

УДК 541.64:539.3

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА  
В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОТ ЛЬЮИСА

*Барамбайм Н. К., Пиняев А. Ф., Каурова Л. С.*

Методами УФ-, ИК-спектроскопии, ЭПР и вискозиметрии установлены некоторые механохимические превращения полиэтилена высокого давления в присутствии кислот Льюиса.

При механохимических превращениях различных полимерных систем в присутствии минеральных соединений в зависимости от природы и типа кристаллической решетки на ювелирных поверхностях диспергируемых кристаллов образуются различные активные центры [1–3].

Механодиспергирование кристаллических солей с ионной решеткой инициирует различные механохимические процессы в среде мономеров [2–6], при модификации полимерных систем в процессе экструзии [7], а также при диспергировании с полимерными материалами [8].

В настоящей работе обсуждаются некоторые вопросы механохимических превращений полиэтилена низкой плотности в присутствии неорганических комплексообразователей — кислот Льюиса, в основном с хлористым алюминием, а также особенности механизма подобных механохимических превращений.

В работе использовали ПЭ марки 10802-20 отечественного производства без дополнительной очистки. Молекулярная масса, определенная вискозиметрическим методом при температуре  $75 \pm 0,2^\circ$  в ксиоле, по уравнению  $[\eta] = 1,35^{-3} M^{0.63}$  [9] составляла 25 800.

В качестве неорганических комплексообразователей использовали кислоты Льюиса — хлориды металлов:  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ . Кислоты Льюиса применяли свежевозгонянными в вакууме.

Модифицирование проводили в двухшnekовом лабораторном экструдере одностороннего вращения с  $L/d=5,5$ . В конструкцию шнеков из нержавеющей стали включено  $\frac{1}{3}$  витков обратного хода, создающих противоток полимерного расплава и усиливающих суммарное действие поля механических сил.

Предварительным экспериментом установлены оптимальная температура и время переработки. Наиболее эффективные механохимические превращения ПЭ имеют место при использовании хлористого алюминия. Оптимальная температура механомодификации  $175\text{--}185^\circ$ , время переработки 1200 сек. Вискозиметрическим методом определяли изменение характеристической вязкости разбавленных растворов продуктов механопереработки.

Спектры тонких пленок, приготовленных по методике [10] в УФ- и видимой области, снимали на спектрофотометре СФ-16.

Направление химических превращений исследовали методом ИК-спектроскопии на приборе «Specord». Термомеханические свойства продуктов механомодификации исследовали на приборе с постоянными скоростью нагревания  $1\text{ град}/\text{мин}$  и нагрузкой на образец  $5\cdot10^3\text{ Па}$ .

Спектры электронного парамагнитного резонанса снимали на радиоспектрометре РЭ-1306.

Результаты работы показали, что при механохимической переработке ПЭ в присутствии кислот Льюиса протекают различные химические реакции, приводящие к получению нерастворимых в случае  $\text{AlCl}_3$  и окрашенных в коричневый цвет продуктов модификации.

Известно, что кислоты Льюиса являются катализаторами многочисленных химических реакций [10–13] низкомолекулярных олефинов,

протекающих с образованием карбониевых ионов [14–16], реакционная способность которых позволяет проводить различные реакции.

Совместная переработка ПЭ с кислотами Льюиса инициирует возникновение полимерных карбониевых ионов, дегидрирование, образование

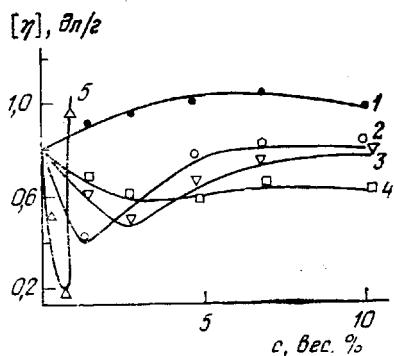


Рис. 1. Изменение характеристической вязкости ПЭ (1) и систем ПЭ –  $\text{SnCl}_4$  (2), ПЭ –  $\text{FeCl}_3$  (3), ПЭ –  $\text{ZnCl}_2$  (4) и ПЭ –  $\text{AlCl}_3$  (5) (время переработки 20 мин.)

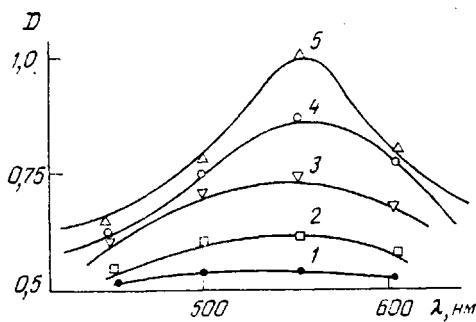


Рис. 2. Спектрофотометрические кривые ПЭ (1) и систем ПЭ –  $\text{ZnCl}_2$  (2), ПЭ –  $\text{FeCl}_3$  (3), ПЭ –  $\text{SnCl}_4$  (4), ПЭ –  $\text{AlCl}_3$  (5) (концентрация кислот Льюиса 1 вес.% в расчете на ПЭ)

кратных связей, что вызывает окрашивание продуктов реакции и их последующее структурирование до нерастворимых систем.

Результаты вискозиметрического исследования растворов механомодифицированных систем ПЭ –  $\text{MeX}_n$  в ксиоле в зависимости от концентрации комплексообразователя с представлены на рис. 1. Видно, что в начальный момент происходит

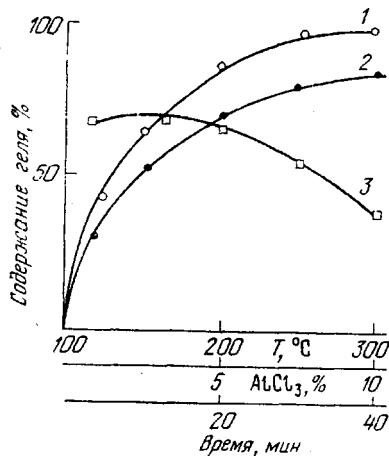
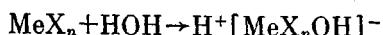


Рис. 3. Гелеобразование в системе ПЭ –  $\text{AlCl}_3$  в зависимости от концентрации  $\text{AlCl}_3$  (1), времени переработки (2) и температуры (3)

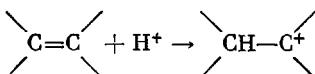
1. Вначале кислота Льюиса реагирует с полярными примесями (в нашем случае с  $\text{H}_2\text{O}$ ) с образованием комплекса



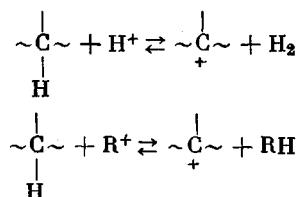
Полученные результаты можно объяснить с позиций образования полимерных карбониевых ионов [18] и их последующими механохимическими реакциями.

Механизм активированной механодеструкции можно интерпретировать следующей схемой:

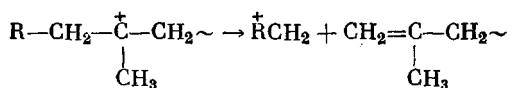
2. Образовавшиеся протоны присоединяются по двойным связям, имеющимся в ПЭ и возникающим в результате реакции дегидрирования [11] под действием кислот Льюиса с образованием карбкатионов



3. Протоны и карбкатионы могут отщеплять водород от макромолекул с образованием полимерных катионов

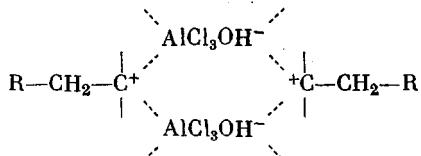


4. Далее механодеструкция идет по схеме [17]



Таким образом, процесс механодеструкции активируется образованием в макромолекулах ПЭ третичных карбкатионов.

Далее, в случае  $\text{AlCl}_3$ , механохимические процессы при межцепной координации приводят к образованию нерастворимых, комплексно-связанных пространственных структур



Образование таких структур зависит от температуры, концентрации кислот Льюиса и времени переработки (рис. 3).

Такие рыхлые пространственные сетки, содержащие циклические структуры, связанные комплексами, приводят к возникновению области высокой эластичности тем больше, чем выше содержание комплексообразователя.

Дополнительным свидетельством в пользу подобных представлений является факт исчезновения высокой эластичности по разрушении комплекса.

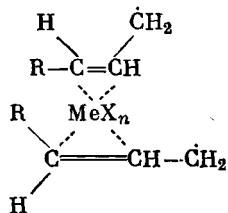
Молекулы кислот Льюиса в данных случаях можно рассматривать как новые заместители [19], повышающие энергию сопряжения и вызывающие дополнительную поляризацию  $\pi$ -электронного облака и окраску модификаторов.

Введение кислот Льюиса в процессе механопереработки вызывает изменения в спектрах ЭПР, которые в основном сводятся к его усложнению и уширению сигнала (рис. 4).

Причина наблюдаемых эффектов заключается в том, что присутствие кислот Льюиса в процессе механохимической переработки полимеров не исключает одновременно протекание свободнорадикального характера механокрекинга и последующих превращений макромолекул.

Между возникающими макрорадикалами и кислотами Льюиса возникают контактные взаимодействия неспаренных электронов макрорадикалов с ядрами атомов металла, что в твердой фазе приводит к появлению

уширенного сигнала от комплексно-связанного радикала [19]. Состояние комплексно-связанных макрорадикалов можно представить, видимо, следующей структурой:



Подобные же межцепные координационные связи могут возникнуть и на любом дегидрированном звене ПЭ.

Термомеханические кривые ПЭ, модифицированного в присутствии хлористого алюминия, обнаруживают область высокоэластической дефор-

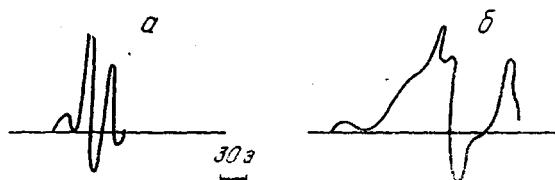


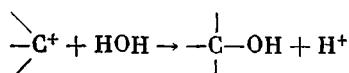
Рис. 4. Спектры ЭПР ПЭ (а), ПЭ – 5% AlCl<sub>3</sub>, (б)

мации, которая частично сохраняется после 48 час. дезактивации карбкатионов и координационно-связанных структур 5%-ным спирто-водным раствором щелочи; при этом теплостойкость модификаторов увеличивается с 80 до 125° (рис. 5).

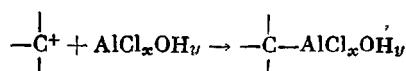
Изменения свойств модификаторов определяются изменениями показателей химической природы, которые изучали методом ИК-спектроскопии. Спектры продуктов механомодификации системы ПЭ – AlCl<sub>3</sub> обнаруживают полосы поглощения, которые относят к меж-(внутри)молекулярной водородной связи (область 3200–3400 см<sup>-1</sup>) (рис. 6). С другой стороны, появление полосы поглощения с максимумом 1600 см<sup>-1</sup> объясняют [20] образованием σ- или π-комплексов металла и двойной связи >C=C<, которая регенерирует после их разрушения, и при этом в ИК-спектрах наблюдается смещение частоты поглощения в сторону ее увеличения (1640 см<sup>-1</sup>).

Данные ИК-спектроскопии и термомеханического методов исследования позволяют предположить, что в процессе дезактивации полимерных ионов и комплексно-связанных структур возникают два типа гидроксильных групп.

Первый тип возникает при дезактивации по схеме



Второй тип образуется при взаимодействии полимера с хлоргидратами алюминия



Такого типа механизм дезактивации и образование стабильных макромолекул объясняют причины пространственного структурирования и по-

явление нерастворимых модификаторов вследствие образования меж-(внутри)молекулярных водородных связей, снижение характеристической вязкости растворов продуктов переработки и увеличение частоты валентных колебаний связи  $\text{C}=\text{C}$ .

Увеличение теплостойкости продуктов механопереработки системы ПЭ –  $\text{AlCl}_3$ , после дезактивации полимерных ионов и комплексно-связанных структур также можно объяснить, по-видимому, и тем, что в процессе

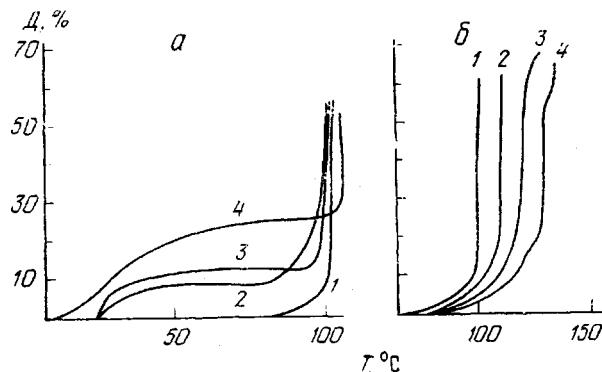


Рис. 5. Термомеханические кривые ПЭ (1) и систем ПЭ –  $\text{AlCl}_3$ , содержащих 3 (2), 5 (3) и 10 вес.%  $\text{AlCl}_3$  (4) до (а) и после 48 час. дезактивации (б)

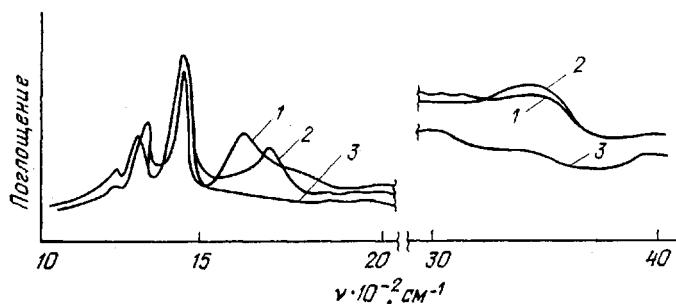


Рис. 6. ИК-спектры систем ПЭ –  $\text{AlCl}_3$  (1), ПЭ –  $\text{AlCl}_3$  после 48 час. дезактивации (2) и ПЭ (3)

дезактивации возникающие водородные связи увеличивают межмолекулярное взаимодействие и соответственно температуру плавления.

Кроме того, образующаяся в процессе дезактивации гидроокись алюминия является активным наполнителем и зародышеобразователем, изменяющим реологические свойства расплавов и повышающим устойчивость модификаторов к тепловым воздействиям [21].

Таким образом, из полученного экспериментального материала следует, что в процессе механохимической модификации ПЭ в присутствии кислот Льюиса в фазе расплава возможны сложные химические реакции с образованием различных реакционноспособных центров: карбкатионов, двойных связей и комплексно-связанных радикалов. Данный способ механомодификации открывает новые возможности в осуществлении полимераналогичных и других превращений полимерных систем под действием кислот Льюиса.

Московский технологический институт  
легкой промышленности

Поступила в редакцию  
1 III 1978

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., 1, 330, 1959.
2. Н. А. Платэ, В. Б. Прокопенко, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 1, 1713, 1959.
3. Н. К. Барамбайм, Механохимия высокомолекулярных соединений, «Химия», 1971, стр. 130.
4. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, Ван-цыз-чжу, Докл. АН СССР, 142, 1312, 1962.
5. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, И. А. Литвинов, В. П. Шибаев, Е. Г. Лурье, Высокомолек. соед., 3, 1091, 1961.
6. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, 1960, стр. 460.
7. Sasaki Isao, Ito Kenichi, Kodama Tsuneo, Ide Fumio, Кобунси ромбунсю, 32, 645, 1975.
8. Ю. С. Симаков, В сб. Исследование водородного износа, «Наука», 1977, стр. 39.
9. С. Р. Рафиков, С. А. Павлов, И. М. Твердохлебова, Методы определения молекулярного веса и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963.
10. Аналитическая химия полимеров, под ред. Г. Кляйна, т. 2, «Мир», 1966.
11. Дж. Жермен, Каталитические превращения углеводородов, «Мир», 1972.
12. R. G. Archibald, Industr. and Engng Chem., 37, 356, 1945.
13. В. Г. Тимофеева, Кинетика и катализ, 5, 647, 1964.
14. V. N. Ipatiev, L. Schlumerling, J. Amer. Chem. Soc., 68, 153, 1946.
15. G. A. Olof, J. M. Bollinger, Petrol. Chem., 13, 186, 1966.
16. F. E. Condon, in Catalysis Reinhold, N. Y., v. 6, 1958, p. 83.
17. E. Papirer, J.-C. Morawsky, Angew. Makromolek. Chemie, 45, 91, 1975.
18. П. Плеш, Катионная полимеризация, «Мир», 1971, стр. 524.
19. В. Б. Голубев, В. П. Зубов, Л. И. Валуев, Г. С. Наумов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., АII, 2689, 1969.
20. Л. А. Казицина, Н. Б. Куплецкая, Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии, «Высшая школа», 1971, стр. 53.
21. Ю. С. Липатов, Физическая химия наполненных полимеров, «Химия», 1977, стр. 63.

---

## MECHANICOCHEMICAL TRANSFORMATIONS OF POLYETHYLENE IN THE PRESENCE OF THE LEWIS ACIDS

Baramboim N. K., Pinyaev A. F., Kaurova L. S.

### Summary

Some mechanicochemical transformations of a PEVD grade polyethylene in the presence of the Lewis acids have been obtained using the methods of UV and IR-spectroscopy, ESR and viscosimetry. For mechanicochemical transformations of various polymeric systems in the presence of mineral compounds, different active centers are formed on the juvenile surfaces of the crystals dispersed depending on the nature and type of crystalline lattice [1–3]. Mechanical dispersion of crystalline salts with a ionic lattice initiates different mechanicochemical processes in the medium of monomers [2–6], under modification of polymeric systems in the process of extrusion [7], as well as under dispersion with polymeric materials [8]. This work discusses some questions of PEVD mechanicochemical transformations in the presence of inorganic complex formers – the Lewis acids, mainly with aluminium chloride, as well as some features of similar mechanicochemical transformations.

---