящей работе изучен процесс образования полимера при диспергировании бентонита в среде метилметакрилата как в присутствии перекиси бензоила, так и без нее.

Высокодисперсный натриевый бентонит, представляющий собой почти чистый монтмориллонит, получали по разработанной нами методике [3] из минерала Пыжевского месторождения Хмельницкой области УССР. Размер сухих зерен бентонита не превышал 2–4 м.м.

Диспергирование воздушно-сухого бентонита в среде метилметакрилата производили в эксцентриковой вибрационной мельнице системы Аронова [4] при частоте 47 гц и амплитуде колебаний 3 м.м. Стальные барабаны емкостью 100 м.л были заполнены на $\frac{4}{5}$ объема стальными шарами диаметром 5–7 м.м.

Образовавшуюся после вибропомола массу обрабатывали бензолом и освобождали от непрореагировавшего мономера. Для этого бензольный раствор (сuspензию) выливали в трехкратный объем метанола при энергичном перемешивании. Осадок наполненного полимера промывали метанолом и высушивали при 50°.

Для определения количества привитого полимера сухой осадок подвергали длительному кипячению с бензолом до полного удаления поли-

¹ В работе принимали участие Кусницына и Тарасенко.

метилметакрилата. Осадок отделяли центрифугированием и сушили при 50°.

Расчет количества образовавшегося полимера производили по зольности наполненного полимерного продукта с учетом потерь в весе самого наполнителя в процессе прокаливания. Потери при прокаливании определяли как уменьшение веса при нагревании образцов до 800° в течение 4 час.

Количество образовавшегося гомополимера находили по разности между общим весом полимера и весом привитого полимера.

Уже в процессе вибропомола 5 г натриевого бентонита с 20 мл 0,1%-ного раствора перекиси бензоила в метилметакрилате наблюдалось сильное разогревание барабанов, указывающее на интенсивное протекание полимеризации.

При вскрытии барабана обнаружилось, что вся масса полностью заполимеризовалась и имеет вид монолита с вплавленными в него шарами. После отделения гомополимера было найдено, что в условиях опыта действительно образуется привитый полимер, причем в значительном количестве — 20,8% от веса введенного бентонита. В аналогичных условиях к октадециламмониевому бентониту прививается лишь ничтожно малое количество полимера [1].

Специальными опытами было обнаружено, что полное затвердование смеси происходит на 35-й минуте помола. Параллельные опыты с октадециламмониевым бентонитом показали, что за это время в смеси образуются лишь следы гомополимера, количество которого определить не удалось.

Результаты проведенных опытов говорят о том, что мы имеем дело с новым явлением, которое заключается в способности натриевого бентонита при диспергировании во много раз ускорять полимеризацию метилметакрилата, инициированную перекисью бензоила. Это явление представляет существенный интерес.

В настоящем сообщении рассматривается влияние содержания натриевого бентонита в 0,1%-ном растворе перекиси бензоила в метилметакрилате на образование полимера за 30 мин. вибропомола. Выбор такой продолжительности вибропомола обусловлен тем, что за это время реакция полностью не завершается, и, прерывая полимеризацию в одно и то же время, можно судить о ее скорости по общему количеству полимера в данной системе.

Полученные результаты приведены в таблице и на рисунке.

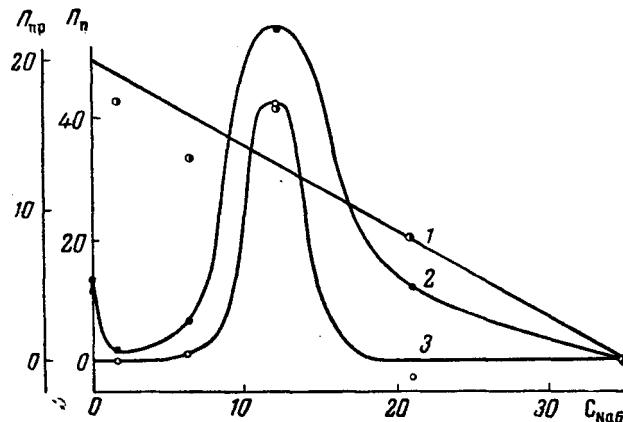
Выход полиметилметакрилата в зависимости от количества натриевого бентонита (NaB), подвергнутого вибропомолу с 12 мл 0,1%-ного раствора перекиси бензоила в метилметакрилате

№ опыта	Количест-во, NaB, г	Наполненный полимер		Нерастворимая часть	
		зольность, г/г	выход поли-мера, г	зольность, г/г	количество привитого полимера, г
1	0	0,06	0,65	—	—
2	0,2	0,72	0,09	0,75	0,09
3	0,8	0,64	0,33	0,72	0,27
4	1,6	0,34	2,65	0,67	0,66
5	3,2	0,73	0,59	0,76	0,69
6	6,5	0,85	(0,04)	0,90	0,03

Следует отметить, что системы, получающиеся после слияния бензольных суспензий с метанолом, резко отличаются по внешнему виду и устойчивости. Если пробы № 3, 4 и 5 выпадали полностью в виде губчатого осадка, пробы № 1 быстро коагулировала при незначительном добавлении серной кислоты, причем образовывался осадок в виде рыхлой пленки, то пробы № 2 и 6 представляли собой обычные (довольно устойчивые) суспензии, твердую фазу которых пришлось выделять путем центрифugирования.

Как следует из данных этой таблицы и рисунка, в отсутствие бентонита имеет место образование некоторого количества полимера, очевидно, за счет инициирования реакции намолачиваемым железом [5,6] и радикалами, возникающими при распаде перекиси бензоила; последнему способствует наблюдаемое на опыте разогревание барабанов при работе вибромельницы.

Первые, достаточно малые количества бентонита, почти напротив подавляют процесс полимеризации. При оптимальном количестве бентонита (проба № 4) выход полимера оказывается наибольшим, достигая величины 2,65 г. При меньшем или большем содержании бентонита выход полимера резко сокращается: изменение его количества в ту или иную сторону



Зависимость количества привитого полимера в % к весу натриевого бентонита (кривая 1), общего количества полимера в % от взятого метилметакрилата (кривая 2) и гомополимера (кривая 3) от процентного содержания натриевого бентонита в смеси

вдвое приводит к уменьшению выхода полимера в 5—7 раз. Очень большие количества бентонита (проба № 6), как и очень малые (проба № 2), приводят к практически полному ингибированию процесса полимеризации.

Образование большого количества гомополимера при оптимальном содержании бентонита в системе (1,6 г) указывает на вероятное участие бентонита в процессе разложения перекиси бензоила с образованием свободных радикалов. Специальными опытами установлено, что в отсутствие перекиси бензоила происходит прививка полимера к поверхности бентонитовых частиц в количестве 22% от веса бентонита, однако образования гомополимера при этом не наблюдается. Следует отметить, что при полимеризации с перекисью бензоила гомополимер имеет молекулярный вес порядка 160 000—180 000, тогда как без натриевого бентонита образуется полимер с молекулярным весом 360 000—390 000 [3].

Количество привитого полимера сначала растет с увеличением содержания бентонита в системе, затем этот рост прекращается, а при очень высоком содержании бентонита оно резко снижается вплоть до полного прекращения прививки (см. таблицу). Если отложить количество привитого полимера, отнесенное к взятому в данном опыте количеству бентонита, в зависимости от содержания последнего в системе, то становится отчетливо видна общая тенденция к снижению прививки по мере увеличения концентрации бентонита (см. рис., кривая 1). Последнее можно объяснить уменьшением концентрации мономера в системе.

Как впервые было показано Каргиним и Платэ [5], при вибропомоле твердых тел в среде мономера в ряде случаев происходит прививка поли-

мера к свежеобразованным твердым поверхностям. Очевидно, и в данном случае это явление имеет место. В отличие от исследованных ранее кристаллических твердых веществ [6] в последнем случае имелся высокодисперсный алюмосиликат, размер первичных частиц которого не более полумикрома, т. е. намного меньше, чем у систем, получаемых при вибропомоле [7]. Однако высокая связность воздушно-сухого натриевого бентонита, монолиты из которого не уступают по прочности бетону [8], делает возможным дробление его не только по местам соприкосновения первичных частиц или их агрегатов, но и путем разрыва этих частиц. Если к тому же учесть, что сцепление первичных частиц в сухой глине сводится к ионной связи между элементарными ячейками монтмориллонита, а потому представляет собой истинное сцепление молекул монолитного тела [9], то следует признать, что и разделение куска глины на первичные частицы должно рассматривать как процесс обнажения кристаллической поверхности.

В присутствии растворителя, способного вызвать набухание бентонита (вода), или при наличии углеводородной «смазки» между поверхностями гидрофобизированных высокомолекулярными аминами бентонитовых частиц [3] происходит диспергирование только до первичных частиц. Это диспергирование происходит с применением значительно меньших механических усилий, что указывает на существование относительно слабых связей между частицами. Поэтому при вибропомоле таких веществ в среде мономера образования привитого полимера практически не происходит. В отличие от оводненного или органофилизованного бентонита сухой натриевый бентонит инициирует полимеризацию метилметакрилата за счет образования активной поверхности при дроблении, причем одновременно происходит прививка полимера к этой поверхности.

Описанное явление ускоренной полимеризации мономера в присутствии инициатора радикальной полимеризации, происходящее при вибропомоле бентонита в среде мономера, представляет особенно большой интерес, поскольку одновременно на поверхности наполнителя происходит образование привитого полимера. Последнее приводит к появлению совместимости наполнителя с полимером, что превращает бентонит в активный наполнитель полимерных материалов.

Выходы

- При вибропомоле монолитов воздушно-сухого натриевого бентонита в среде метилметакрилата происходит полимеризация этого мономера и прививка полиметилметакрилата на дисперсных частицах бентонита. Образования гомополимера при этом практически не происходит.

- В присутствии перекиси бензоила происходит, наряду с образованием привитого полимера, полимеризация в гомогенной фазе. Оптимальные количества бентонита увеличивают скорость полимеризации метилметакрилата в присутствии перекиси бензоила в десятки раз. Избыток бентонита приводит к практически полному ингибированию полимеризации.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию
26 II 1960

ЛИТЕРАТУРА

- И. А. Усков, Высокомолек. соед., 2, 200, 1960.
- Ф. Д. Овчаренко, Н. Г. Кирichenko, Д. Н. Коваленко, А. И. Растрениenko, Украинские бентониты. Изд-во АН УССР, Киев, 1958.
- И. А. Усков, Т. А. Кусницина, Высокомолек. соед., 2, 728, 1960.
- М. И. Аронов, Приборы и техника эксперимента, 1959, № 1, 153.
- В. А. Каргин, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., 1, 330, 1959.
- Н. А. Платэ, В. В. Прокопенко, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 1, 1713, 1959.

7. М. Л. М о р г у л и с, Вибрационное измельчение материалов. Промстройиздат, М., 1957.
8. A. N. P u r g i, A. G. A s g h a r A. N. D u a, Soil sci., 49, 369, 1940.
9. В. С. Ш а р о в, Научно-технический бюллетень «Основания и фундаменты», 1958, № 21, 23.

FILLED POLYMERS. III. POLYMERIZATION OF METHYLMETHACRYLATE
DURING THE DISPERSION OF SODIUM BENTONITE

I. A. Uskov

S u m m a r y

In the vibro-disintegration of air-dry sodium bentonite blocks in methylmethacrylate medium, polymerization of the monomer takes place and the grafting of the poly-methylmethacrylate to the disperse bentonite particles, to the amount of 22% of the filler. The homopolymer practically does not form in this process. In the presence of benzoyl peroxide concurrently with the formation of the graft polymer polymerization takes place in the homogeneous phase. The optimal quantities of bentonite increase the rate of polymerization of methylmethacrylate in the presence of benzoyl peroxide scores of times. Excess bentonite leads to practically complete inhibition of the polymerization.