

В.Я.Полуянович

К ВОПРОСУ АКТИВИРОВАНИЯ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ПЛАСТМАСС

В связи со значительным ростом производства полимерных материалов возникла потребность в большом количестве наполнителей для них. Однако природные гидрофильные наполнители не могут быть эффективными для широкого круга полимерных материалов. Поскольку различные наполнители по-разному влияют на физико-механические и эксплуатационные характеристики полимеров и свойства композиционных материалов на их основе можно заранее задавать, актуальность проблемы повышения эффективности наполнителей возрастает. В конкретном случае она зависит от химической природы полимера и наполнителей, состояния поверхности, формы и размера частиц наполнителей, способа введения их в полимер, параметров переработки наполненных композиций и т.д. Эффективность или активность наполнителей не является параметрической величиной — она обусловлена многими факторами. Один и тот же наполнитель в сочетании с одним полимером может оказывать усиливающее действие, при введении же в другой полимер — явится инертным разбавителем.

Активность наполнителей применительно к конкретному полимеру можно существенно повысить. Причем чем менее активным по отношению к данному полимеру был наполнитель, тем больший эффект может быть достигнут в результате его активирования. В этой связи в последние годы увеличивается число работ, связанных с повышением эффективности наполнителей. Одним из путей решения этой проблемы является изменение свойств (моди-

фицирование) наполнителей. Обычно модифицирование направлено на изменение определенных характеристик наполнителей, которое обеспечивает придание определенного комплекса свойств композиционным материалам и, как результат, — изделиям из них.

Активирование наполнителей может состоять в изменении химического и минералогического состава, морфологии частиц, дисперсности, гранулометрического состава, состояния поверхности и других характеристик.

Примером модифицирования каолина (одного из наполнителей поливинилхлорида) путем изменения химического состава способна служить замена в нем адсорбированных ионов кальция на ионы тяжелых металлов (свинца, висмута, ртути) [1]. Введение каолина, содержащего Pb^{2+} , Bi^{3+} , Hg^{2+} , в суспензионный поливинилхлорид приводит к заметному росту жесткости и термостойкости полимера.

Активизация наполнителя может осуществляться также путем интенсивной механической деструкции в атмосфере газа [2]. Для оптимального усиления необходимо наличие реакционноспособных групп на поверхности наполнителя. В процессе обработки композиции на вальцах происходит взаимодействие полимерных радикалов, возникающих при механической деструкции полимера с реакционноспособными участками поверхности наполнителя с образованием химических связей.

Авторами работы [3] выявлено, что механическая обработка смеси полиэтилен — кварц существенно увеличивает термостойкость полиэтилена. Измельчение кварца в вибромельнице приводит к образованию свежей поверхности кристаллического кремнезема, которая отличается большой химической активностью благодаря наличию на ней активных центров как ионной, так и радикальной природы. Если измельчению подвергать смесь кварца с полиэтиленом, одновременно происходит интенсивная деструкция полимера, сопровождающаяся образованием в макромолекулах полимера радикальных центров, неопределенных связей и полярных функциональных групп. При этом возможно взаимодействие функциональных групп полимера с поверхностью и образование стойких к окислению поверхностных соединений.

Важным приемом регулирования свойств полимеров является изменение дисперсности наполнителя. Уменьшение размера частиц гидролизного лигнина позволяет при оптимальном наполнении повышать прочность наполненных систем полиэтилена низкой плотности [4]. Перспективным представляется применение многокомпонентных наполнителей, позволяющее использовать возможный синергический эффект [5].

Большой интерес представляет также термическая обработка наполнителей с целью их активации и повышения усиливающего действия [6,7].

Термообработка асбеста может значительно активировать поверхность волокон. В работе [6] было показано, что после термообработки повышается сорбция асбестом полиметилфенилсилоксановой смолы К-9.

При обжиге минеральных наполнителей в их кристаллической решетке возможно появление дефектов. Так, каолин после отдачи воды превращается в ангидрид м-каолин, представляющий неустойчивое, легко реагирующее соединение. Реакционная способность обожженного при 973 К каолина со временем изменяется незначительно, что представляет особый интерес с точки зрения его практического применения.

Как было установлено в работе [7], разрушающее напряжение при растяжении композиций на основе полиэтилена низкой плотности, содержащих обожженный при 973 К каолин, оказалось выше, чем у композиций с необожженным каолином. Авторами было показано, что повышение прочности композиций с обожженным каолином связано с уменьшением размеров надмолекулярных структурных образований полиэтилена и увеличением взаимодействия между обожженным каолином и полимером.

Наиболее широко изучены вопросы адсорбционного модифицирования наполнителей. В литературе [8–14] имеются сведения об обработке стекловолокна, асбеста, талька, мела, кизельгура, аэросила, керогена сланца, угольного порошка, полиэфирных и поливинилспиртовых волокон октадециламином, олеиновокислым натрием [8], хромоланом [9], олеиновой, стеариновой кислотами [10,11], кремнийорганическими жидкостями, полиакриламидом, полиакрилонитрилом [11,12], полиэтиленимином [11,13] и другими модификаторами. Изучалось влияние модифицирования на весь комплекс эксплуатационных свойств наполненных полиэтилена высокой и низкой плотности и полипропилена.

Наибольшее число исследований посвящено активационной обработке стекловолокна. Установлено, что важнейшими модификаторами стекловолокна являются силаны, имеющие общую формулу $\text{RSi}(\text{OR}^1)_3$, где R – реакционноспособная группа (амино-, меркапто-, виниловая, эпоксидная и др.), обычно связанная через короткую алкильную цепь; OR^1 – гидрофильная группа типа метокси-, этокси-, непосредственно присоединенная к атому кремния [12]. Предполагают, что органофункциональные группы силанов взаимодействуют с полимером, а этокси- или метокси-группы обеспечивают прочную связь с поверхностью стекловолокна. Обработка стекловолокна поверхностно-активными веществами (октадециламином и др.) позволяет получать высокопрочные, химически стойкие защитные покрытия.

Модификация асбеста аппретами вызывает заметное улучшение свойств композиций на основе полиэтилена высокой плотности [12]. При этом для асбеста наиболее характерна модификация препаратами 246-Н и ОП-7, а также сульфорицинатом М.

При гидрофобизации мела происходит дезагрегация его частиц, значительно увеличивается насыпная плотность, повышается сыпучесть, улучшается равномерность распределения частиц наполнителя в полимере, а это ведет к облегчению технологического процесса переработки полимерной компози-

ции. Обработка мела алифатическими кислотами или солями сокращает время смешения на 30–50%, улучшает пластические свойства композиций [12]. В работе [13] приведены сравнительные свойства наполненных композиций в зависимости от характера модификатора – короткоцепного (стеариновой кислоты) и длинноцепного (карбоксилсодержащего полиэтилена). Как стеариновая кислота, так и карбоксилсодержащий полиэтилен способны к хемосорбционному взаимодействию с поверхностью основного наполнителя. Показано, что короткоцепной модификатор – стеариновая кислота – образует жесткий пограничный слой сравнительно небольшой толщины (20–30 Å). Это вызывает повышение модуля упругости и разрушающего напряжения при растяжении, понижение относительного удлинения при разрыве и ударной вязкости наполненных композиций полиэтилена. В отличие от стеариновой кислоты длинноцепной модификатор – полиэтилен, содержащий карбоксильные группы, химически фиксирующиеся на поверхности мела, – образует более эластичный пограничный слой. В результате наблюдается значительное повышение ударной вязкости наполненного модифицированным мелом полиэтилена.

Практически универсальным модификатором показал себя полиэтилен-имин. Обнаружено положительное влияние модификации полиэтилен-имином стекловолокна, асбеста, талька, кизельгура [11] полиэфирного и поливинилспиртового волокон [14] на свойства наполненного ими полиэтилена. На рис. 1 представлены зависимости разрушающего напряжения при растяжении наполненных капроновым волокном композиций сополимера этилена с винилацетатом от содержания наполнителя и модифицирующей добавки полиэтилен-имина. Отсюда следует, что в области оптимального модифицирования (0,5–1,5%) наблюдается существенное повышение механической прочности композиций.

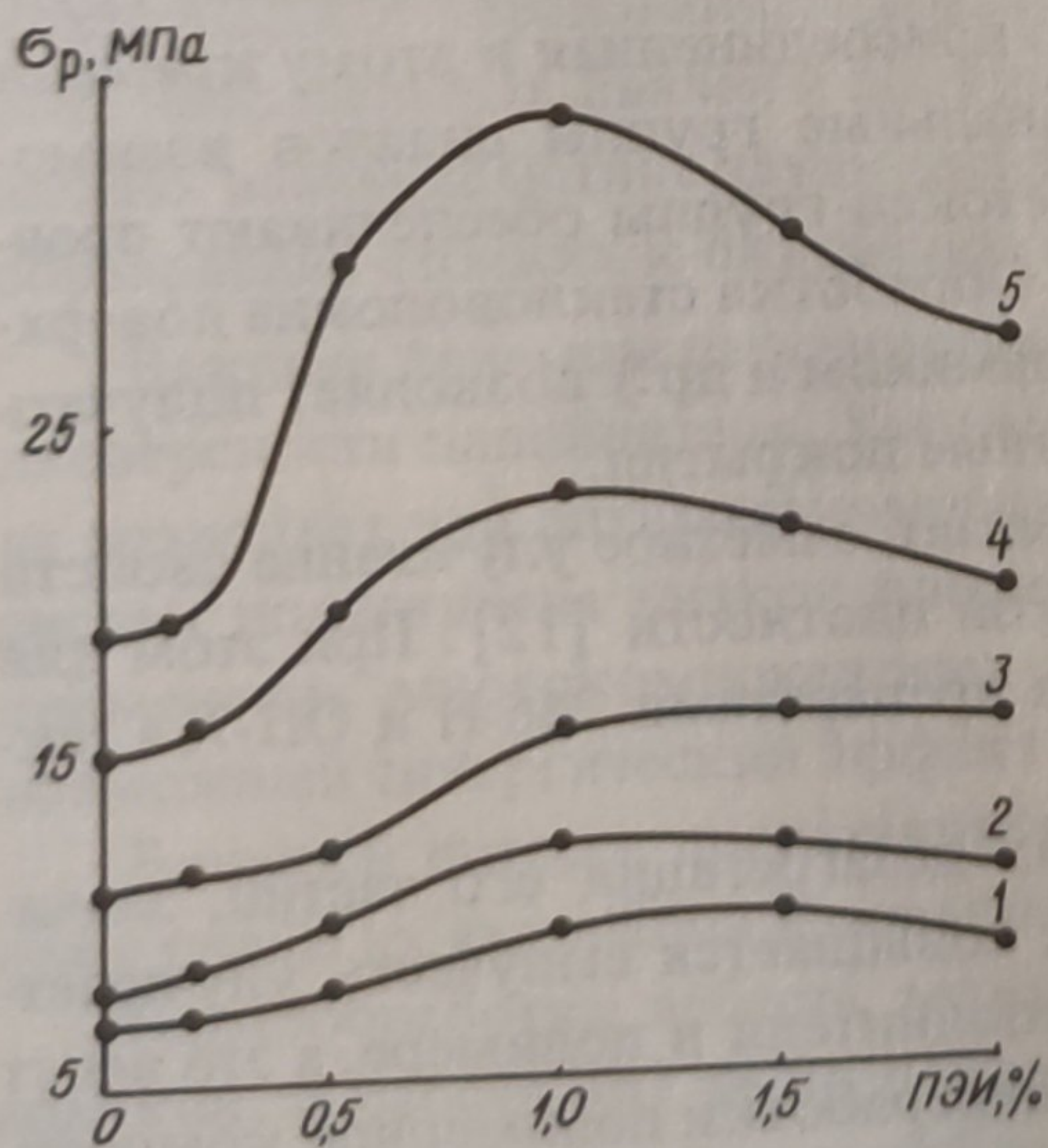


Рис. 1. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении σ_p наполненного капроновым волокном сополимера этилена с винилацетатом, от содержания наполнителя и модифицирующей добавки полиэтилен-имина. Наполнители: 1 – 5 мас.%; 2 – 10; 3 – 15; 4 – 20; 5 – 30 мас.%.

Положительный эффект может быть достигнут также либо проведением полимеризации мономера в присутствии наполнителя, либо модификацией поверхности путем химического связывания полимерофильного вещества [15]. Очевидно, что оптимальной модификацией наполнителя является прививка на его поверхности полимера, с которым он должен быть совмещен. Известны исследования по прививке полимера к твердой поверхности минерального наполнителя радиационным или химическим методами [15]. В работе [16] осуществлена модификация поверхности талька и каолина путем полимеризации винилацетата в присутствии переведенных в Zn^{2+} – форму наполнителей под действием персульфата калия. При использовании модифицированных поливинилацетатом наполнителей получены композиционные материалы на основе сополимера этилена с винилацетатом, характеризующиеся более высокими значениями разрушающего напряжения при растяжении и большей эластичностью. При введении в сополимер 30% модифицированного талька разрушающее напряжение при растяжении возрастает на 30%. В присутствии такого же количества модифицированного каолина прочность повышается на 70% в сравнении с композициями, содержащими 30% немодифицированных наполнителей.

Таким образом, активирование наполнителей пластмасс является одним из эффективных способов управления свойствами композиционных материалов, совершенствования их переработки и расширения областей применения изделий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Исследование наполненного пластифицированного поливинилхлорида/Ю.Г. Т а р а с е н к о, М.В. В е н е д и к т о в, В.П. Д у щ е н к о, Б.С. К о л у п а е в. – Высокомолекулярные соединения, 1971, вып. 13А, № 7, с. 1539.
2. С у х а р е в М.Г. Полиэтилен как связующее армированных стеклопластиков. – Армированные стеклопластики: Сб. трудов ЛМИ. – Л., 1966, № 55, с. 58.
3. Влияние механически активированного кремнезема на устойчивость полиэтилена к термоокислению/ Ю.И. С к о р и к, Г. Х а й н и к е, С.К. К у ч а е в а, Х.–П. Х е н н и г. – ЖПХ, 1975, вып. 48, № 5, с. 1168.
4. П о л у я н о в и ч В.Я. К вопросу модифицирования свойств полиолефинов. – В сб.: Химия и химическая технология. Минск, 1979, вып. 14, с. 68.
5. Модифицирование наполненного стекловолокном полиэтилена дисперсным наполнителем/В.Л. Б е л я т к о, А.В. В и к с н е, В.П. К а л а ш к о в, В.П. К а р л и в а н. – Пластические массы, 1974, № 1, с. 34.
6. Д а в ы д о в А.Б., И в а н о в а З.Г. Предварительная обработка асбеста – наполнителя пластмасс – и его сорбционные свойства. – Пластические массы, 1965, № 1, с. 46.
7. Л а в е н д е л е Л.М., К а р я к и н а М.И., К а р л и в а н В.П. Изучение влияния термической обработки наполнителя на структурообразование и механические свойства полиэтилена. – В сб.: Модификация полимерных материалов. Рига, 1967, с. 141.
8. Р е в я к о М.М., М а р к и н а А.Я., П о л у я н о в и ч В.Я. Модифицированный асбонаполненный полиэтилен низкой плотности. – В сб.: Химия и химическая технология. Минск, 1974, вып. 7, с. 132.
9. Р э в я к а М.М., М а р к і н а А.Я., Г а р э л і к Т.М. Паврхневае мадыфікаванне на паўняльніка ў азбанапоўненым поліэтылене. – Весці АНБССР, сер. хім. навук, 1975, № 1,

с. 107. 10. Полуянович В.Я., Яценко В.В., Романовский А.И. Влияние стеариновой кислоты на свойства наполненного полиэтилена. – В сб.: Химия и химическая технология. Минск, 1977, вып. 12, с. 91. 11. Исая Л.А. Регулирование свойств полиэтилена путем изменения физико-химической природы поверхности наполнителей: Автореф. Дис. канд. хим. наук. – М., 1977. – 16 с. 12. Злобина В.А., Барутенок Р.И. Модификация наполнителей для термопластов. – М., 1977. – 32 с. 13. Поие Дз., Ирген Л.А., Керч Г.М. Модификация свойств полиэтилена низкой плотности, наполненного основными наполнителями изменением взаимодействия на границе фаз при введении карбоксилсодержащих модификаторов. – В сб.: Структура и свойства поверхностных слоев полимеров. Киев, 1972, с. 240. 14. Модифицирование поверхности органических волокон полиэтиленом в наполненном полиэтилене/М.М. Ревяко, В.Я. Полуянович, Т.А. Бутько, Я.М. Паушкин. – Докл. АН СССР, 1978, т. 240, № 3, с. 655. 15. Тутеева Н.Л., Комаров В.С. Модифицирование поверхности природных алюмосиликатов прививкой акрилонитрила. – Докл. АН БССР, 1975, т. 19, № 9, с. 803. 16. Влияние поверхностной модификации талька и каолина на свойства композиционных материалов на основе сополимера этилена с винилацетатом/М.М. Ревяко, А.Я. Маркина, Н.Л. Тутеева и др. – Весці АН БССР. Сер. хім. навук, 1979, №2, с. 97.