

ЛИТЕРАТУРА

1. *Постников Н. Н.* Исследование процесса восстановления трикальцийфосфата углеродом // Исследования по прикладной химии.— М.; Л., 1955.— С. 67—73.
2. *Постников Н. Н.* Исследования в области электровозгонки фосфора из фосфатных руд: Дис. ... д-ра техн. наук.— М., 1959.— 354 с.
3. *Белов В. Н., Большакова А. П., Данцис Я. Б.* и др. Технология фосфора.— Л., 1979.— 336 с.
4. *Позин М. Е., Копылев Б. А., Белов В. Н.* и др. Переработка фосфоритов Каратау.— Л., 1975.— 272 с.
5. *Гордеева Г. И., Дьякова Э. И., Колосов А. С.* и др. Минералообразование в шлаках при возгонке фосфора из шихт с низким модулем кислотности // Изв. Сибир. отд-ния. АН СССР. Сер. хим. наук.— 1979.— Вып. 1, № 2.— С. 101—107.
6. *Туров Ю. Я., Сотникова Е. В., Балашов В. В.* Производство фосфора и карбида кальция в СССР и за рубежом: Обзор. информ.— М., 1984.— 43 с.
7. *Синярев Г. Б., Трусов Б. Г., Слынько Л. Е.* Универсальная программа для определения состава многокомпонентных рабочих тел и расчета некоторых тепловых процессов // Тр. МВТУ.— 1973.— № 159.— С. 60.
8. *Кубашевский О., Олкокк С. Б.* Metallургическая термохимия.— М., 1982.— 390 с.
9. *Киреев В. А.* Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций.— М., 1975.— 535 с.
10. *Haas J. L., Robinson G. R., Hemingway B. S.* Thermodynamic Tabulations for Selected Phases in the System $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ at 1 Atm Between 273,15 and 1800 K // J. Phys. and Chem. Ref. Data.— 1981.— Vol. 10, N 3.— P. 575—669.
11. Термодинамические константы веществ / Под ред. В. П. Глушко.— М., 1976—1982.— Вып. 1—4.

УДК 678.742.2:678.049

В. Я. Полуянович .

ПЛАСТИФИКАЦИЯ ОРГАНОВОЛОКНИТА НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

При получении наполненного полиэтилена рекомендуется пластификация композиций с целью улучшения их перерабатываемости и эксплуатационных свойств [1—6].

В настоящей работе изложены результаты исследования пластификации органоволокнита на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) марки 10803-020. Наполнителем явилось измельченное поливинилспиртовое волокно винол с длиной элементарных частиц 5—

7 мм. Пластификаторами служили низкомолекулярные полибутадиеи и сополимер бутадиеиа со стиролом (массовая доля стирола 11%), обладающие динамической вязкостью при 293 К 3,07 и 1,42 Па·с соответственно. Свойства органоволокнитов, пластифицированных указанными добавками, сравнивали со свойствами композиций наполненного винолом ПЭНП, которые содержали рубракс.

Композиционные материалы получали смешением полимера, наполнителя и пластифицирующих добавок на вальцах при 403—413 К в течение 600 с. Показатель текучести расплава (ПТР) определяли на экструзионном пластометре ИИРТ-М при 463 К и нагрузке 49 Н. Испытание на растяжение производили на образцах, полученных из прессованных при 403 К пластин на разрывной машине РМИ-60. Дифференциальный термический анализ образцов осуществляли на дериватографе системы И. Паулик, Ф. Паулик и Л. Эрдеи, используя в качестве эталона оксид алюминия, прокаленный при 1473 К.

Как следует из рис. 1, при введении в ПЭНП винола наблюдается снижение ПТР полимера (более чем в 3 раза при 20%-ном наполнении). Это, как известно [1], объясняется повышением вязкости системы, обусловленным наличием диспергированных анизодиаметричных частиц в полимерной матрице. Введение пластифицирующих добавок в наполненный ПЭНП заметно повышает ПТР композиции. При этом максимальной текучестью обладает композиция, пластифицированная низкомолекулярным полибутадиеиом. Обнаружено, что текучесть композиций, содержащих олигомерные добавки, превосходит текучесть органоволокнита, пластифицированного рубраксом. Так, если наполненный винолом ПЭНП (массовая доля наполнителя $w_n = 15\%$) обладает ПТР = 2,1 г/10 мин, то введение в его состав 5% низкомолекулярных полибутадиеиа, сополимера бутадиеиа со стиролом и рубракса повышает этот показатель соответственно до 6,0; 5,1 и 4,2 г/10 мин. Особенно заметно увеличивается текучесть расплава ненаполненного полиэтилена в присутствии низкомолекулярного полибутадиеиа: при введении 3 и 5% его ПТР увеличивается с 5,7 до 17,0 и 20,0 г/10 мин соответственно, в то время как при введении сополимера бутадиеиа со стиролом в тех же массовых долях — до 9,2 и 13,0 г/10 мин.

По-видимому, это связано с лучшей совместимостью полибутадиена с пластифицируемым полимером и, следовательно, бóльшим снижением вязкости последнего.

Прочность при растяжении σ_r наполненного ПЭНП при введении всех исследуемых пластифицирующих добавок несколько снижается (рис. 2), однако добавки влияют на этот показатель по-разному. Наиболее высокой прочностью обладают системы, содержащие сополимер бутадиена со стиролом, а наименьшей — содержащие полибутадиен. Уменьшение механической прочности наполненных композиций согласуется с известными из литературы данными [1, 5].

Наполнение ПЭНП виномол вызывает резкое сни-

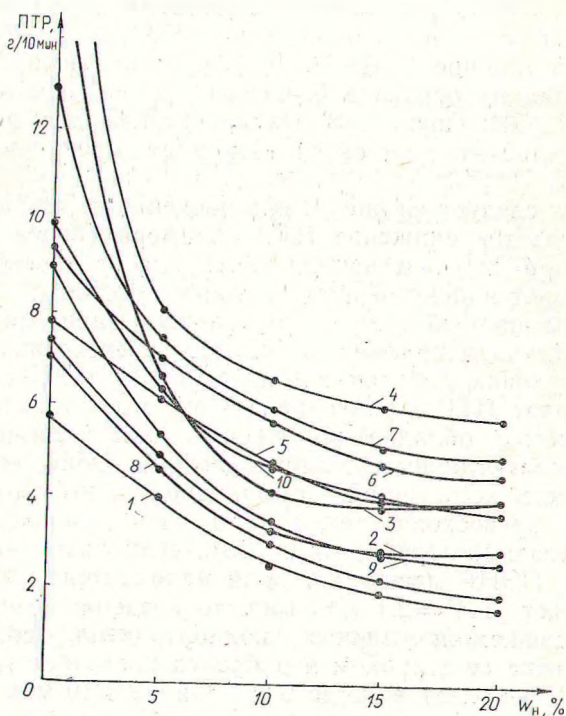


Рис. 1. Зависимость показателя текучести расплава пластифицированно-наполненного ПЭНП от массовой доли наполнителя и пластифицирующих добавок полибутадиена (2—4), сополимера бутадиена со стиролом (5—7) и рубракса (8—10): 1—ПЭНП без пластификатора; 2, 5, 8—массовая доля пластификатора 1%; 3, 6, 9—3%; 4, 7, 10—5%

жение его деформируемости, особенно при небольших массовых долях наполнителя (рис. 3). Так, при 10%-ном наполнении относительное удлинение при разрыве ϵ_p ПЭНП уменьшается в 6 раз, а при дальнейшем увеличении степени наполнения снижение относительного удлинения при разрыве замедляется. Выявленный факт связан с повышением жесткости полимера. Относительное удлинение при разрыве наполненного ПЭНП при

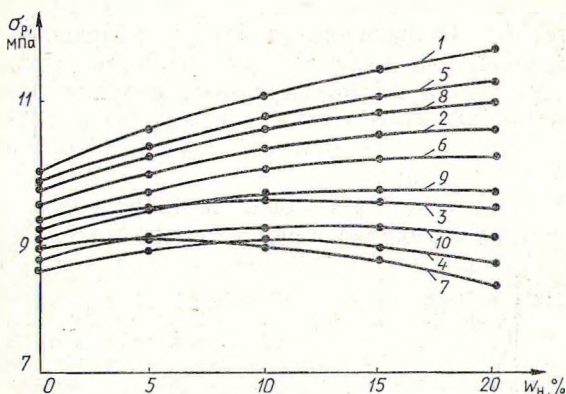


Рис. 2. Зависимость прочности при растяжении пластифицированно-наполненного ПЭНП от массовой доли наполнителя и пластифицирующих добавок полибутадиена (2—4), сополимера бутадиена со стиролом (5—7) и рубракса (8—10): 1—ПЭНП без пластификатора; 2, 5, 8—массовая доля пластификатора 1%; 3, 6, 9—3%; 4, 7, 10—5%

введении пластифицирующих добавок также несколько понижается (рис. 3). Существенной зависимости относительного удлинения при разрыве пластифицированно-наполненных композиций от вида пластификатора не обнаружено.

Методом дифференциально-термического анализа оценивалось влияние пластификации на стойкость композиций к процессам термоокислительной деструкции. Рубракс оказывает некоторое стабилизирующее действие на асбо- и стеклонанполненные композиции ПЭНП [7]. Нами обнаружено, что рубракс способствует повышению стабильности и наполненного винолом ПЭНП, что проявляется в смещении температуры начала пика окисления в область более высоких значений. Так, если ненаполненный ПЭНП имел температуру начала пика

окисления, равную 473 К, наполненный 10% виола полимер — 463 К, то при введении в наполненную композицию 5% рубракса температура начала пика окисления повышалась до 513 К. Наличие сополимера бутадиена со стиролом также увеличивает температуру начала пика окисления наполненного виолом ПЭНП, однако в меньшей степени, чем рубракс. У композиций, включающих 10% виола и 3 и 5% сополимера бутадиена со стиролом, этот показатель равен 478 и 483 К соответственно. Повышение стойкости образцов к тепловому старению, по-видимому, объясняется образованием более стабильной надмолекулярной структуры, поскольку известно [8], что малые добавки олигомерных веществ оказывают легирующее действие на кристаллизующийся полимер.

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что использование низкомолекуляр-

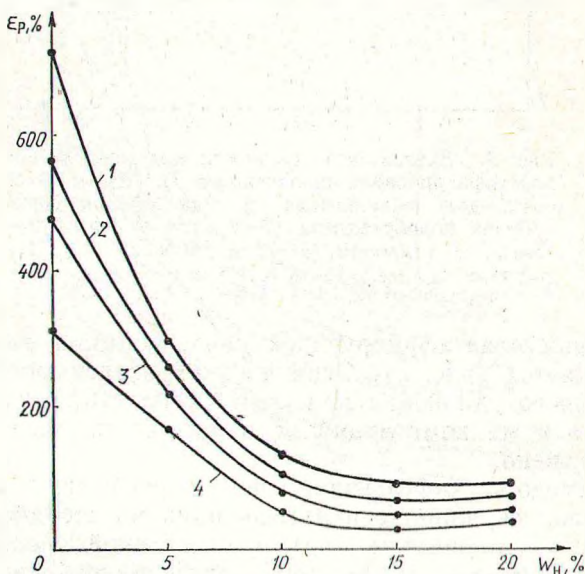


Рис. 3. Зависимость относительного удлинения при разрыве пластифицированного-наполненного ПЭНП от массовой доли наполнителя и пластифицирующей добавки сополимера бутадиена со стиролом:

1—ПЭНП без пластификатора; 2—массовая доля пластификатора 1%; 3—3%; 4—5%

ных полибутадиена и сополимера бутадиена со стиролом подобно рубраксу позволяет регулировать свойства органоволокнита на основе полиэтилена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ревяко М. М., Полуянович В. Я. Исследование влияния малых добавок битумов на физико-механические свойства композиций полиэтилен — асбест // Весті АН БССР. Сер. фіз.-тэхн. навук.— 1972.— № 1.— С. 133.
2. Ревяко М. М., Полуянович В. Я. О пластификации наполненного полиэтилена // Докл. АН БССР.— 1972.— Т. 16, № 8.— С. 726.
3. Ревяко М. М., Полуянович В. Я. Модификация наполненного полиэтилена с целью улучшения технологических свойств // Общ. и прикл. химия.— Минск, 1974.— Вып. 6.— С. 130.
4. Ревяко М. М., Полуянович В. Я., Крюковский А. И., Паушкин Я. М. К вопросу о пластификации наполненного полиэтилена // Докл. АН СССР.— 1976.— Т. 227, № 4.— С. 926.
5. Полуянович В. Я. Церезин как пластификатор наполненного полиэтилена // Химия и хим. технология.— Минск, 1983.— Вып. 18.— С. 79.
6. Полуянович В. Я., Ключев Ю. П. Использование модифицированного таллового масла для пластификации наполненного полиэтилена // Изв. вузов. Лес. журн., 1981.— № 4.— С. 105.
7. Ревяко М. М., Полуянович В. Я. Дериватографическое исследование пластифицированно-наполненного полиэтилена // Весті АН БССР. Сер. хім. навук.— 1975.— № 5.— С. 129.
8. Карпеченко Н. И. Регулирование свойств армированного полиэтилена: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— М., 1982.— 18 с.

УДК 678.046.3+542.952.6

Н. Л. Тутаева, А. Я. Маркина, М. Д. Белякова, В. А. Якубович *

ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОЕ И АДСОРБЦИОННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕГЕЛЯ

Перспективный путь удешевления кремнеземных наполнителей и расширения их сырьевой базы — разработка экономичных способов переработки и модифицирования кремнегеля — отхода производства фторида алюминия, представляющего собой тонкодисперсный белый порошок, состоящий на 95—96% из SiO_2 .

Ранее было показано, что в ходе полимеризации полирных мономеров в водной суспензии, содержащей кремнезем (аэросил, силикагель) в ионообменной (Zn_2^+ или Cr_3^+) форме, часть образующегося полимера прививается к минеральной поверхности [1, 2]. По-