

А.Я.МАРКИНА, канд. техн. наук (БТИ),  
 Н.Л.ТУТАЕВА, канд. хим. наук (ИОНХ),  
 М.М.РЕВЯКО, канд. техн. наук (БТИ),  
 А.Т.РОЗИН (ИОНХ)

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ И ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ КАОЛИНА НА СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ

В работах [1–3] было показано, что одним из способов улучшения физико-механических свойств композиционных материалов на основе сополимера этилена с винилацетатом (СЭВА) является введение в их состав минеральных наполнителей, модифицированных прививкой поливинилацетата. Такие наполнители, в частности каолин, были получены в ходе полимеризации винилацетата в присутствии  $Zn^{2+}$  – ионообменной формы минерала. Эффективность этой реакции определяется прежде всего природой минеральной матрицы и особенностями связи иона цинка с обменными центрами подложки [4]. Поэтому представляло интерес изучить влияние предварительной активации минерального наполнителя на последующий процесс его полимеризационного модифицирования.

Одним из широко используемых методов активации каолина, позволяющих в широких пределах воздействовать на его физические и химические свойства, является термообработка. Известно, например, что аморфизация каолина при прокаливании приводит к резкому возрастанию его растворимости в кислотах и щелочах [5, 6].

В настоящей работе изучены влияние условий прокаливании каолина на эффективность реакции прививки винилацетата к его поверхности, а также физико-механические свойства композитов СЭВА с обработанным таким образом каолином.

Для исследования был взят глуховецкий каолин сухого обогащения ( $K_{исх}$ ). Рентгенофазовый анализ, выполненный на дифрактометре УРС 50-ИМ, показал, что он представляет собой хорошо окристаллизованный минерал. Как показано в работе [7], глуховецкий каолин начинает аморфизироваться при температуре выше  $500^{\circ}C$ . В соответствии с этим были выбраны условия термообработки: каолин прокаливали на воздухе при  $550$  и  $750^{\circ}C$  в течение 4 ч. На рентгенограмме каолина, прокаленного при  $550^{\circ}C$  (К-550), обнаруживаются очень слабые линии этого минерала, что свидетельствует о значительном разрушении его кристаллической решетки, а образец, термообработанный при  $750^{\circ}C$  (К-750), полностью аморфизирован. Удельная поверхность, определенная методом низкотемпературной адсорбции азота, составляет для  $K_{исх}$  – 15,2; К-550 – 13,9; К-750 – 12,8  $m^2/g$ . Это означает, что с повышением температуры прокаливании поверхность каолина, доступная для азота, уменьшается. Однако зависимость обменной емкости каолина от температуры прокаливании имеет другой характер: из 0,05 н раствора NaOH  $K_{исх}$  поглощает 0,05; К-550 – 0,12; К-750 – 0,02 мг-экв/г ионов  $Na^+$ , т.е. максимальную обменную емкость имеет образец, прокаленный в мягких условиях.

Эти результаты можно объяснить тем, что на начальных стадиях аморфизации каолин представляет собой, по-видимому, тесную смесь очень мелко-дисперсных оксидов алюминия и кремния [7]. Поэтому при взаимодействии каолина со щелочью, значительно более сильном, чем взаимодействие каолин-азот, величина поверхности, доступной ионам натрия, также оказывается более значительной. В каолине, прокаленном при 750 °С, как показывают приведенные данные, после полной аморфизации частично начался процесс спекания, что проявляется в падении как удельной поверхности, так и обменной емкости образца.

Для проведения полимеризационного модифицирования исходный и два прокаленных образца каолина обработкой 0,05 н раствором NaOH переводили сначала в Na<sup>+</sup>-форму, а затем обработкой 0,1 н ZnCl<sub>2</sub> получали цинковые формы. Условия полимеризации винилацетата под действием персульфата калия в водной суспензии Zn<sup>2+</sup>-каолина, отделение и анализ продуктов такие же, как в [1, 3]. В табл. 1 приведены данные о составе модифицированных каолинов, полученных при содержании винилацетата (ВА) в реакционной смеси 1,2 и 5 % от веса каолина. Хорошо видно, что максимальная величина прививки достигнута на образце К-550. Для К-750 отмечается падение прививки ПВА по сравнению как с K<sub>исх</sub>, так и с К-550. Таким образом, зависимость величины прививки винилацетата от температуры прокаливания каолина в общем коррелирует с аналогичной зависимостью обменной емкости образцов.

Введением полученных модифицированных каолинов с СЭВА (миравитен марки V-107 с содержанием винилацетата 29,7 % производства ГДР) были получены композиционные материалы, для которых, согласно соответствующим ГОСТ, определены некоторые физико-механические характеристики: предел прочности при разрушении  $\sigma_p$ , относительное удлинение при разрыве  $\epsilon$ , плотность  $\rho$  и показатель текучести расплава (ПТР) (рис. 1 и в табл. 2).

Изменение, происходящее в структуре каолина при термообработке, четко проявляется в композитах, содержащих 30 % наполнителя: прочность и текучесть образцов с К-550 ниже, а плотность — выше, чем у образцов с K<sub>исх</sub>. Это можно объяснить существенным увеличением истинной удельной поверхности частично аморфизированного каолина. Спекание каолина, прокаленного при 750 °С, приводит к падению удельной поверхности и увеличению прочности композитов по сравнению с образцами, содержащими K<sub>исх</sub>. Плотность композиций с К-750 ниже, чем у K<sub>исх</sub>, что указывает на образование более рыхлой структуры. Во всех случаях отмечается падение  $\sigma_p$  с ростом содержания наполнителя, т.е. как исходный, так и прокаленный каолин не оказывает усиливающего действия в наполненной системе, что в общем характерно для наполнения полимеров дисперсными наполнителями [8].

Относительное удлинение и ПТР материалов уменьшаются в ряду: образцы с K<sub>исх</sub> → с К-550 → с К-750. Это означает, что наполненный термообработанным каолином СЭВА становится в результате более жестким и менее текучим.

Влияние полимеризационного модифицирования наполнителей на прочность композитов указывает на сложный характер зависимости  $\sigma_p$  от степени модификации. На большинстве кривых рис. 1 наблюдается максимум, отвечающий содержанию 0,4 % привитого ПВА на поверхности наполнителя. Больше содержание привитого ПВА способствует ухудшению прочностной харак-

теристики материала. При использовании К-550, модифицированного ПВА, отмечается возрастание  $\sigma_p$  симбатно с ростом количества привитого ПВА.

Лучшими для образцов, содержащих К-550, были и значения  $\epsilon$  (рис. 1). Они также возрастают с увеличением содержания привитого ПВА и по абсолютной величине выше, чем для аналогичных материалов с другими каолинами (рис. 2). К<sub>исх</sub> и К-750, введенные в СЭВА после полимеризационного модифицирования, способствуют росту  $\epsilon$  до достижения ими оптимальной степени модификации (0,4 % ПВА). Затем  $\epsilon$  падает при увеличении количества ПВА на поверхности наполнителей.

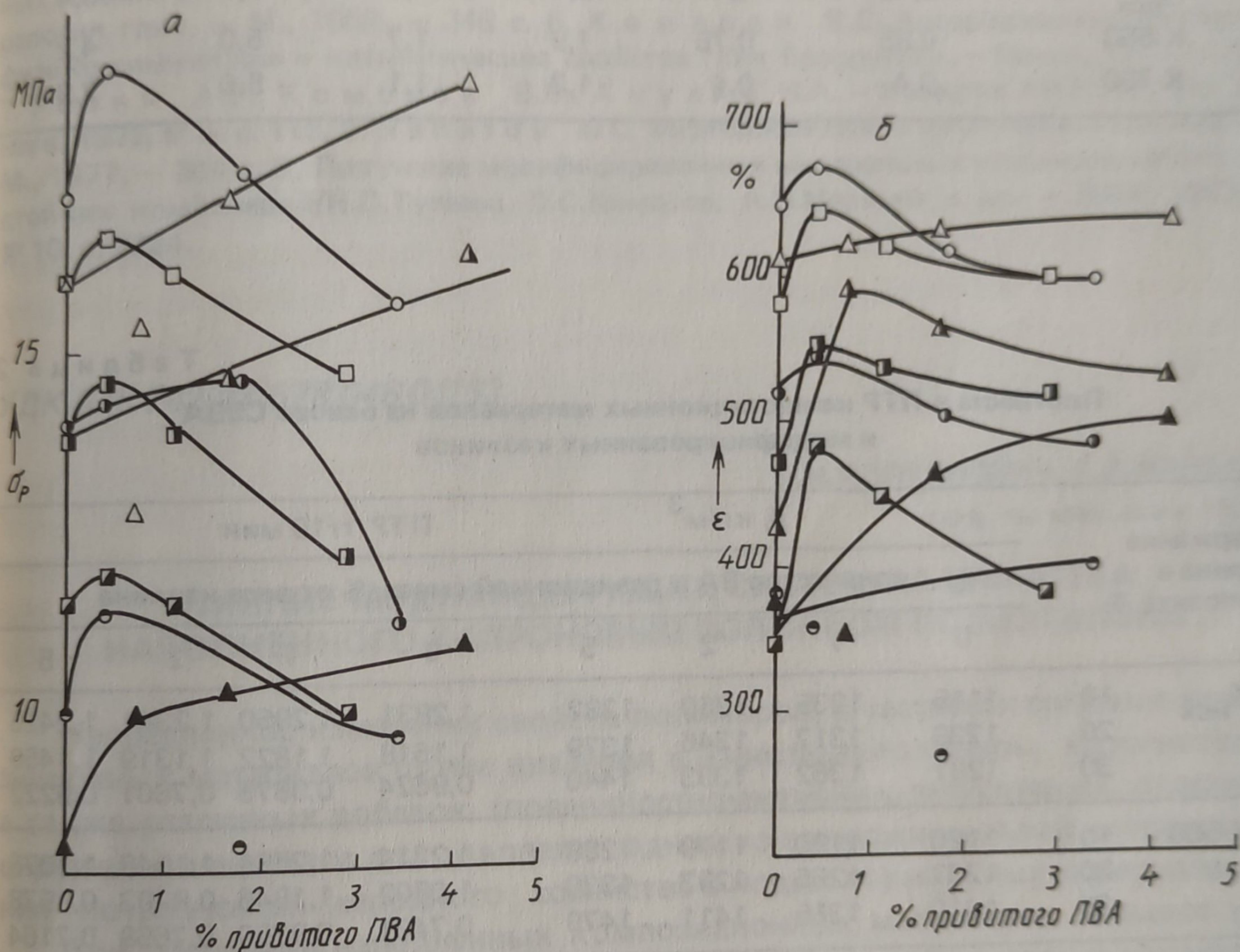


Рис. 1. Зависимость  $\sigma_p$  (а) и  $\epsilon$  (б) композитов от степени модификации поверхности каолина.

Обозначения:

% наполнителя	каолин	К-550	К-750
10	○	△	□
20	●	▲	■
30	⦿	▲	■

Модификация поверхности наполнителей приводит к возрастанию плотности композитов, что объясняется, по-видимому, повышением степени их смачивания полимером. Плотность материалов возрастает пропорционально увеличению количества ПВА на поверхности наполнителей. Наибольшей плотностью характеризуются материалы, содержащие 30 % К-550, модифицированного ПВА.

Модификация поверхности каолинов ПВА не способствует повышению текучести композитов (табл. 2). Значения ПТР изменяются экстремально, с

Таблица 1

## Состав модифицированных каолинов

Образец	Количество ВА в реакционной смеси, % от веса каолина					
	1		2		5	
	привес ПВА, %					
	общий	привитой	общий	привитой	общий	привитой
K <sub>исх</sub>	0,45	0,4	2,0	1,8	5,0	3,4
K-550	0,85	0,75	1,9	1,7	5,0	4,2
K-750	0,4	0,4	1,3	1,1	5,0	2,9

Таблица 2

## Плотность и ПТР композиционных материалов на основе СЭВА и модифицированных каолинов

Содержание каолина в композите, %		$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>				ПТР, г/10 мин			
		количество ВА в реакционной смеси, % от веса каолина							
		0	1	2	5	0	1	2	5
K <sub>исх</sub>	10	1115	1235	1260	1282	1,2831	1,2950	1,2341	1,2425
	20	1238	1317	1346	1379	1,1618	1,1822	1,1319	1,1450
	30	1281	1362	1393	1440	0,9624	0,9875	0,7601	0,9222
K-550	10	1120	1190	1170	1208	1,2314	1,2551	1,1548	1,1075
	20	1237	1265	1293	1330	1,0802	1,1846	0,8793	0,8578
	30	1310	1365	1411	1479	0,7431	0,9350	0,7658	0,7164
K-750	10	1054	1062	1090	1125	1,3306	1,3925	1,2234	1,2950
	20	1140	1175	1220	1256	1,1827	1,2048	1,0979	1,1313
	30	1251	1292	1355	1390	0,9601	0,9975	0,9428	0,7213

наличием максимума при небольшом содержании модификатора на поверхности наполнителей.

Таким образом, представленные данные подтверждают полученные нами ранее результаты полимеризационного модифицирования других наполнителей — талька, гидроокиси алюминия [2, 9] и свидетельствуют о том, что наибольший эффект модификации достигается при оптимальной, в каждом конкретном случае вполне определенной величине прививки полимера к поверхности наполнителя. Из ряда наполнителей, исследованных в настоящей работе, наиболее эффективным оказался K-550, модифицированный прививкой ПВА.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Сополлимер этилен+винилацетат, наполненный модифицированным тальком/ М.М.Ревяко, А.Я.Маркина, Н.Л.Тутаева и др. — Пластические массы, 1979, № 5, с. 22.
2. Предварительная модификация поверхности каолина при получении наполненного сополимера этилена с винилацетатом/А.Я.Маркина, Н.Л.Тутаева, В.С.Комаров, В.А.Якубович. — В кн.: Химия и химическая технология. Минск, 1980, вып. 15, с. 95.
3. Подготовка поверхности каолина при получении композитов на основе сополимера этилен+винилацетат/М.М.Ревяко, А.Я.Маркина, Н.Д.Тутаева и др. — В кн.: Химия и химическая технология. Минск, 1981, вып. 16, с. 61.
4. Белякова М.Д., Тутаева Н.Л., Комаров В.С. Изучение реакции распада персульфата калия в присутствии катионзамещенных глинистых минералов. — Доклады БССР, 1981, 25, № 9, с. 821.
5. Грим Р.Е. Минералогия глин. — М., 1959. — 346 с.
6. Комаров В.С. Адсорбционно-структурные, физико-химические и каталитические свойства глин Белоруссии. — Минск, 1970. — 188 с.
7. Розин А.Т., Комаров В.С., Акулич Н.А. — Известия АН БССР. Сер. хим. наук, 1972, № 5, с. 113.
8. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. — М., 1977. — 304 с.
9. Получение модифицированных минеральных наполнителей для огнестойких композиций/Н.Л.Тутаева, В.С.Комаров, А.Я.Маркина и др. — ЖПХ, 1983, 56, № 10, с. 2324.