

УДК 678.742.2-134.442.2-13:678.046.3

М.М. Ревяко, А.Я. Маркина, Н.Л. Тутаева, В.С. Комаров,
В.А. Якубович, М.И. Осипенко, М.Д. Белякова

**ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ КАОЛИНА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КОМПОЗИТОВ
НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕН + ВИНИЛАЦЕТАТ**

Ранее нами было показано [1-2], что при получении композиционных материалов на основе сополимера этилена с винилацетатом (СЭВА) эффективной оказалась модификация минеральных наполнителей путем полимеризации на их поверхности винилацетата.

Представляло интерес оценить влияние степени модификации и характера закрепления модификатора на поверхности одного из наиболее эффективных наполнителей — каолина на свойства композитов на основе СЭВА. В работе также сделана попытка проследить изменение физико-химических свойств поверхности модифицированного каолина и оценить адгезионное взаимодействие на границе раздела фаз сополимер — наполнитель.

Предварительная подготовка поверхности наполнителя включала получение его Zn^{2+} -формы и полимеризацию винилацетата в присутствии каолина (инициатор полимеризации — персульфат калия). Количество полвинилацетата (ПВА) на поверхности каолина определяли по данным элементного анализа на углерод и по потере веса при прокаливании (973 К). Количество привитого ПВА устанавливали после отмывки ацетоном в течение 4 сут с многократной сменой растворителя.

Было получено четыре партии наполнителя: в I партии количество винилацетата в полимеризационной системе составляло 1,5% от массы наполнителя, во II — 5, III — 10, IV — также 10% (но в этом случае весь наполнитель был подвергнут экстракции ацетоном, поэтому на поверхности каолина остался только привитой ПВА). Состав модифицированных наполнителей приведен в табл. 1.

Композиционные материалы на основе СЭВА (миравитен марки V — 107 производства ГДР с содержанием винилацетата 25,4%) и каолина обогащенного (ГОСТ 19609—74) с 1—70% наполнителя получали на лабораторных вальцах с фрикцией 1,17. Время вальцевания — 10 мин при температуре валков 363 и 373 К. Образцы для испытаний вырубали из пластин, отпрессованных при 413 К и давлении 20 МН/м².

Свойства полученных композиционных материалов характеризовали разрушающим напряжением при растяжении (σ_B), относительным удлинением при разрыве (ϵ), твердостью по Бринеллю (Н) и показателем текучести расплава (ПТР). Испытания проводили согласно соответствующим ГОСТ. Исследования СЭВА и композитов осуществляли на установке для термомеханических испытаний УИП-70. Температуру стеклования ($T_{ст}$) определяли в интервале 173—333 К при скорости нагрева 2,5 град/мин.

Органофилизация каолина сопровождается возрастанием гидрофобности его поверхности. На рис. 1 представлены данные по кинетике удаления влаги из модифицированного (партия III) и немодифицированного каолина в процессе высушивания при температуре 294К идентичных навесок наполнителя, увлажненных одинаковым количеством воды. Как свидетельствуют полученные результаты, скорость десорбции воды из модифицированного каолина (2% в мин) значительно выше, чем из немодифицированного (0,5% в мин).

Некоторые физико-механические характеристики полученных композитов представлены в табл. 1 и на рис. 2,а и б. Из приведенных данных следует, что, используя модифицированный ПВА каолин, удается сохранить разрушающее напряжение при растяжении исходного сополимера при 20% содержании наполнителя в композите, тогда как обычно при введении неармирующего наполнителя оно понижается [3]. Значения σ_B проходят через максимум с общим содержанием ПВА на поверхности каолина 2,4% (партия II).

Смещение этого максимума к 1%-му содержанию модификатора происходит при 70% наполнителя. Композиты, содержащие каолин с химически свя-

Рис. 1. Кинетические кривые удаления влаги из немодифицированного (1) и модифицированного (2) каолинов при высушивании.

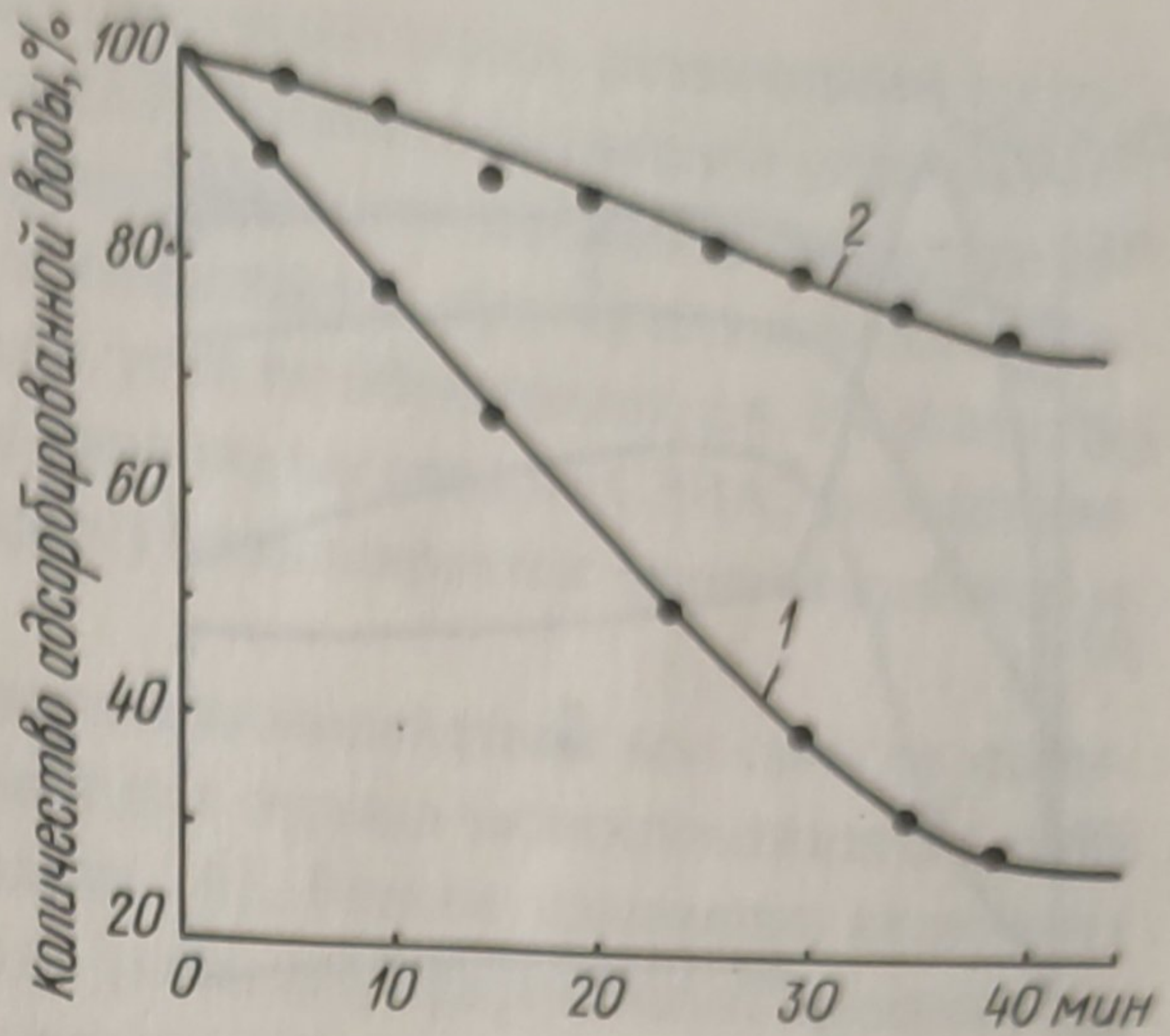


Табл. 1. Характеристика модифицированных наполнителей и некоторые свойства композитов на основе СЭВА

ПВА на каолине, привес, %		Общий				
		0	1,1	2,4	7,6	4,1
		Привитой				
		0	0,8	1,6	4,1	4,1
Показатели	Содержание наполнителя, %	Номер партии	I	II	III	IV
	0	21				
	1	21,3	21,9	21,8	24,0	22,9
	5	22,7	22,7	22,9	24,9	23,7
Н, кгс/см ²	10	23,1	23,3	24,4	28,9	24,0
	20	26,0	26,2	27,9	30,9	27,1
	30	29,3	30,2	33,1	35,2	20,9
	50	38,1	39,1	42,4	44,2	40,0
	70	48,5	50,0	58,3	65,1	49,2
	0	1,2742				
	1	1,3821	1,4760	1,5280	1,5603	1,5905
	5	1,3409	1,4221	1,4643	1,4860	1,4964
ПТР, г/10 мин	10	1,3005	1,3724	1,4024	1,4384	1,4520
	20	1,1865	1,2509	1,2922	1,3122	1,3843
	30	1,0404	1,0941	1,1317	1,1681	1,2262
	50	0,6920	0,7280	0,7308	0,8225	0,8604
	70	0,0126	0,0603	0,1211	0,2567	0,2807
T _{ст} , К	30	251	251	252,7	256	

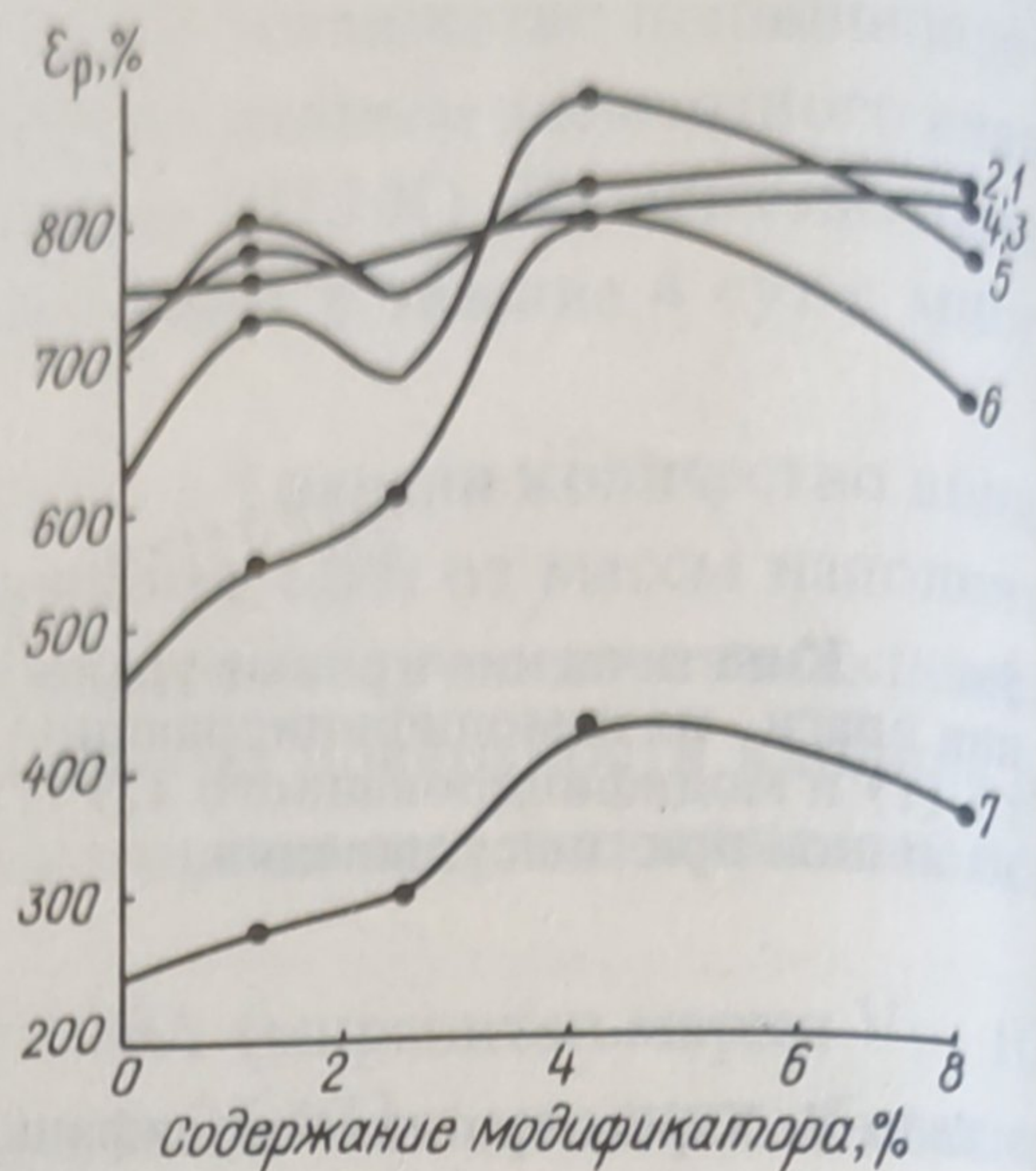
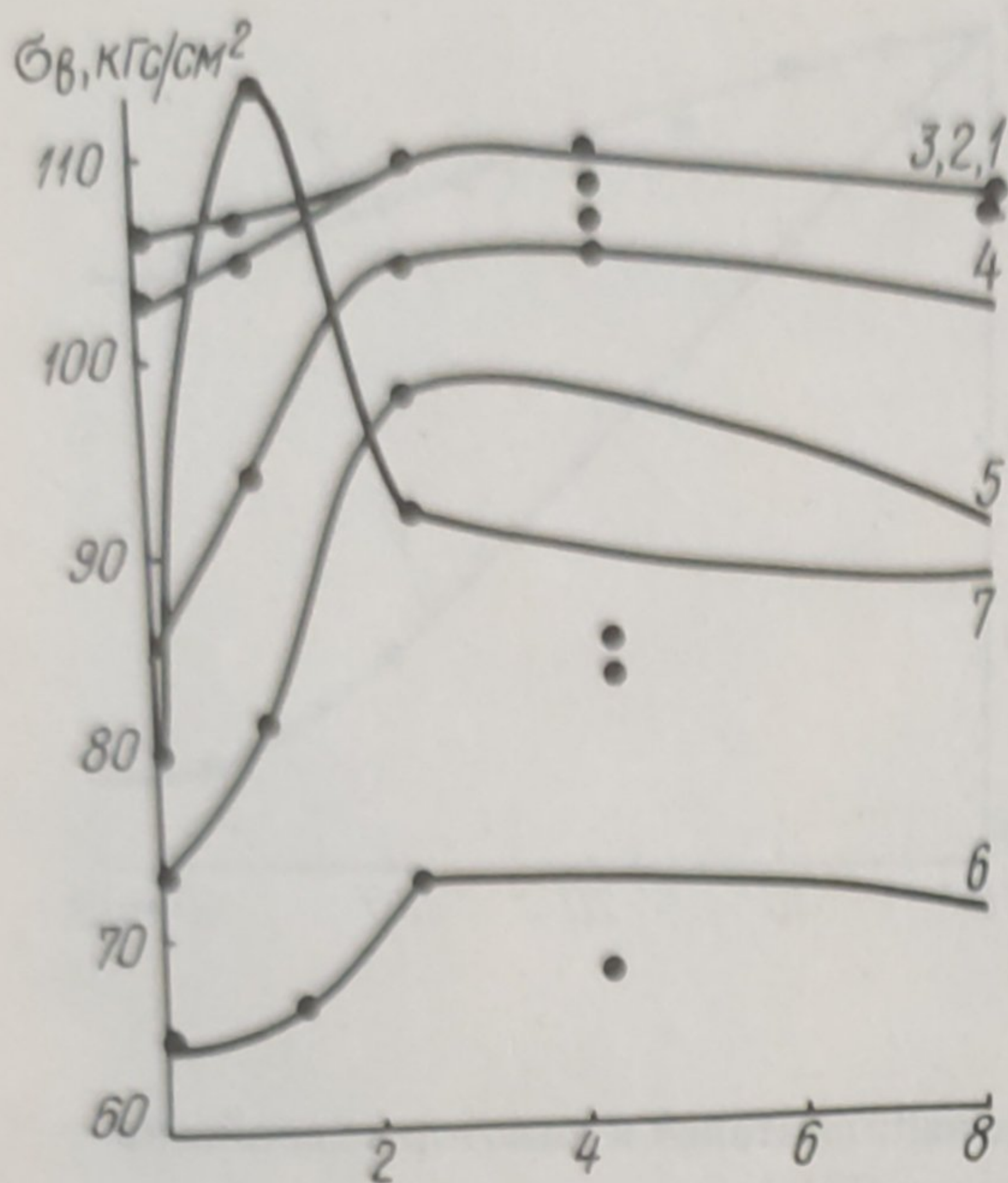


Рис. 2. Зависимость $\sigma_{в}$ (а) и $\epsilon_{р}$ (б) композитов от степени модификации поверхности каолита:
 1 — 1% наполнителя; 2 — 5; 3 — 10; 4 — 20, 5 — 30, 6 — 50, 7 — 70% наполнителя.

занным ПВА (4,1%), имеют значения $\sigma_{в}$ ниже, чем материалы с наполнителем партии III. Следует отметить также, что модификация каолина ПВА способствует некоторому возрастанию эластичности материалов — увеличивает ϵ . Эффект модификации тем выше, чем больше ПВА находится на поверхности наполнителя. Но значения ϵ оказались наиболее высокими в композитах, содержащих каолин только с привитым ПВА (партия IV).

Твердость композиционных материалов с модифицированным наполнителем выше, чем при использовании немодифицированного каолина. Она возрастает с увеличением содержания ПВА на поверхности наполнителя. И как в предыдущих случаях, значение H для системы, содержащей каолин с привитым ПВА, выпадает из общего хода кривой. Оно несколько ниже, т.е. жесткость этой системы меньше, что хорошо согласуется с данными по эластичности композиционных материалов. Аналогично значениям ϵ изменяется и ПТР (см. табл. 1).

Как следует из приведенных данных и в соответствии с общеизвестными теоретическими посылками [4], существует оптимальная степень модификации поверхности наполнителя, которая в данном случае достигается для наполнителя партии II. Наличие только привитого ПВА на поверхности наполнителя положительно сказывается на эластичности и текучести получаемых композиционных материалов.

Очевидно, что наблюдаемое влияние модификации поверхности каолина на свойства композитов связано с изменением характера межмолекулярного

взаимодействия на границе раздела фаз. Мы попытались различными методами оценить равновесную работу адгезии по значению краевого угла смачивания немодифицированного и модифицированного каолинов винилацетатом, расплавом СЭВА и водой. Вода и винилацетат практически полностью смачивали поверхность каолина, краевой угол не образовывался. Не удалось определить и краевой угол смачивания каолина расплавом СЭВА, вследствие того что равновесие на границе этих фаз устанавливается очень медленно и происходит стеклование полимера.

Количественную оценку адгезионного взаимодействия мы смогли получить при определении силы, необходимой для отрыва застеклованной капли расплава СЭВА от поверхности каолина [4]. Резкое изменение величины нагрузки от нескольких миллиграммов (немодифицированный каолин) до 1,400 кг (модифицированный каолин партии III) свидетельствует об усилении адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз СЭВА – модифицированный каолин. На это же указывает и тот факт, что разрыв в первом случае происходил по адгезионному шву, а во втором – когезионно: внутри наиболее слабого из сопряженных тел, внутри каолина.

Возрастание $T_{ст}$ композитов с увеличением степени модификации каолина связано, по-видимому, со снижением подвижности сегментов макромолекул СЭВА вследствие усиления их адсорбционного взаимодействия с модифицированной ПВА поверхностью каолина, что подтверждается также характером изменения твердости наполненного сополимера. Аналогичный характер изменения $T_{ст}$ наблюдался и для композиционных материалов, содержащих модифицированный ПВА тальк [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. Композиционные материалы на основе сополимера этилена с винилацетатом/М.М. Ревяко, А.Я. Маркина, Н.Л. Тутеева и др. – ЖПХ, 1978, вып. 51, № 6, с. 1390.
2. Сополимер этилен + винилацетат, наполненный модифицированным тальком/М.М. Ревяко, А.Я. Маркина, Н.Л. Тутеева и др. – Пластические массы, 1979, № 5, с. 22.
3. Липатов Ю.С. Наполнители полимеров. – Энциклопедия полимеров. М., 1974, т. 2, с. 309.
4. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. – М., 1974, с. 391.