

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том III

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1961

НАПОЛНЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

IV. СОВМЕЩЕНИЕ РАСТВОРЕННОГО ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С НАПОЛНИТЕЛЯМИ

И. А. Усков, Ю. Г. Тарасенко, Т. А. Кусницина

Введение аминированного бентонита в метилметакрилат с применением вибромельницы при последующей полимеризации мономера приводит к получению наполненного полимерного материала с повышенными физико-механическими показателями [1]. Одновременно было показано, что вибропомол не дает эффекта химической прививки полимера на поверхности органофильтрального бентонита при полимеризации [2]. Усиливающее действие наполнителя в данном случае обусловлено только межмолекулярным взаимодействием макромолекул полимера с поверхностью частиц наполнителя, покрытой алифатическими радикалами амина.

Исходя из этого, можно полагать, что наполнитель удастся ввести непосредственно в полимер и сохранить при этом усиливающее действие. При условии обеспечения достаточно тесного взаимодействия компонентов смеси это должно дать коллоидно-армированный полимерный материал с такими же высокими показателями, как и при введении наполнителя в полимеризующуюся систему.

Введение наполнителя в расплавленный полиметилметакрилат представляет значительные технические трудности, так как требует тщательного перемешивания весьма вязкой массы до достижения однородности смеси, причем эта операция должна производиться при повышенной температуре. В таких условиях трудно избежать термоокислительной деструкции полимера. Воздействие длительного нагревания на наполнитель с модифицированной поверхностью может также привести к нежелательным последствиям — окислению и разложению органобентонитового комплекса (в случае применения органофильтрального бентонита в качестве активного наполнителя).

Сеймур [3] предложил вводить органозоли кремнезема в растворы органических смол в органических растворителях. При последующем выпаривании растворителя таким путем получают смолы, содержащие коллоидный кремнезем. Однако удаление растворителя из массивных образцов полимера — процесс длительный и, что самое главное, не всегда достижимо равномерное распределение наполнителя по объему полимера.

Мы сделали попытку ввести наполнитель в полимер, находящийся в растворенном состоянии, с тем чтобы выделение наполненного полимерного материала производить затем путем осаждения соответствующим осадителем.

Возможность применения предлагаемого способа наполнения полимера исследована на примере типичного пластика — полиметилметакрилата. В качестве наполнителей взяты мел (как пример заведомо инертного наполнителя) и октадециламмониевый бентонит, приготовленный, как в [2]. Был использован также натриевый бентонит, подвергнутый вибропомолу в среде метилметакрилата. Такой бентонит содержит привитый сополимер, как это было показано нами ранее [4]. В данном случае содержание сополимера correspondовало $\sim 20\%$.

Навеску наполнителя помещали в толстостенную банку вместе с определенным объемом бензола и встряхивали в течение 30 мин. Для лучшего диспергирования наполнителя в банку помещали несколько десятков стальных шаров диаметром 3–5 мм. Полученную суспензию вливали в раствор полиметилметакрилата в бензоле и размешивали до образования однородной массы. Затем к смеси при интенсивном перемешивании приливали двойное количество метанола. При этом вместе с полимером количественно осаждается и наполнитель. Осадок после двухкратного промывания метанолом высушивали при 55° и растирали в порошок, который был совершенно однородным по внешнему виду.

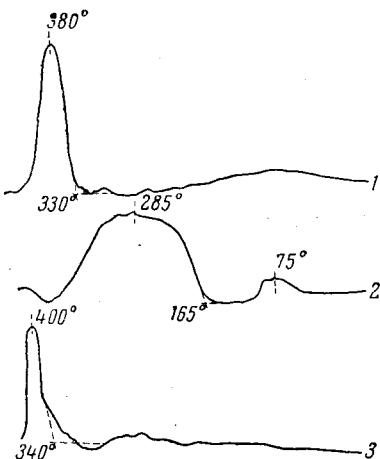


Рис. 1. Термограммы чистого полиметилметакрилата (1), октадециламмониевого бентонита (2) и полиметилметакрилата, содержащего 10% октадециламмониевого бентонита (3)

Мы считали, что представление о степени совмещения полимера с наполнителем может дать дифференциальный термографический анализ [5]. Одновременно метод позволяет выявить возможное влияние наполнителя на деструкцию полимера. Не исключено, что частицы наполнителя играют роль центров инициирования цепной реакции деструкции [6], что скажется на положении экзотермического пика на термограмме наполненного полимера.

Дифференциальный термографический анализ производили при помощи пирометра Курнакова [7]. В качестве эталона брали прокаленную при 800° окись магния. Во избежание искажающего влияния воздушной прослойки между термошарой с налипшим на нее полимером и стенками тигля (в области вязко-текучего состояния) испытуемый порошкообразный полимерный материал смешивали с окисью магния.

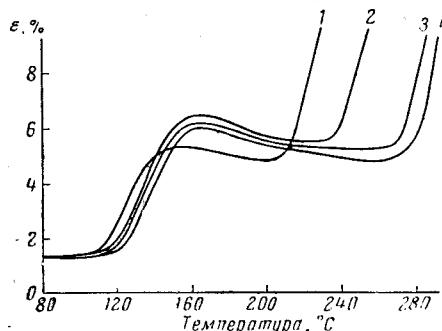
На рис. 1 представлены термограммы чистого и наполненного аминированным бентонитом полиметилметакрилата, а также самого наполнителя. Деструкция полимера сопровождается сгоранием образующегося метилметакрилата, что проявляется в образовании острого экзотермического максимума. Начало деструкции чистого полиметилметакрилата соответствует температуре 330°, а заканчивается она в основном при 380°. Термограмма наполненного полиметилметакрилата сходна с термограммой чистого полимера, отличаясь от нее только тем, что деструкция вначале протекает менее интенсивно, а экзотермический пик приходится на несколько более высокую температуру — 400°. Органическая часть аминированного бентонита начинает окисляться при 165°, а сгорание ее в основном заканчивается при 285°.

Термографические данные показывают, что введение наполнителя не только не снижает температуру начала деструкции, но, наоборот, несколько повышает температурную область расположения экзотермического пика, соответствующего сгоранию образующегося при деструкции полимера. Наряду с этим на термограмме наполненного полимера полностью отсутствует экзотермический эффект при 285°, соответствующий сгоранию органической части наполнителя. Это указывает на плотную экранировку поверхности наполнителя макромолекулами полимера. Таким образом есть основания говорить о достижении совмещения наполнителя с полимером.

Произведенные по принятой у нас методике [1] измерения твердости показывают, что полученный наполненный материал характеризуется повышенной твердостью в стеклообразном состоянии. Вместо $24,3 \text{ кГ/мм}^2$ для чистого полимера мы имеем для полимера, содержащего 20% наполнителя, $26,9 \text{ кГ/мм}^2$, что соответствует относительному упрочнению на 11%.

Еще больший эффект наблюдается при введении бентонита с привитым на нем полиметилметакрилатом: 10% такого наполнителя повышают твердость до $28,5 \text{ кГ/мм}^2$, т. е. на 17%.

Рис. 2. Термомеханические кривые полиметилметакрилата, содержащего 10% мела (1), чистого полиметилметакрилата (2), полиметилметакрилата, содержащего 10% бентонита с привитым полиметилметакрилатом (3), и 10% октадециламмониевого бентонита (4)



Совершенно иная картина наблюдается при введении в полимер инертного наполнителя. Мел, введенный в тех же условиях в количестве 10%, приводит к понижению твердости до $23,5 \text{ кГ/мм}^2$, т. е. немного более чем на 3%.

Приведенные данные подтверждают представление Ребиндера о том, что для активного действия наполнителя, проявляющегося в усилении наполненного полимерного материала, достаточно обеспечить взаимодействие поверхности наполнителя с полимером силами межмолекулярного притяжения [8].

Мы произвели также исследование деформационного поведения полученных полимерных материалов при различных температурах. Для этого были сняты термомеханические кривые по методу Каргина и Соголовой [9]. Нагрузка на пуансон составляла 200 Г/мм^2 ; время действия нагрузки было равно 5,4 сек.

Полученные термомеханические кривые представлены на рис. 2. Чистый полиметилметакрилат, осажденный из бензольного раствора метаполом, характеризуется температурой стеклования 123° и температурой текучести $\sim 230^\circ$. Введение 10%-ного аминированного бентонита незначительно повышает температуру стеклования и в то же время сильно влияет на температуру текучести, которая повышается почти на 50° и составляет 280° .

Введение бентонита с привитым полимером производит аналогичное действие — температура текучести становится равной 270° . Противоположное действие оказывает мел: как температура стеклования (113°), так и температура текучести (205°) значительно ниже соответствующих показателей для чистого полиметилметакрилата.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что в случае органофильных бентонитов мы имеем дело с активными наполнителями, которые достаточно хорошо совмещены с полиметилметакрилатом. Полученные предлагаемым способом полимерные материалы являются коллоидно-армированными и характеризуются повышенной твердостью в стеклообразном состоянии и более высокой температурой текучести. Метод смешения растворенного полимера с наполнителем приводит к их совмещению при условии, что поверхность неорганического наполнителя соответствующим образом модифицирована.

Выводы

1. На примере модифицированных бентонитов и полиметилметакрилата разработан метод введения наполнителя в полимер, находящийся в растворенном состоянии, с последующим выделением наполненного полимерного материала путем соосаждения подходящим осадителем.

2. Методом дифференциального термографического анализа показано, что предлагаемый метод введения наполнителя приводит к плотной экранировке его поверхности макромолекулами полимера при условии совместимости компонентов.

3. Твердость полученных наполненных полимерных материалов в стеклообразном состоянии больше, а температура текучести значительно выше, чем у чистого полимера. Это является следствием усиливающего действия наполнителей, которые являются активными по отношению к данному полимеру.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию
26 V 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. У ск о в, Высокомолек. соед., 2, 200, 1960.
2. И. А. У ск о в, Т. А. К у с н и ц ы на, Высокомолек. соед., 2, 728, 1960.
3. Р. В. С е у ш о у г, Пат. США, 2467340—2467342, 1949.
4. И. А. У ск о в, Высокомолек. соед., 2, 926, 1960.
5. Л. Г. Б е р г, А. В. Н и к о л а е в, Е. А. Р од е, Термография, Изд. АН ССР, М., 1944.
6. С. Е. Б р е с л е р, А. Т. О с ь м и н с к а я, А. Г. П о п о в, Е. М. С е м и н с к и й, С. Я. Ф р е н к е л ь, Колloidн. ж., 20, 403, 1958.
7. Г. Г. Ц у р и н о в, Пирометр Н. С. Курнакова, Изд. АН ССР, М., 1953.
8. И. А. Р е б и н д е р, В. Б. М а р г а р и т о в, Ж. резиновой пром-сти, 12, 991, 1935.
9. В. А. К а р г и н, Т. И. С о г о л о в а, Ж. физ. химии, 5, 530, 1949.

FILLED POLYMERS. IV. COMPOUNDING OF DISSOLVED POLYMETHYLMETHACRYLATE WITH FILLERS

I. A. Uskov, Yu. G. Tarasenko, T. A. Kusnitsyna

S u m m a r y

Employing organic bentonite derivatives and polymethylmethacrylate as example a method has been developed for incorporating a filler into a polymer in the dissolved state with subsequent coprecipitation of both components. According to data of differential thermographic analysis this leads to dense screening of the filler surface by macromolecules of the polymer, i.e. to compatibility of the components. The strength of the resultant filled polymer in the glass state is higher and the flow temperature considerably higher than for the pure polymer. This is due to the strengthening effect of the filler which is active with respect to the polymer.