

УДК 678.01:53

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ДИСПЕРСНОСТИ ГЛИНИСТЫХ
НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

И. А. Усков, Ю. Г. Тарасенко, В. П. Соломко *

Высокодисперсные глинистые минералы могут служить активными наполнителями аморфных полимеров, если полимер способен образовывать прочные водородные связи с поверхностными гидроксильными группами глинистых частиц [2] или при условии предварительной модификации поверхности [1]. Однако состояние поверхности наполнителя является не единственным фактором, влияющим на механические свойства наполненного полимерного материала. Среди таких факторов важнейшим, по-видимому, является степень дисперсности наполнителя. Так, введение в полиметилметакрилат 5% тонко измельченного кварца снижает ударную вязкость на $\frac{1}{3}$ по сравнению с чистым полимером [3], несмотря на достаточно сильное взаимодействие компонентов этой системы [2]. Очевидно, столь резкое ослабление полимерного материала обусловлено низкой степенью дисперсности примененного наполнителя. Для эластомеров установлено, что повышение степени дисперсности наполнителя существенно улучшает механические свойства вулканизатов [4, 5]. Некоторые авторы [5] указывают, что размер частиц наполнителя значительно больше влияет на механические свойства резиновых смесей, чем химический состав порошка или химическая обработка его поверхности.

Настоящая работа посвящена изучению аморфных полимеров, наполненных глинистыми минералами с различной величиной частиц.

Объекты и методы исследования

В качестве аморфных полимеров использовали полиметилметакрилат с молекулярным весом $1,1 \cdot 10^6$ и полистирол с молекулярным весом $9,7 \cdot 10^4$, пересажженные из бензольного раствора метанолом. В качестве наполнителей взяты глуховской каолин и пыжеский бентонит, причем последний был в трех формах: натриевой и обработанный хлористоводородным метилоктадециламином в количестве 200 и 440 *мк-эке/г* (при катионнообменной способности 880 *мк-эке/г*). Выбор указанных степеней аминирования бентонита позволил иметь наполнитель, инертный по отношению к обоим полимерам (200 *мк-эке/г*) и активный для тех же полимеров (440 *мк-эке/г*). Глины с немодифицированной поверхностью являются активными по отношению к полиметилметакрилату и инертными по отношению к полистиролу [2].

Наполненные полимеры получали путем совместного осаждения из смеси бензола с метанолом [1, 2]. Для этого наполнитель диспергировали в бензоле интенсивным встряхиванием суспензии в стеклянной банке со стальными шарами. Бензольную суспензию получали также иным способом: переводом наполнителя из водной среды в ацетоновую и из ацетоновой в бензольную без предварительного высушивания глины.

Степень дисперсности определяли седиментометрическим анализом по Фигуровскому [6]. В бензоле суспензии были нестабильны, в воде, естественно, немодифицированные глины пептизировали. Применение поверхностноактивных веществ пеже-

* В экспериментальной части работы принимала участие С. О. Мельникова.

лательно, поскольку может привести к изменению степени дисперсности наполнителей. Поэтому была подобрана среда, в которой суспензии оказываются агрегативно устойчивыми и в то же время не происходит пептизации. Седиментометрический анализ вели в ацетоново-водной смеси, содержащей 12% воды.

Данные седиментометрического анализа позволили выбрать режим диспергирования, при котором размолом в бензоле естественных бентонита и каолина дает систему с преимущественным содержанием частиц диаметром 35 μ , аминированного на 200 *мк-экв/г* бентонита — 30 μ , на 440 *мк-экв/г* — 7,5 μ . При переводе диспергированного в воде каолина в ацетон размер частиц найден 7,5 μ (в воде средний размер частиц был равен 5 μ).

Полученный после осаждения из бензольной смеси метанолом хлопьевидный осадок наполненного полимера промывали метанолом, сушили на воздухе при комнатной температуре и в вакууме при 100° в течение 4 час. Изготовление образцов для испытаний производили прессованием в виде таблеток диаметром 10 и высотой 2 мм и в виде пластин 20 × 40 × 1,5 мм. Для полиметилметакрилата температура прессования была 240° и давление 1700 *кг/см²*, для полистирола соответственно 200° и 350 *кг/см²*.

Таблетки использовали для определения твердости и снятия термомеханических кривых, пластины — для испытаний на ударную вязкость и статическую прочность на изгиб. Твердость определяли на твердометре ТП с алмазной пирамидой, ударную вязкость и прочность на изгиб — на приборе «Динстат» [7], причем применяли образцы без надреза — это позволяет получать более воспроизводимые результаты [8]. Разброс данных для чистых полимеров не превышал $\pm 5\%$, для максимально наполненных иногда возрастал до $\pm 10\%$. Среднее арифметическое находили на 4—8 параллельных определений.

Сколы после испытания на ударную вязкость исследовали на металлографическом микроскопе МИМ-8 в отраженном свете.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Данные о твердости и температурах перехода из одного физического состояния в другое для полиметилметакрилата с различными количествами наполнителей представлены на рис. 1. Каолин и натриевый бентонит, диспергированные в бензоле до одной и той же величины частиц — 35 μ , оказывают на эти свойства совершенно одинаковый эффект во всем интервале использованных наполнений — кривые практически совмещены. Это указывает на единую для обоих алюмосиликатов природу взаимодействия с полиметилметакрилатом: наблюдаемое усиление обязательно образованию прочных водородных связей между поверхностными гидроксильными глини и карбонильными группами макромолекул полиметилметакрилата [2].

Уменьшение размеров каолиновых частиц до 8 μ приводит к значительному повышению его эффективности как активного наполнителя — все кривые расположены над соответствующими кривыми для каолина с более крупными частицами.

Бентонит, аминированный на 440 *мк-экв/г*, при такой же величине частиц — 7,5 μ — оказывается менее активным, чем немодифицированный каолин: все кривые располагаются соответственно ниже, чем даже в случае более грубодисперсных наполнителей с немодифицированной поверхностью. Это подтверждает сделанный нами ранее вывод, что наибольшее сродство поверхности наполнителя к полимеру имеет место там, где поверхность твердых частиц покрыта прочно закрепленными макромолекулами этого же полимера [2].

Бентонит, аминированный на 200 *мк-экв/г*, является инертным наполнителем полиметилметакрилата и снижает его твердость и температуру стеклования. Некоторое повышение температуры текучести вызвано, по видимому, коагуляционным структурообразованием рыхлых бентонитовых частиц-агрегатов в среде полимера в вязко-текущем состоянии и не может быть объяснено как проявление усиливающего действия этого наполнителя.

На рис. 2 представлены результаты измерений ударной вязкости и статической прочности на изгиб полиметилметакрилата и полистирола с различными наполнителями. С введением каждого из использованных наполнителей увеличивается хрупкость и снижается прочность полимеров.

Однако влияние степени дисперсности и здесь сказывается совершенно отчетливо. Отрицательное влияние наполнителя на указанные свойства проявляется тем меньше, чем выше его степень дисперсности, если природа поверхности остается неизменной. Чем сильнее взаимодействие поверхности наполнителя с полимером, тем прочнее материал при одинаковом наполнении, если степень дисперсности при этом не изменяется. Наиболее

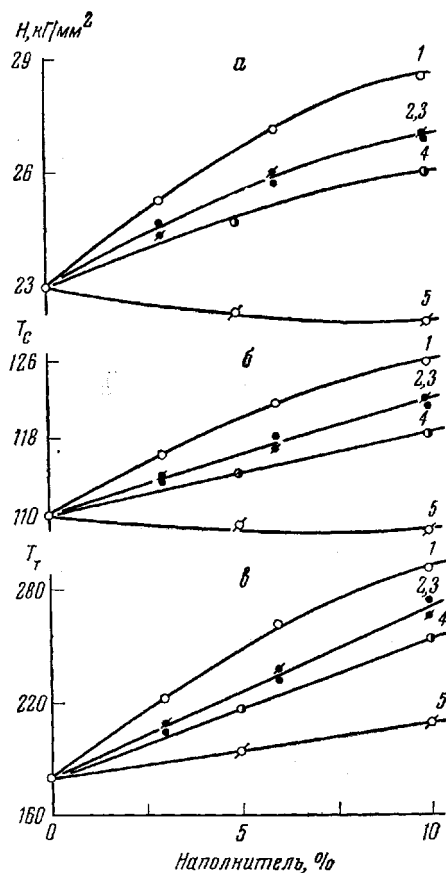


Рис. 1

Рис. 1. Влияние содержания наполнителей на твердость (а), температуру стеклования (б) и температуру текучести (в) полиметилметакрилата:

1 — каолин 8 м; 2 — каолин 35 м; 3 — натриевый бентонит 35 м; 4 — бентонит, аминированный на 440 мк-экс/г 7,5 м; 5 — бентонит, аминированный на 200 мк-экс/г 30 м

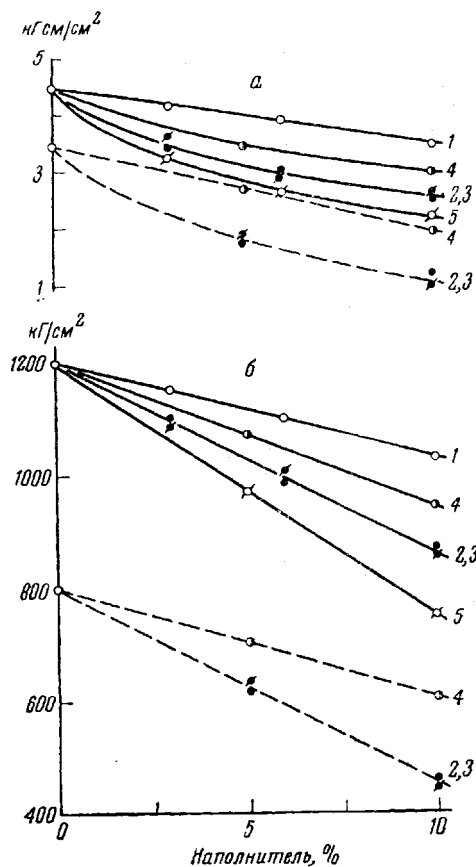


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость ударной вязкости (а) и статической прочности на изгиб (б) полиметилметакрилата (сплошные линии) и полистирола (пунктир) от содержания наполнителей.

Обозначения кривых, см. рис. 1

сильно ударная вязкость и прочность на изгиб снижаются в случае бентонита, аминированного на 200 мк-экс/г, т. е. при введении инертного наполнителя. Менее всего отрицательное влияние наполнителя отмечается при введении более высокодисперсного каолина в полиметилметакрилат.

По отношению к полистиролу общая картина имеет тот же вид. Наибольшее снижение прочностных характеристик наблюдается в случае инертных для этого полимера бентонита и каолина с немодифицированной поверхностью и сравнительно крупными частицами, наименьшее — в случае оптимально аминированного бентонита.

Микроскопическое исследование сколов также указывает на хрупкий характер разрушения наполненных полиметилметакрилата и полистирола.

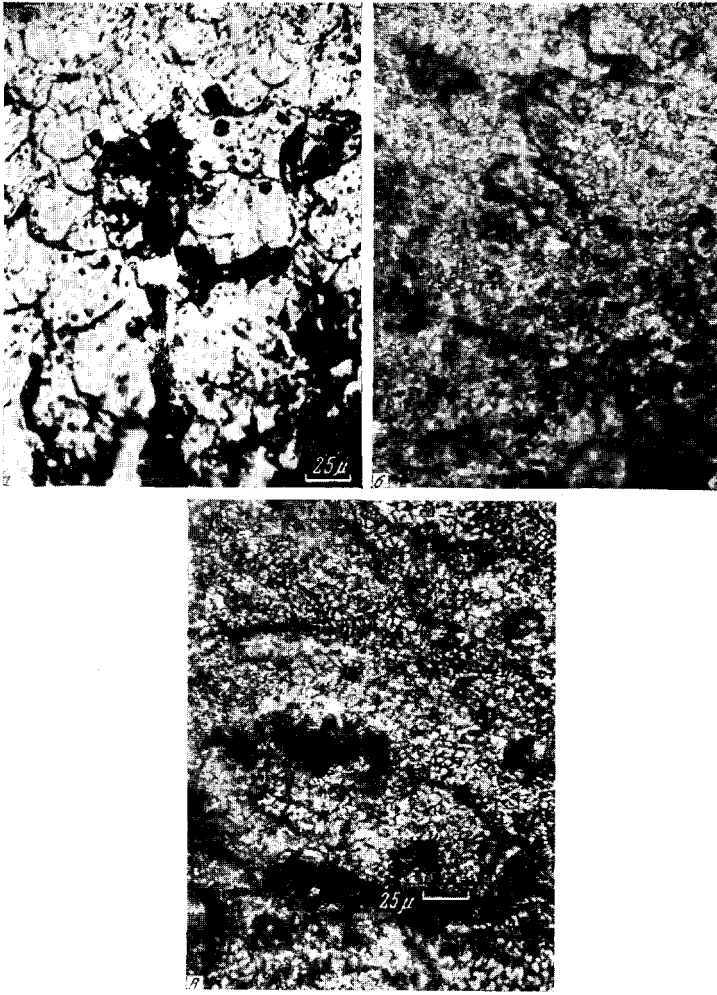


Рис. 3. Микрофотографии полиметилметакрилата:
a — чистый полимер; *б* — содержащий 10% каолина 8μ; *в* — содержащий 10% каолина 35 μ

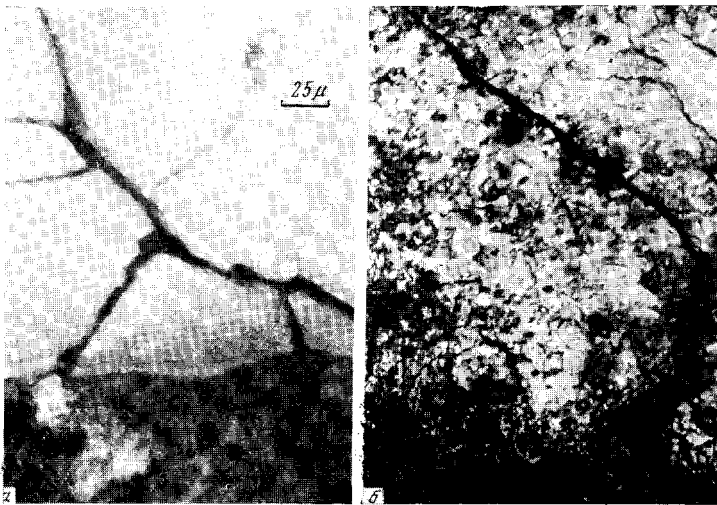


Рис. 4. Микрофотографии полистирола:
a — чистый полимер; *б* — содержащий 10% каолина 35 μ

На рис. 3 показаны микрофотографии участков поверхности хрупких разломов различных образцов полиметилметакрилата. Если в чистом полимере видны сравнительно большие площадки с гладкой поверхностью, хорошо отражающие падающий свет, то введение сравнительно высокодисперсного каолина изменяет всю картину — размер таких плоскостей резко уменьшается. В случае грубодисперсного каолина или бентонита все поле покрывается мелкими раковинами.

Инертный по отношению к полистиролу бентонит еще более резко изменяет вид разлома. Очевидно, рост трещин начинается с границы раздела между поверхностью частиц наполнителя и полимерной среды (рис. 4).

В исследованных системах объемная доля наполнителя сравнительно невелика — до 3,5—4%, поэтому главным фактором механической прочности здесь является механическая прочность прослоек полимера между частицами наполнителя. Механические свойства аморфного полимера вблизи твердой лиофильной (полимерофильной) поверхности изменяются в направлении нарастания твердообразных свойств [9]. Следовательно, активный наполнитель, поверхность которого обладает большим сродством к данному полимеру, должен всегда усиливать такой полимер, увеличивая его прочностные характеристики. С этой точки зрения нельзя объяснить описанное выше снижение ударной вязкости и прочности на изгиб полимера, наполненного активным наполнителем.

Полимерные тела, обладающие пачечной структурой, можно рассматривать как системы, близкие к армированным материалам; здесь армирующим веществом является сам полимер, организованный в виде пучков макромолекул, превышающих размеры последних в десятки раз [10]. Введение наполнителя в полимер, находящийся в вязко-текучем состоянии, может, по-видимому, играть двойную роль в отношении развития пачечной структуры и тем более — взаимодействия самих пачек. Поверхность раздела твердое тело — полимер может ориентировать макромолекулы и тем самым облегчать образование пачек. Мало вероятно, однако, что при температуре, несколько превышающей температуру текучести полимера, все или даже большинство пачек разрушаются. Оставшиеся пачки под давлением прессования принимают вынужденную форму, отличную от равновесной и соответствующую вблизи частицы рельефу ее поверхности. При переходе в стеклообразное состояние пачки фиксируются далеко не в самых благоприятных положениях и формах. Именно это приводит к появлению напряжений в наполненном полимерном материале. Совершенно очевидно, что такие напряжения больше сконцентрированы в случае крупных частиц, а число напряженных участков в массе полимера должно расти с повышением содержания наполнителя.

В результате сложного влияния наполнителя на свойства тонкого слоя полимерной среды и пачечную структуру самого полимера мыслимы такие изменения макросвойств наполненного полимерного материала, когда активный наполнитель может привести к возникновению слабых мест, по которым и начинается разрушение массивного образца под действием внешнего усилия, направленного на разрыв полимерного тела.

В то же время другие прочностные характеристики, например твердость, могут возрастать. Это связано с повышением жесткости полимера, препятствующим проникновению индентора в массивный материал. Повышение степени дисперсности наполнителя способствует повышению жесткости, но одновременно уменьшает концентрацию перенапряжений вблизи твердой поверхности. Это может привести к упрочнению наполненного полимерного материала за счет увеличения его жесткости при сохранении в большей или меньшей степени деформационной способности.

Таким образом, для получения прочных наполненных аморфных полимеров необходимо создать сильное взаимодействие поверхности наполнителя с полимерной средой и обеспечить достаточно высокую степень дис-

персности наполнителя. Невыполнение одного из этих требований приводит к резкому снижению прочностных характеристик наполненного полимерного материала.

Выводы

1. Исследовано влияние размера частиц наполнителя на температуры перехода и прочностные характеристики аморфных полимеров.

2. Уменьшение размеров частиц активного наполнителя повышает его эффективность: твердость и температуры перехода повышаются, ударная вязкость и статическая прочность на изгиб снижаются меньше, чем для того же наполнителя с более крупными частицами.

3. Увеличение размеров частиц инертного наполнителя приводит к более значительному снижению прочностных и температурных характеристик полимера.

4. Для получения прочных наполненных аморфных полимеров необходимо обеспечить сильное взаимодействие поверхности наполнителя с полимерной средой и достаточно высокую степень дисперсности наполнителя.

Киевский государственный
университет им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию
22 XI 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Усков. Высокомолек. соед., 2, 200, 1960; И. А. Усков, Т. А. Кусницына, там же, 2, 728, 1960; И. А. Усков, Ю. Г. Тарасенко, Т. А. Кусницына, там же, 3, 37, 1961.
2. И. А. Усков, Ю. Г. Тарасенко, В. И. Суровцев, В. П. Соломко, Сб. Адгезия полимеров. Изд. АН СССР, 1963, стр. 31.
3. В. Д. Безуглый, Л. Н. Мац, А. А. Штурман, Сб. Пластмассы в машино- и приборостроении, Гостехиздат, Киев, 1961, стр. 105.
4. Р. К. Айлер, Коллоидная химия кремнезема и силикатов, Госстройиздат, М., 1959; С. Гликман, Т. Рогозина, Э. Зинькова, Уч. зап. Саратовского гос. ун-та, 21, вып. хим., 60, 1949; Ока Yujiro, Reptus Govt. Chem. Ind. Res. Inst., Tokyo, 53, 185, 1958; A. M. Gessler, Rubber Age London, 86, 1017, 1959; P. Bergan, Plastteknik 1960, S. I., Svenska Plastfören, Sek. TIC/II, 1, 1960; H. V. Figelski, Rev. gén. Caoutchouc, 39, 385, 1962; Т. Мурата, Х. Хасэгава, Японск. пат. № 519, 1962.
5. P. Delfosse, Rubber and Plast. Age, 38, 257, 1957.
6. Н. А. Фигуровский, Седиментометрический анализ, Госхимиздат, М., 1940.
7. Industrie des Plastiques Mod., 5, 34, 1953; В. Е. Гуль, Заводск. лаборат., 26, 13, 1960.
8. С. Е. Stephenson, Brit. Plast., 34, 543, 1961.
9. Б. В. Дерягин, Н. Н. Захаваева, С. В. Андреев, Инж.-физ. ж., 5, № 5, 91, 1962.
10. В. А. Каргин, Современные проблемы науки о полимерах, Изд. МГУ, 1962.

EFFECT OF THE DISPERSITY OF CLAY FILLERS ON THE PROPERTIES OF AMORPHOUS POLYMERS

I. A. Uskov, Yu. G. Tarasenko, V. P. Solomko

Summary

The effect of active and inert clay fillers of varying dispersity on the transition temperature and mechanical properties of amorphous polymers has been investigated. Decrease in particle size of the filler causes a relatively large increase in hardness and transition temperature and a relatively low decrease in impact viscosity and static bonding strength. The effect of the fillers is associated with an upgrading of the mechanical properties of thin layers of the polymer at a solid surface and with their action on the bundle structure of the polymers. In order to obtain strong polymers with fillers, strong interaction must take place between the surface of the fillers and the polymeric medium and the fillers must be highly subdivided.