

УДК 678.666.01

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ НАПОЛНИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА ЛАТЕКСНЫХ ПЛЕНОК

Е.А. Рюткянен, Н.В. Сиротинкин, М.В. Успенская

Представлены результаты исследования свойств полимерных пленок хлоропренового латекса, наполненных модифицированными микрошариками, где в качестве модификатора используется тонкое полимерное покрытие на основе поливинилхлоридной пленки. Выявлены закономерности влияния представленных наполнителей на свойства композиционных материалов.

Ключевые слова: наполнитель, стеклянные микрошарики, адгезия, хлоропреновый латекс, модификация.

Введение

Современные технологии позволяют производить стеклосыпучие порошки, представляющие собой стеклянные частицы сферической формы диаметром 10–200 мкм. Такие характеристики наполнителей, как сферическая форма, достаточная прочность, высокая адгезия к большинству известных полимеров, определяют их широкое использование [1].

Стеклянные микрошарики (СМШ) – один из видов наполнителей, получающий все более широкое применение в различных областях техники. В связи с интенсивным развитием инновационного подхода в бизнесе возросли и требования к созданию новых композиционных материалов, способных к длительной эксплуатации в жестких условиях, например, под действием высоких температур, больших и разнообразных механических нагрузок, химически активных сред, излучений и т.д. С целью улучшения физико-механических и эксплуатационных характеристик полимеров и композитов на их основе, применяемых в промышленности чаще всего используют модификацию поверхности наполнителя [2].

Известно, что при введении частиц наполнителя в полимерную матрицу между полимером и наполнителем возможно адсорбционное, а в некоторых случаях и химическое взаимодействие на границе раздела фаз. Это взаимодействие тем сильнее, чем больше поверхность контакта полимера с наполнителем, т.е. чем меньше размер частиц наполнителя и, соответственно, больше его удельная поверхность, которая характеризует размеры внутренних полостей пористого тела или частиц раздробленной фазы

дисперсной системы. Адсорбционное и химическое взаимодействия на границе раздела фаз зависят от многих параметров, например, от природы полимера и наполнителя, условий смешения и приготовления композита, наличия модификаторов на поверхности частиц наполнителя и т.д. [3]. В качестве модификаторов поверхности наполнителей перспективно использование различных полиуретановых покрытий. Так при создании тонкопленочных термоизоляционных высокопрочных и высокотехнологичных материалов, в том числе многослойных, используют СМШ и микросферы, модифицированные полиуретановым наноструктурным покрытием, что приводит к упрочнению материала в среднем в 2–6 раз [4].

Наибольший интерес представляют работы по аппретации стекла и стеклянных изделий высокомолекулярными соединениями. Эти работы основываются на выборе типа полимера, его микроструктуры, разветвленности, полярности, варьировании толщины наносимой пленки и т.п., что позволяет регулировать уровень защиты пленок от внешних воздействий, светопоглощение в необходимой области спектра, адгезионную способность материала и т.п.

В настоящее время в промышленности известны СМШ, модифицированные гидрофобными полиуретановыми наноструктурными покрытиями с толщиной до 10–30 нанометров [4, 5]. В качестве наполнителей полимерной матрицы все более широкое распространение получают алюмосиликатные зольные микросферы (ЗМ), извлекаемые из золы-уноса, образующейся при сжигании угля на тепловых электростанциях. Для обеспечения прочного сцепления наполнителя с полимерной матрицей проводят модификацию микросфер различными аппретами. Роль аппрета в композициях для обработки стеклянных наполнителей (таких как стекловолокно, СМШ, алюмосиликатные микросферы (АСМ)) сводится к образованию на поверхности наполнителя соединений, которые, прочно удерживаясь на ней, повышают активность поверхности по отношению к полимеру, так как содержат функциональные группы, по которым может идти химическое взаимодействие с молекулами связующего [6]. Универсальные возможности аппретирующих агентов подтверждены различными областями их применения, такими как нефтепереработка, лакокрасочная промышленность, литейное, текстильное и химическое производства, а также при производстве каучука и эластомеров, герметиков и т.п. В качестве модификаторов поверхности ЗМ используют полимеры производных (мет)акриловой кислоты, такие как амиды, метиловые эфиры различной молекулярной массы, а также производные силана, например, γ -аминопропилтриэтоксисилан [7, 8].

Недостаточная изученность влияния модифицированных наполнителей на физико-механические и реологические характеристики полимерных матриц и взаимосвязи между составом и физико-химическими и механическими свойствами полимерных материалов препятствуют расширению возможностей их применения, что делает этот вопрос крайне актуальным. Таким образом, целями настоящей работы являются исследование возможности модификации поверхности СМШ хлоропреновым латексом и изучение влияния наполнителя на эксплуатационные характеристики получаемых композиционных материалов.

Экспериментальная часть

Латексные пленки изготавливались согласно ГОСТ 24920-81 [9] из хлоропренового латекса марки LD-750 (табл. 1), в качестве отвердителя использовалась мочевина. СМШ дисперсностью 0–200 мкм (табл. 2) были модифицированы полимерной поливинилхлоридной (ПВХ) нанопленкой согласно методике, описанной в работе [4], где в качестве растворителя использовали дихлорметан, в качестве осадителя – воду.

Параметр	Значение
Внешний вид	молочно-белая жидкость
Массовая доля сухого вещества, %	50
pH	8
Минимальная температура пленкообразования, °C	–40
Внешний вид пленки	однородная, прозрачная

Таблица 1. Свойства латекса марки LD-750

Параметр	Значение
Внешний вид	серо-зеленый порошок
Теплопроводность, Вт/мК	0,05–0,13
Плавучесть, вес %	99,3
Истинная плотность, г/см ³	2,5
Морозоустойчивость	более 20 циклов
Температура начала размягчения, °C	1400
Гигроскопичность, %	до 0,15

Таблица 2. Свойства СМШ

Наличие полимерной пленки на поверхности СМШ доказывали с помощью исследовательского микроскопа ПМТ-3. Испытания прочности и относительного удлинения полимерных пленок при разрыве проводились на разрывной машине РМИ-5 согласно ГОСТ 270-75 [10], водопоглощение определялось в соответствии с ГОСТ 20869-75 [11].

Результаты исследования

Как известно, хлоропеновые каучуки, например «Найрит», обладают высокой прочностью на разрыв, которая составляет 25–32 МПа вследствие высокой регулярности строения вулканизатов [12]. Минеральные наполнители и сажи снижают сопротивление разрыву, но поиск эффективных наполнителей, повышающих модуль упругости, еще не окончен. Наполнение хлоропеновых каучуков недорогими и доступными стеклянными микросферами и микрошариками приводит к монотонному уменьшению значений прочности материала с ростом концентрации наполнителя.

На рис. 1, 2 показано влияние СМШ и АСМ на прочность и эластичность полимерных пленок на основе хлоропенового латекса. Как видно из графиков, наполнение хлоропеновых каучуков недорогими и доступными СМШ и АСМ монотонно снижает прочность материала с ростом концентрации наполнителя. Можно заметить и схожий вид кривых при наполнении латекса LD-750 стеклянными микрошариками и латекса «Найрита» – алюмосиликатными микросферами [2]. Уменьшение значений прочности и эластичности является следствием химической инертности наполнителя и появления открытых пор, количество которых возрастает с увеличением концентрации частиц.

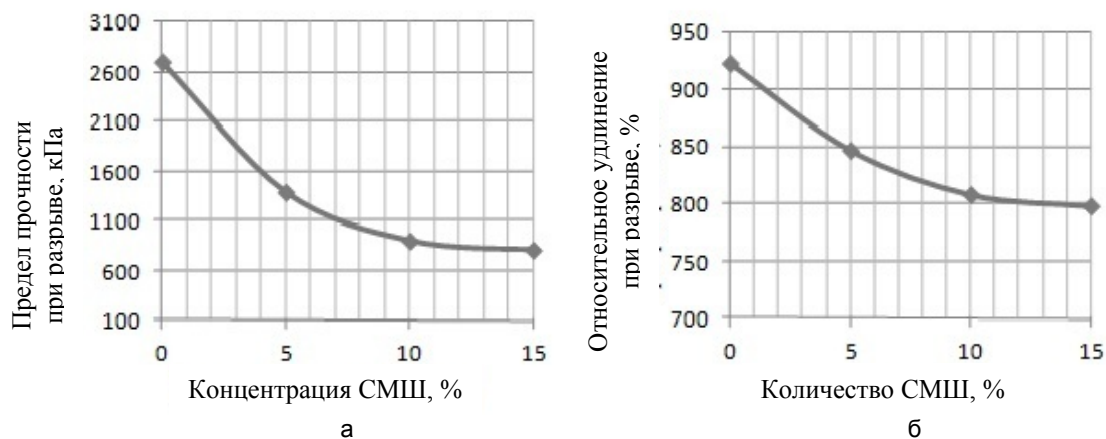


Рис. 1. Зависимость предела прочности (а) и относительного удлинения при разрыве (б) латексных пленок на основе хлоропенового латекса LD-750, наполненного СМШ

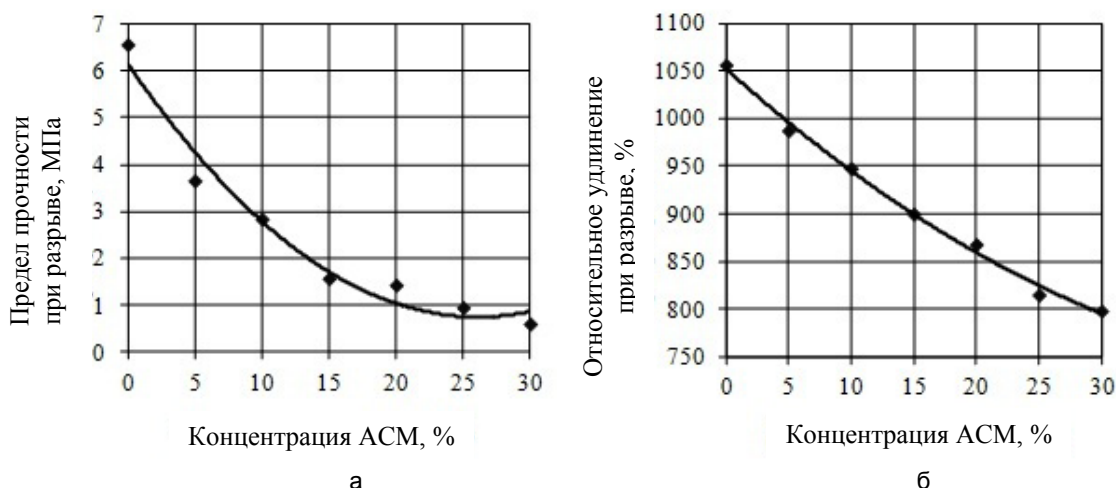


Рис. 2. Зависимость предела прочности (а) и относительного удлинения при разрыве (б) латексных пленок на основе хлоропенового латекса «Найрит», наполненного АСМ

Возникновение открытых пор обусловлено состоянием поверхности наполнителя, например, его неровностями и шероховатостями. Для устранения этих дефектов целесообразно наносить на поверхность частиц полимерный слой, совместимый со связующей композицией – полимерной матрицей. К числу таких модификаторов относится ПВХ. Наличие полимера на поверхности стеклянных шариков видно на рис. 3.

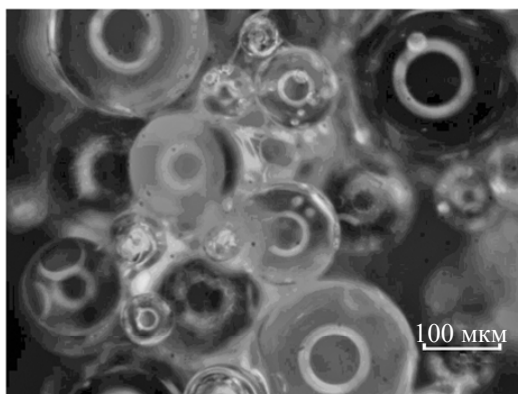


Рис. 3. Микрофотографии модифицированных СМШ

При среднем диаметре стеклянных микрошариков $d_{\text{СМШ}} = 200 \text{ мкм}$, плотности ПВХ $\rho_{\text{ПВХ}} = 1,39 \text{ г/см}^3$, насыпной плотности СМШ $\rho_{\text{СМШ}} = 2 \text{ г/см}^3$ средняя расчетная толщина полимерных пленок составляет около 1,5 нм. Модифицированный наполнитель (обозначенный на рис. 4, 5 как СМШ+ПВХ) уменьшает водопоглощение и увеличивает плотность всей полимерной композиции, что свидетельствует об уменьшении пористости (рис. 4), а также значительно увеличивает эластичность композиции при небольших концентрациях (на 300% при 5%-ном наполнении модифицированным наполнителем) и не существенно влияет на модуль прочности (рис. 5). На рис. 4, 5 содержание наполнителя 0% относится к исходной, ненаполненной латексной пленке.

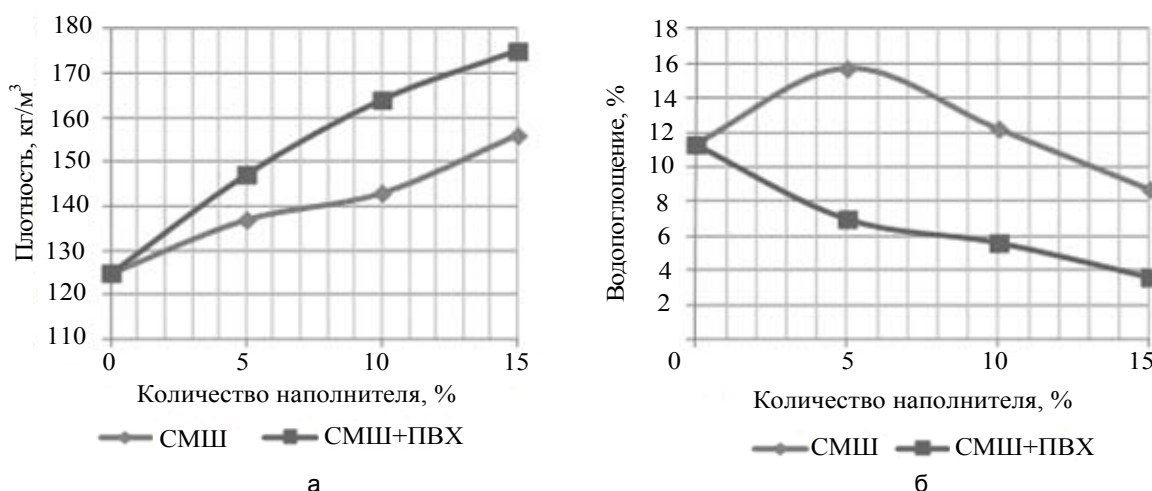


Рис. 4. Зависимость плотности (а) и водопоглощения (б) наполненных латексных пленок от концентрации наполнителей

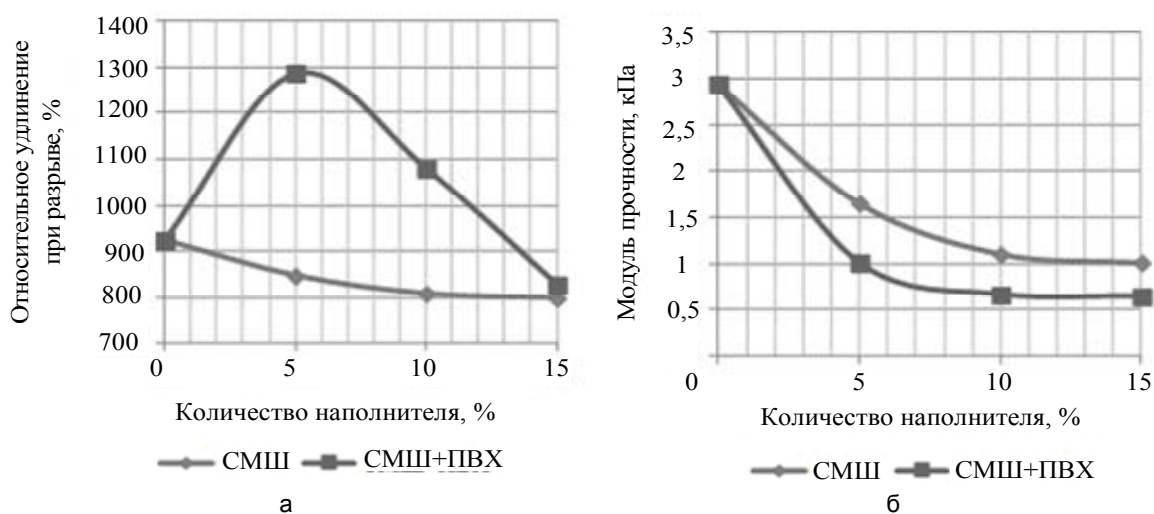


Рис. 5. Зависимость эластичности (а) и модуля прочности (б) латексных пленок от количества наполнителя

Спектральный анализ (ИК-спектроскопия) показывает, что между поверхностью СМШ и ПВХ не образуются ковалентные и водородные связи, а между полимером и стеклом, по-видимому, действует механическая адгезия, вызванная заполнением дефектов поверхности полимером.

Учитывая в целом общую химическую природу промежуточного слоя толщиной 1,5 нм между наполнителем и полимерной матрицей, становится понятной инертность полимера к воздействию модифицированного наполнителя и возникновение максимума на кривой «относительное удлинение–концентрация модифицированного СМШ».

По сравнению с исходными микрошариками поверхность модифицированных СМШ не является шероховатой (рис. 3): дефекты заполнены полимером, следовательно, устраняются причины механической адгезии на поверхности раздела и возникает когезионное взаимодействие двух хлорсодержащих полимеров. Как следствие, увеличивается относительное удлинение при разрыве (рис. 5).

Заключение

В результате проведенных исследований выявлено влияние полимерной пленки ПВХ, модифицирующей поверхность частиц наполнителя – СМШ, на физико-механические свойства наполненных латексных пленок. Продемонстрировано уменьшение пористости материала и водопоглощения за счет устранения шероховатостей на поверхности микрошариков. Показано, что малая модифицирующая добавка полимера (1,5 нм) на поверхности стеклянных микрошариков приводит к значительному возрастанию эластичности при небольших концентрациях наполнителя.

Литература

1. Асланова М.С., Стеценко В.Я., Шустрое А.Ф. Полые неорганические микросферы // Химическая промышленность за рубежом: обзор информ. – НИИТЭХИМ, 1981. – С. 33–51.
2. Давудов М.Г. Трудногорючий эластичный полимерный изоляционный материал: Дис... канд. техн. наук: 05.17.06. – СПб, 2011. – 128 с.
3. Иванова В.Н., Алеушин В.Н. Технология резиновых изделий. – Л.: Химия, 1988. – 288 с.
4. Сиротинкин Н.В., Бестужева В.В., Бондарева Е.А., Омельчук Ю.В., Давудов М.Г. Поверхностная модификация стеклянных микрошариков полиуретанами // Каучук и резина. – 2010. – № 6. – С. 26–30.
5. Способ получения гидрофобных покрытий на поверхности стекла: Пат. 2065417 Рос. Федерация: МКИ⁶С03 С 17/30, Колосов Г.Г. – № 2065417; Заявл.23.03.1993; Оpubл. 20.08.1996.
6. Демина Н.М. Современные тенденции развития в области кремнийорганических аппретов для стекловолокон // Стекло и керамика. – 1999. – № 7. – С. 18–21.
7. Варламова Л.П., Извозчикова В.А., Рябов С.А. и др. Влияние алюмосиликатных микросфер на физико-механические и реологические свойства жестких пенополиуретанов // ЖПХ. – 2008. – Т. 81. – № 3. – С. 502–504.
8. Варламова Л.П., Черкасов В.К., Семенов Н.М. и др. Влияние модификации поверхности алюмосиликатных зольных микросфер на физико-механические свойства пенополиуретана // ЖПХ. – 2009. – Т. 82. – № 6. – С. 1040–1042.
9. ГОСТ 24920-81. Латексы синтетические. Правила приемки, отбор и подготовка проб. – Введ. 01.01.83. – М.: Изд-во стандартов, 1983. – 18 с.
10. ГОСТ 270-75. Резина. Метод определения упруго-прочностных свойств при растяжении. – Введ. 01.01.78. – М.: Изд-во стандартов, 1975. – 11 с.
11. ГОСТ 20869-75. Пластмассы ячеистые жесткие. Метод определения водопоглощения. – Введ. 01.07.76. – М.: Изд-во стандартов, 2000. – 4 с.
12. Кирпичников П.А., Аверко-Антонович Л.А., Аверко-Антонович Ю.О. Химия и технология синтетического каучука. – М.: Химия, 1975. – С. 380–387.

<i>Рюткянен Евгений Александровна</i>	– Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), аспирант, ruytkyanen.evgen@mail.ru
<i>Сиротинкин Николай Васильевич</i>	– Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), доктор химических наук, профессор, декан, biotechnology_faculty@technolog.edu.ru
<i>Успенская Майя Валерьевна</i>	– Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, доктор технических наук, доцент, зав. кафедрой, mv_uspenskaya@mail.ru