

В. Я. Полюянович, А. Я. Маркина, В. Ф. Бочаров*

**ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ КАПРОНОВОГО ВОЛОКНА
НА СВОЙСТВА АРМИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА**

Наполненные термопласты находят все более широкое применение в качестве конструкционных материалов [1]. Среди различных наполнителей полимеров важное место занимают волокнистые материалы. Используемые в больших масштабах термопласты, наполненные стеклянным волокном [1], обладают существенными недостатками. Их переработка и механическая обработка изделий вызывают значительный абразивный износ рабочих органов технологического оборудования. В то же время органические химические волокна как наполнитель имеют ряд преимуществ, позволяющих получать композиционные полимерные материалы с качественно новыми свойствами. Синтетические полимерные волокна, имея меньшую плотность по сравнению с минеральными наполнителями, способствуют значительному увеличению удельных прочностных характеристик материала. Они практически не оказывают абразивного действия на оборудование и оснастку в процессе переработки наполненных термопластов в изделия. Химические волокна мало чувствительны к механическим повреждениям при изготовлении композиций и переработке их в изделия [2]. Кроме того, волокна в получаемых органоволокнистых распределяются не за счет ломки, как в стекловолоконных, а в результате разделения нити на элементарные волокна.

Свойства наполненных полимеров во многом определяются взаимодействием полимера с наполнителем на границе их раздела [3]. Поэтому регулирование адгезионного взаимодействия с целью улучшения свойств композиционных материалов при создании наполненных полимеров является важной задачей.

Повышение адгезионного взаимодействия на границе раздела полимер — наполнитель достигается модифицированием поверхности волокна поверхностно-активными веществами, введением олигомерных или полимерных добавок [3—5], прививкой на наполнитель мономера с целью изменения природы его поверхности [6], при-

менением модифицирующих систем [7]. Аппретирование поверхности волокон обеспечивает хорошее смачивание их расплавом полимера и улучшает распределение волокон в массе полимера.

В нашем исследовании ставилась цель изучить влияние модифицирования измельченного первичного капронового волокна и волокна, являющегося отходом легкой промышленности, на свойства армированного полиэтилена. Модификаторами служили низкомолекулярные синтетические каучуки ПДИ-1К и ПДИ-ЗАК и сульфенол НП-1 (алкилбензолсульфонат). Низкомолекулярный каучук ПДИ-1К представляет собой сополимер дивинила и изопрена с концевыми гидроксильными группами, ПДИ-ЗАК — полидиенуретан с концевыми эпоксидными группами. Сульфенол НП-1 — сыпучий порошок белого цвета, хорошо растворимый в теплой воде и содержащий $(55 \pm 2)\%$ активного вещества. Объектом исследования служил полиэтилен низкой плотности марки 10803-020, наполнителем — измельченное капроновое волокно с длиной элементарных частиц 5—7 мм. Массовая доля наполнителя не превышала 20%.

Модифицирование волокна осуществляли путем обработки его толуольными растворами низкомолекулярных каучуков или водным раствором сульфенола в течение 24 ч с последующей сушкой в вакууме при 353 К до полного удаления растворителя. Армированные материалы получали смешением полиэтилена с модифицированным капроновым волокном на вальцах с фрикцией 1,23 при температуре 413—433 К в течение 10 мин. Образцы для испытаний вырубали из пластин, полученных прессованием при 413 К. Испытания на растяжение проводили на разрывных машинах РМ-101 и РМИ-60. Показатель текучести расплава (ПТР) композиционных материалов изучали с помощью экструзионного пластометра ИИРТ-М при 463 К и нагрузке 49 Н. Для определения стойкости композиций к тепловому старению испытываемые образцы выдерживали в термошкафу при 443 К с последующей оценкой изменения показателя текучести расплава.

Значения прочности при растяжении σ_p композиционных материалов свидетельствуют о том, что данный показатель существенно зависит от массовой доли модификатора ω_m в системе. Причем эта зависимость для композиций, содержащих первичное капроновое волокно,

носит экстремальный характер с максимумом в области массовой доли низкомолекулярных каучуков в системе, равной 0,2—0,5% (рис. 1). Большой прочностью обладают композиции, содержащие ПДИ-ЗАК.

Повышение механической прочности армированного полиэтилена при оптимальном соотношении модификатора и наполнителя необходимо связывать с упрочением связи между полимером и наполнителем [8]. По мере увеличения массовой доли модификатора в системе наблюдается его пластифицирующее действие, и с возра-

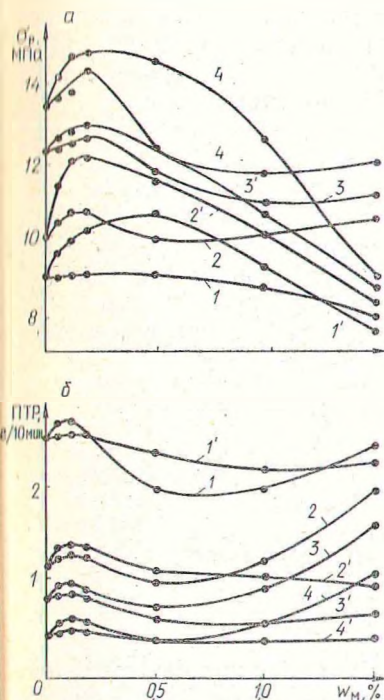


Рис. 1. Зависимость прочности при растяжении (а) и показателя текучести расплава (б) полиэтилена, армированного капроновым волокном, от массовой доли наполнителя и модифицирующих добавок:

1—ПДИ-1К; 1'—4'—ПДИ-ЗАК; 1, 1'—массовая доля наполнителя 5%; 2, 2'—10%; 3, 3'—15%; 4, 4'—20%

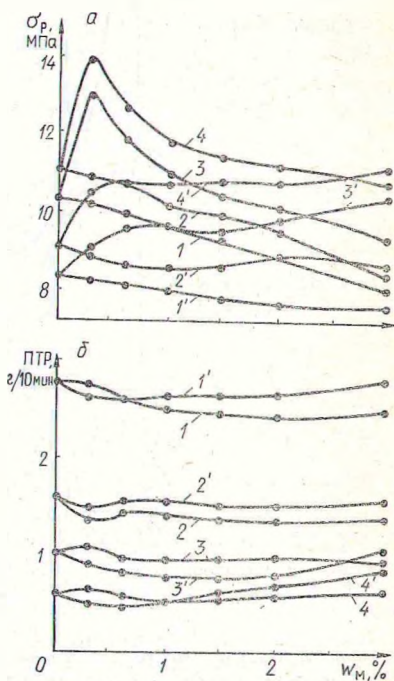


Рис. 2. Зависимость прочности при растяжении (а) и показателя текучести расплава (б) полиэтилена, армированного отходами производства капронового волокна, от массовой доли наполнителя и модифицирующих добавок.

1—4—ПДИ-1К; 1'—4'—сульфенол; 1, 1'—массовая доля наполнителя 5%; 2, 2'—10%; 3, 3'—15%; 4, 4'—20%

станием ее выше определённого значения снижается механическая прочность композиции.

Зависимость σ_p полиэтилена, армированного отходами капронового волокна легкой промышленности, от массовой доли низкомолекулярного каучука ПДИ-1К также носит экстремальный характер (рис. 2). Прочность композиций, содержащих сульфол, с увеличением его массовой доли монотонно понижается. Это свидетельствует о том, что поверхностно-активные вещества

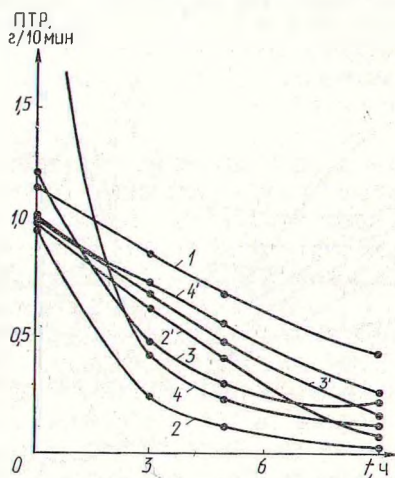


Рис. 3. Изменение показателя текучести расплава полиэтилена, армированного капроновым волокном, модифицированным ПДИ-1К (2—4) и ПДИ-ЗАК (2'—4'), при термическом старении:

1—без модификатора; 2, 2'—массовая доля модификатора 0,5%; 3, 3'—1,0%; 4, 4'—1,5%.
 $\omega_n = 10\%$

типа сульфанола не оказывают модифицирующего действия в композициях полиэтилен — капроновое волокно.

Относительное удлинение при разрыве органоволокнитов с увеличением массовой доли армирующего наполнителя уменьшается. Обнаружено, что с вводом 0,2—1,0% модифицирующих добавок низкомолекулярных каучуков относительное удлинение при разрыве композиции повышается, что подтверждает предположение о некотором пластифицирующем действии модификатора при его значительной массовой доле. Применение 0,05—

0,2% модифицирующих добавок в наполненных композициях позволяет несколько повысить текучесть композиционного материала (см. рис. 1, 2), что облегчает его переработку традиционными методами.

Тепловому старению подвергались композиции, содержащие 10% измельченного первичного капронового волокна и 0,5; 1,0 и 1,5% модификатора. Как видно из рис. 3, у композиции органоволокнита, не содержащей модифицирующей добавки, показатель текучести расплава при старении выше, чем у композиций с модифицированным наполнителем. С увеличением времени экспонирования образцов при температуре старения (443 К) ПТР уменьшается. Аналогичные зависимости характерны для ПДИ-1К и ПДИ-ЗАК. При этом композиции, содержащие большую массовую долю модификатора, обладают повышенной текучестью расплава, что следует связывать с пластифицирующим действием каучуков при их массовой доле, равной 1,0—1,5%.

Таким образом, совокупность полученных данных позволяет сделать вывод о целесообразности использования низкомолекулярных каучуков ПДИ-1К и ПДИ-ЗАК для модификации капронового волокна с целью регулирования свойств армированного полиэтилена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полимеризационные пластмассы: Наполненные полиолефины за рубежом и в СССР.— М., 1973.— 96 с.
2. Кербер М. Л., Кравченко Т. П., Валецкая Н. Я. Термопласты, армированные волокнистыми наполнителями // Пласт. массы.— 1981.— № 2.— С. 22—24.
3. Ревяко М. М., Маркина А. Я., Мельничук И. М. Влияние модификации асбеста поверхностно-активными веществами на свойства асбестонаполненного полиэтилена // Весті АН БССР. Сер. хім. наук.— 1973.— № 5.— С. 119—121.
4. Полуянович В. Я., Ревяко М. М., Бутько Т. А. и др. Исследование модификации химических волокон — наполнителей полиэтилена // Докл. АН БССР.— 1980.— Т. 24, № 6.— С. 534—536.
5. Полуянович В. Я. Применение полиизоцианата для модификации органических волокнистых наполнителей полиэтилена // Пр-во и перераб. пластмасс и синтет. смол.— 1981.— № 5.— С. 4—6.
6. Ревяко М. М., Маркина А. Я., Тугаева Н. Л. и др. Сополимер этилен+винилацетат, наполненный модифицированным тальком // Журн. прикл. химии.— 1978.— Т. 51, № 6.— С. 1390—1393.
7. Маркина А. Я., Полуянович В. Я., Ревяко М. М. Влияние модифицирующей системы на основе гексаметилентетрамина и гидрехинона на свойства наполненного полиэтилена // Журн. прикл. химии.— 1982.— Т. 55, № 9.— С. 2145—2146.

8. Ревяко М. М., Полюянович В. Я., Бутько Т. А. и др. Модифицирование поверхности органических волокон полиэтиленмином в наполненном полиэтилене // Докл. АН СССР.— 1978.— Т. 240, № 3.— С. 655—657.

УДК 630*863.5

Е. Ф. Морозов,^а Е. П. Шишаков,^б В. М. Шкут,^в Т. В. Цыкунова^г

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ФУРФУРОЛЬНОЙ СТАДИИ ПРОЦЕССА ДВУХФАЗНОГО ГИДРОЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ НА БИОЛОГИЧЕСКУЮ ДОБРОКАЧЕСТВЕННОСТЬ ГИДРОЛИЗАТОВ

В настоящее время известно большое количество катализаторов процесса получения фурфурола, среди которых можно выделить две группы: кислотные и солевые [1]. Однако далеко не все из них пригодны для двухфазного гидролиза. Так, соли хрома, таллия, алюминия, цинка, фтористый водород хотя и обладают высокой каталитической активностью в процессе образования фурфурола, но являются сильными ингибиторами при ферментации дрожжей [2, 3].

Значительный интерес представляет применение катализаторов, способных использоваться дважды: сначала как катализатор процесса получения фурфурола, а затем в качестве либо гидролизующего агента, либо источника минерального питания при ферментации дрожжей. Среди кислотных катализаторов данному требованию удовлетворяют разбавленная и концентрированная серная, фосфорная кислоты, среди солевых — монокальций-фосфат, нитрат и хлорид аммония.

Целью нашего исследования явилось изучение влияния катализаторов процессов получения фурфурола на биологическую доброкачественность гидролизатов.

В лабораторных условиях был поставлен специальный эксперимент, заключающийся в следующем. Нарезку сырья равномерно смешивали с катализатором, загружали в реактор проточного типа и осуществляли сгонку фурфуролсодержащих паров в оптимальных для данного катализатора условиях. По окончании сгонки аппарат разгерметизировали, количественно извлекали целлолигнин и исследовали его химический состав. Сырьем служили березовые опилки с размером частиц 2—5 мм, а в качестве катализаторов — 0,7%-ный раствор