

УДК 541.64:678.8

ТВЕРДОФАЗНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИОЛЕФИНОВ И ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ

© 1994 г. **Н. С. Ениколопов, М. Д. Сизова, Л. О. Бунина, С. Н. Зеленецкий,
В. П. Волков, Н. Ю. Артемьева**

Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук
117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70

Поступила в редакцию 01.07.93 г.

Описана твердофазная модификация полиолефинов с пониженной степенью сшивки и деструкции и высокими адгезионными свойствами. Модификация достигается за счет прививки ненасыщенных карбоновых кислот или ангидридов с массовой долей 1 - 5% на ПЭНП или ПП с применением органических пероксидных инициаторов, диспергируемых в полиолефин вместе с мономерами. Деформационно-прочностные свойства полученных модифицированных полиолефинов практически не отличаются от таковых у исходных полимеров. Модификацию проводят в твердой фазе (60 - 100°C) при деформировании сдвигом. Получаемые привитые сополимеры применяют в качестве клеевого полимерного материала для склеивания металлических поверхностей, тканей, бумаги, а также в качестве химического связующего в композиционных материалах с древесным наполнителем. Композиционные материалы при содержании связующего от 10 до 30% имели прочность на изгиб 30 - 70 МПа.

ВВЕДЕНИЕ

Модификация полиолефинов позволяет существенно расширить области их применения. В частности, при введении в цепь полиолефинов функциональных групп (гидроксильных, карбоксильных и др.) увеличиваются адгезионные свойства, что позволяет использовать их в качестве kleящих веществ, облицовочных материалов, а также в качестве связующих при создании композиционных материалов.

Модификацию полиолефинов можно осуществлять различными способами: окислением при нагревании в среде кислорода [1], обработкой раствора или расплава полиолефина ненасыщенными мономерами, содержащими функциональные группы, в присутствии пероксидов [2 - 9].

Проведение модификации полиолефинов в расплаве позволяет сократить продолжительность процесса до нескольких минут, достичь высокой степени конверсии. Модификация ПП малеиновым ангидридом, например, приводит к увеличению его адгезионных свойств [10]. Прочность адгезионной связи к различным поверхностям ПП, содержащего в цепи ангидридные группы

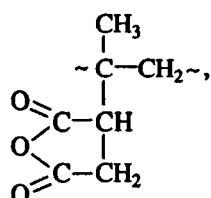
возрастает с увеличением количества привитого малеинового ангидрида от 0.01 до 1.5 кгс/см².

Следует отметить, что во время высокотемпературной обработки полиолефины деструктируют. Так, если количество малеинового ангидрида и пероксида бензоила превышает 2%, вязкость образца значительно уменьшается, что затрудняет проведение экструзии расплава [10]. Присутствие же антиоксидантов значительно затрудняет процесс модификации.

Для регулирования процессов деструкции применяют различные азот-, серо-, фосфорсодержащие добавки, такие как ДМФА, ДМАА, капролактам, ди- и трифенилфосфиты, ДМСО и другие [11], не приводящие к гибели радикальных инициаторов. Однако основными недостатками этого способа являются дороговизна применяемых в качестве добавок веществ, дополнительные энергозатраты, высокая избирательность действия добавок для разных полиолефинов и мономеров.

В лаборатории твердофазных химических реакций Института синтетических полимерных материалов Российской академии наук, руководимой академиком Н.С. Ениколоповым, разработан твердофазный способ получения модифицированных полиолефинов без значительной деструкции или сшивки полимерной матрицы при одновременном повышении адгезии к различным материалам.

Исходные реагенты – полиолефин, свободнорадикальный инициатор и реакционноспособный ненасыщенный мономер подвергают механическому и тепловому воздействию в твердой фазе.



Способ может быть реализован на оборудовании, обычно применяемом для проведения различных процессов в твердой фазе, как, например, различные смесители, мельницы, экструдеры и др.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика твердофазного синтеза модифицированных полиолефинов

Изотактический ПП в виде порошка марок 01П и 04П с индексом расплава (ИР) 0.1 и 1 г/10 мин, средним размером частиц 290 и 440 мкм, степенью изотактичности 95.2 и 94.5%, а также ПЭНП в виде гранул марок 10203-003 и 16803-080 с ИР 0.3 и 8 г/10 мин использовали в качестве исходных образцов. Гранулированный ПЭНП измельчали в порошок со средним размером частиц 20 мкм.

Порошок ПП или ПЭНП (200 г) смешивали с порошкообразным малеиновым ангидридом (МА) квалификации ч. д. а., либо с акриловой кислотой (АК) квалификации ч., пероксидом бензоила (ПБ), либо ДАК, либо полипероксидом. Содержание ПП, ПЭНП, МА, АК, ПБ, ДАК, полипероксида в исходных смесях представлено в табл. 1 и 2.

Смесь подавали на двухшнековый экструдер (диаметр шнеков 40 мм, отношение длины шнека к диаметру – 23) при скорости вращения шнека 100 об/мин. Затем смесь исходных реагентов подвергали воздействию деформации сдвига от 50 до 100% при температуре 60 - 120°C, давлении 0.5 - 0.6 МПа в течение 10 - 30 мин. Конечным продуктом реакции является белый порошок – модифицированный полиолефин, содержащий привитые карбоксильные группы, который может быть освобожден от непрореагировавшего мономера обработкой ацетоном или водой.

Для приготовления композиций модифицированный полиолефин, используемый в качестве связующего, смешивали на лабораторном смесителе с измельченной древесиной лиственных и хвойных пород со средним размером частиц 0.20 - 0.25 мм, используемой в качестве наполнителя в различных соотношениях. Образцы прессовали в замкнутой пресс-форме диаметром 70 мм при температуре 160 - 200°C и давлении 5 - 15 МПа.

Методики анализа и физико-механических испытаний

Содержание карбоксильных групп в полимере определяли обработкой последнего спиртовой KOH в кипящем ксилоле и обратным титрованием избытка щелочи изопропанольным раствором HCl [12].

ММ полимера определяли вискозиметрическим методом. Измерения характеристической вязкости проводили на капиллярном вискозимет-

ре Уббелоде в растворе декалина при 135°C по известной методике [13]. Средневязкостную ММ исходного и модифицированного ПП рассчитывали по уравнению Марка–Хаувинка [13], с использованием значений характеристической вязкости.

Физико-механические испытания полиолефинов на растяжение проводили на образцах в виде лопаток согласно ГОСТ 11262-80 (СТ 1199-78) при скорости растяжения 20 мм/мин на машине WPM. Образцы прессовали при 160 - 200°C и давлении 3 - 6 МПа.

Испытания на изгиб композитов с древесным наполнителем проводили по ГОСТ 10635-78 (СТ СЭВ 1150-78) на разрывной машине WPM на образцах в виде брусков.

ДТА- и ТГА-анализы порошкообразных образцов проводили на дериватографе фирмы МОМ при скорости нагревания 5 град/мин в интервале температур 20 - 700°C, используя в качестве инертного вещества Al_2O_3 , прокаленный при 1200°C [14, с. 83].

Вolumетрические измерения поглощения кислорода образцами проводили на лабораторной установке при начальном давлении кислорода 200 мм рт. ст. в изотермических условиях [15].

Адгезию между алюминиевой фольгой и модифицированными полиолефинами, а также необработанными полимерами (для сравнения) измеряли на ламинатах Al-полимер-Al, отпрессованных при температуре 140 - 190°C и давлении 3 МПа по сопротивлению на разрыв при угле расслоения 180° [11]. Аналогичные ламинаты готовили из ткани и испытывали по такой же методике.

Определение величины среднего размера частиц проводили с помощью оптического микроскопа модели МБС-10 при 50-кратном увеличении [14, с. 10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены соотношения между концентрациями ПП, мономера и инициатора в исходной смеси и количеством прореагировавшего мономера, а также условия модификации ПП.

В опытах 1 - 6 изменяется содержание $[\text{AK}]_0$ в исходной смеси (3 - 5%) и продолжительность обработки, однако количество прореагировавшей АК практически не зависит от $[\text{AK}]_0$ и других факторов. Это подтверждается литературными данными, согласно которым в интервале значений начальной концентрации мономера (1.5 - 5%) количество привитого мономера изменяется очень незначительно вследствие наличия двух конкурирующих процессов. Так, при малом исходном содержании мономера (0 - 1.5%) количество привитого мономера увеличивается симбатно $[\text{AK}]_0$ согласно механизму реакций радикального продолжения цепи. С увеличением же

Таблица 1. Получение модифицированного ПП твердофазной прививкой функциональных групп

№ Опыт,	ПП	Содержание компонентов в исходной смеси, мас. %							<i>T</i> , °C	Время, мин	Содержание привитых групп -COOH, мас. %	Количество вступившего в реакцию мономера, мас. %				
		мономер			инициатор											
		МА	АК	ПАК	ПБ	ДАК	полипероксид									
Полипропилен 01П																
1	95.5	-	4	-	0.5	-	-	60	10	0.6		1.0				
2	95.5	-	4	-	0.5	-	-	60	20	0.7		1.1				
3	96.5	-	3	-	-	-	0.5	60	10	0.6		1.0				
4	96.5	-	3	-	-	-	0.5	60	20	0.7		1.1				
5	94.5	-	5	-	0.5	-	-	60	10	0.7		1.1				
6	94.5	-	5	-	0.5	-	-	60	20	0.7		1.1				
7	99	-	-	-	-	-	1	60	10	0.5		-				
8	99	-	-	-	-	-	1	60	20	0.5		-				
9	96.5	3	-	-	0.5	-	-	60	10	0.7		1.1				
10	96.5	3	-	-	0.5	-	-	60	20	0.8		1.3				
11	96.5	3	-	-	-	0.5	-	60	10	0.7		1.1				
12	96.5	3	-	-	-	0.5	-	60	20	0.7		1.1				
13	96.5	-	-	5	-	1	-	70	10	0.8		1.3				
14	94	5	-	-	-	1	-	70	10	1.0		1.4				
15	93.5	5	-	-	1	0.5	-	100	10	1.2		1.7				
16	94	5	-	-	-	1	-	120	10	1.8		2.0				
17	96.5	-	3	-	-	0.5	-	180	10	0.8		1.1				
18	96.5	3	-	-	0.5	-	-	180	10	0.9		1.3				
Полипропилен 04П																
19	94	5	-	-	1	-	-	80	10	0.8		1.1				
20	94	5	-	-	1	-	-	100	10	0.9		1.3				

начальной концентрации мономеров (>5%) может происходить гибель свободных радикалов и образование некоторого количества поликислот или полиангидридов [16].

Для сравнительной оценки активности различных мономеров и инициаторов в дополнение к опытам 1 - 6 проведены опыты 8 - 12. Как видно

Таблица 2. Получение модифицированного ПЭНП твердофазной прививкой функциональных групп при соотношении компонентов в исходной смеси ПЭНП : МА : ПБ = 94 : 5 : 1

№ Опыт,	<i>T</i> , °C	Время, мин	Содержание привитых групп -COOH, мас. %		Количество вступившего в реакцию мономера, мас. %
			ПЭНП 10203-003	ПЭНП 16803-080	
21	60	10	0.10	0.10	0.14
22	80	10	0.10	0.70	0.14
23	100	10	0.30	0.87	0.40
ПЭНП 16803-080					
24	80	10	0.70	0.95	1.0
25	80	20	0.87	0.80	1.2
26	80	30	0.95	0.80	1.3
27	83	10	0.80	1.10	1.1
28	85	10	1.10	1.10	1.5

из табл. 1, при температуре в зонах экструдера 60°C количество вступающего в реакцию мономера (1.0 - 1.3%) мало зависит от различных факторов и изменяется незначительно.

С повышением температуры увеличивается количество вступающего в реакцию мономера. Это объясняется сокращением периода полураспада пероксидов и возрастанием количества реакционноспособных радикалов. Для ПБ, например, период полураспада при увеличении температуры от 100 до 120°C уменьшается с 0.3 до 0.03 ч [17]. При модификации ПП изменение температуры от 70 до 100°C и далее до 120°C приводит к повышению содержания привитого МА с 1.4 до 1.7 и 2.0% (табл. 1, опыты 14 - 16).

При модификации 04П при 80 и 100°C количество привитого МА немного ниже – 1.1 и 1.3% (табл. 1, образцы 19, 20), что может объясняться увеличением среднего размера частиц и уменьшением поверхности соприкосновения реагентов, имеющей большое значение при твердофазном процессе.

Выше температуры 120°C возможны локальные перегревы и расплавление материала в зонах больших сдвиговых напряжений.

В табл. 2 приведены условия модификации ПЭНП при следующем соотношении компонентов

в исходной смеси: 94% ПЭНП, 5% МА, 1% ПБ, а также количество прореагированного МА. Как видно, для ПЭНП 10203-003 при температурах 60 - 100°C (опыты 21 - 23) получена низкая степень прививки (0.1 - 0.3%), что может быть связано с низким ИР данной марки ПЭНП. Согласно литературным данным [18], предпочтительно применять ПЭНП с ИР от 0.5 до 5 г/10 мин, что примерно соответствует $\bar{M}_n = (7 - 2) \times 10^5$.

При модификации ПЭНП 16803-080 с меньшей ММ количество прореагированного МА при 80°C увеличивается в 7 раз (табл. 2, опыт 24).

Этот факт можно объяснить тем, что реакция сополимеризации происходит в объеме вещества, и в силу полукристаллического состояния полимера неодинакова в аморфных и кристаллических областях. Имеются указания, что сначала мономеры прививаются к аморфным участкам полиолефина [10], которые более доступны для проникновения радикалов по сравнению с плотно упакованными кристаллическими участками. При уменьшении ММ полимера растет доля низкомолекулярной фракции и падает степень кристалличности: реагенты проникают в менее плотные, менее упорядоченные области полимера, в которых и происходит реакция прививки.

С ростом продолжительности воздействия давления и сдвига степень прививки повышается. Так, при увеличении времени воздействия в 2 раза степень прививки возрастает в 1.2 раза, в 3 раза - в 1.3 раза (табл. 2, опыты 24 - 26).

Влияние температуры оказывается в большей степени. Так, повышение температуры всего на 5°C увеличивает количество привитого мономера в 1.5 раза (табл. 2, опыты 24, 28). Выше 90°C возможны местные перегревы и частичное расплавление материала.

Таким образом, с увеличением температуры и продолжительности реакции и уменьшением среднего размера частиц возрастает выход привитого мономера. Вместе с тем, как показывают дальнейшие испытания, выбранные нами мягкие условия проведения реакции прививки (невысокие температуры, продолжительность) обеспечивают прививку функциональных групп в количествах, необходимых для достижения хорошей адгезии с различными материалами. При уменьшении молекулярной массы ПЭНП в несколько раз доля прореагированного мономера также увеличивается.

Полученные модифицированные полиолефины обладают пониженной степенью сшивания или деструкции, что подтверждается сравнительным анализом средневязкостной ММ исходного и модифицированного ПП.

Косвенным доказательством пониженной степени сшивания или деструкции является также незначительное изменение деформационно-прочностных характеристик при испытаниях на

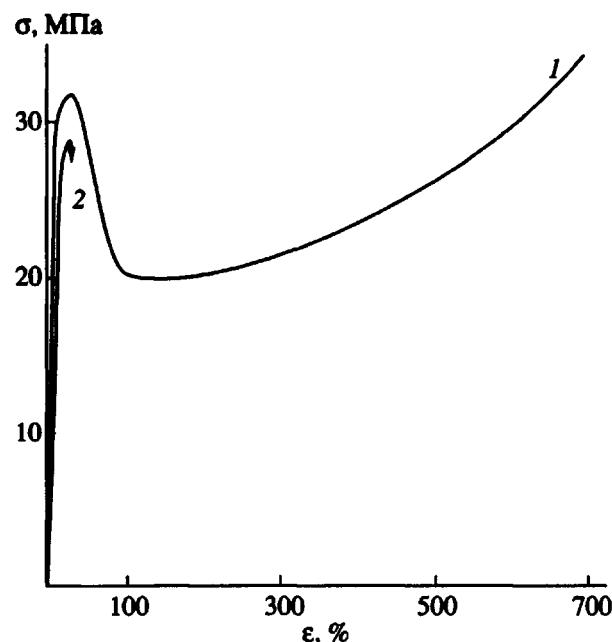


Рис. 1. Кривые растяжения ПП, модифицированного в твердой фазе (1) и в расплаве (2). Скорость растяжения 20 мм/мин.

растяжение по сравнению с немодифицированным ПП. Сравнительные данные по средневязкостной ММ и деформационно-прочностным характеристикам модифицированного и немодифицированного ПП представлены в табл. 3.

Для сравнения изменений, происходящих в полимерной матрице, проведена химическая прививка в расплаве при 180°C (табл. 1, опыты 17, 18).

На рис. 1 приведены характерные кривые растяжения ПП, модифицированного в твердой фазе и в расплаве. При высокотемпературной обработ-

Таблица 3. Средневязкостная ММ и деформационно-прочностные характеристики модифицированного и немодифицированного ПП

Номер опыта (табл. 1)	$\bar{M}_n \times 10^{-5}$	Предел текучести при растяжении, МПа	Предел прочности при разрыве, МПа	Удлинение при разрыве, %
ПП 01П (исходный)	3.2	27.9	34.0	760
1	3.2	-	-	-
2	-	31.3	33.2	700
4	-	29.3	30.7	600
6	3.0	-	-	-
10	3.1	28.5	29.5	540
15	3.3	29.5	31.7	710

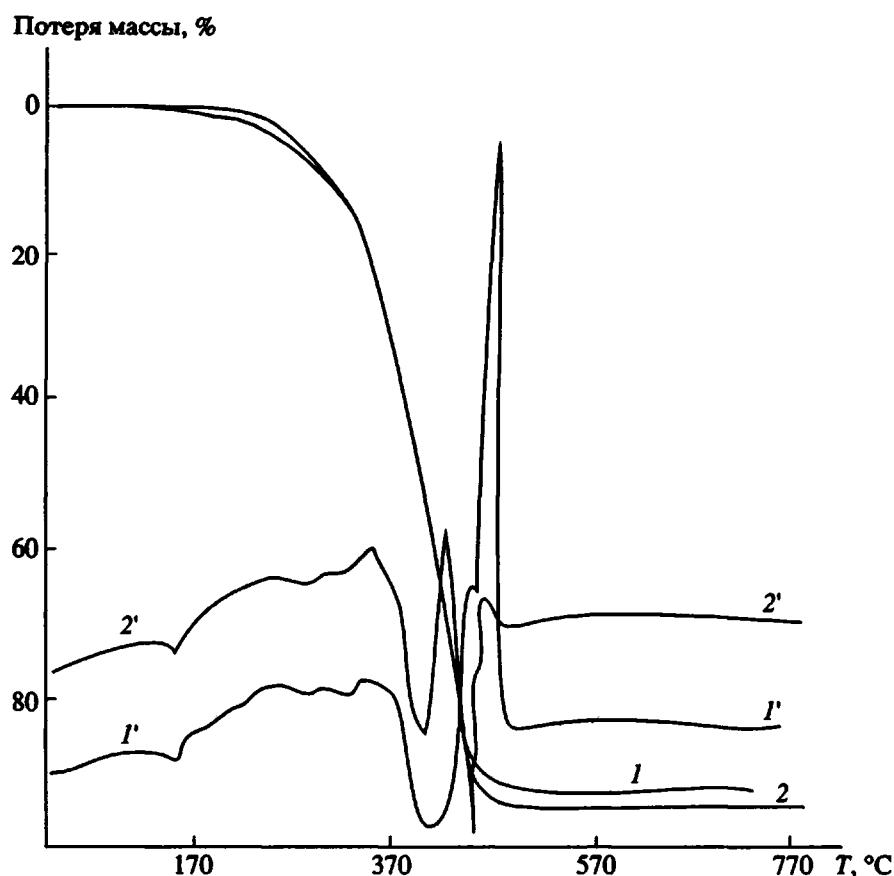


Рис. 2. Дериватографический анализ модифицированного (1) и немодифицированного ПП (2) при скорости нагревания 5 град/мин на воздухе: 1, 2 – ТГА, 1', 2' – ДТА.

ке в присутствии пероксидов происходят реакции сшивки и деструкции полимера, вследствие чего он теряет деформативные свойства (рис. 1, кривая 2). Характер кривых растяжения ПП, модифицированного в твердой фазе, и исходного ПП аналогичен (рис. 1, кривая 1; табл. 3, опыты 1 - 7).

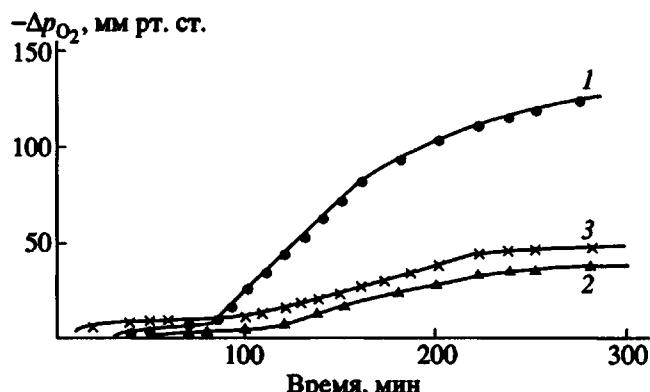


Рис. 3. Кинетические кривые поглощения кислорода ПП (1), ПП + 10% (ПП-МА) (2) и ПП + 10% (ПП-АК) (3). $T = 120^\circ\text{C}$, $(p_{O_2})_0 = 200 \text{ мм рт. ст.}$

На рис. 2 представлены дериватограммы модифицированного и немодифицированного ПП. Как видно, температурный интервал плавления ($155 - 165^\circ\text{C}$) не изменяется при модификации в твердой фазе в противоположность тому, что обычно происходит при модификации в расплаве [10] вследствие деструкции и образования низкомолекулярных фрагментов цепи. Температуры начала разложения полимеров совпадают (220°C) и общий характер кривых потери веса идентичен друг другу.

Таким образом, при твердофазном способе модификации полиолефинов можно избежать побочных реакций и за счет этого сохранить исходные деформационно-прочностные свойства полимеров.

В литературе встречаются данные о стабилизирующих свойствах привитых полиолефинов [18]. Карбонильные группы чувствительны к УФ-облучению и температуре и могут поглощать часть световой и тепловой энергии, предохраняя от деструкции основную цепь полиолефина.

На рис. 3 представлены кинетические кривые поглощения кислорода ПП без добавок и с добавкой 10% модифицированного ПП при температу-

ре 120°C, p_{O_2} – 200 мм рт. ст. Видно, что при данной температуре периоды индукции окисления у образцов близки и составляют 70 мин, а скорости поглощения кислорода отличаются более чем в 3 раза: ПП – 1 мм рт. ст./мин, ПП + 10% модифицированного ПП – 0.2 - 0.3 мм рт. ст./мин.

Таким образом, при включении в полиолефиновые композиции малого количества полиолефинов с привитыми полярными группами, например ПП с привитыми группами МА, термоокислительная стойкость таких композиций повышается.

Прививка карбоксильных групп на ПП и ПЭНП приводит к существенному увеличению их адгезионных свойств. В табл. 4 представлены данные испытаний ламинатов Al–полимер–Al, ткань–полимер–ткань на раздир при скорости расслоения 20 см/мин и угле расслоения 180°.

Как следует из таблицы, адгезия к Al-фольге у немодифицированных ПП и ПЭНП мала и составляет 20 - 40 Н/м. После модификации она возрастает в десятки раз и достигает 200 - 900 Н/м. Даже для образцов ПЭНП с низкой степенью прививки (0.1%) (опыт 10) адгезия к Al возрастает до 120 Н/м. Эти результаты согласуются с литературными данными по адгезии полиолефинов, модифицированных в расплаве при 180 - 230°C. Так, адгезия к Al-фольге по работе [11] составляет 650 (для ПП-МА) и 250 Н/м (для ПЭ-МА), по работе [19] – 580 (для ПЭ-АК) и 350 Н/м (для ПЭ-МА).

Между величинами адгезии модифицированных полиолефинов к Al-фольге (табл. 4, опыты 4 - 13) и содержанием в них привитых карбоксильных групп нет четкой корреляции. Это факт

Таблица 4. Адгезионные свойства модифицированных полиолефинов

№ Опыт	Полимер	Номер опыта (табл. 1 и 2)	Сопротивление на раздир при угле расслоения 180°, $\sigma_{раздир} \times 10^{-3}$, Н/м	
			Al	ткань х/б
1	ПП 01П	-	0.02 - 0.04	-
2	ПЭНП 10203-003	-	0.04	-
3	ПЭНП 16803-080	-	0.04	0.85
Модифицированный в твердой фазе				
4	ПП-АК	2	0.24	-
5	ПП-полипероксид	8	0.48	-
6	ПП-МА	10	0.68	-
7	ПП-МА	12	0.78	-
8	ПП-МА	15	0.55	-
9	ПП-МА	16	0.38	-
10	ПЭНП-МА	22	0.12	-
11	ПЭНП-МА	25	0.52	-
12	ПЭНП-МА	26	0.50	-
13	ПЭНП-МА	28	-	2.5

находит подтверждение в работе [10], согласно которой повышение адгезии ПП, модифицированного МА, к Al происходит скачкообразно в несколько раз при увеличении количества прореагированного МА от 0 до 0.2 мас. %, а при дальнейшем увеличении количества прореагированного МА сила адгезии практически не изменяется, поскольку прививка в основном происходит в

Таблица 5. Изменение прочности при статическом изгибе композитов на основе измельченной древесины и модифицированного ПЭ

№ Опыт	Полимер	Содержание полимера, мас. %	Количество древесных опилок, мас. %		Предел прочности при статическом изгибе $\sigma_{изг}$, МПа
			березовые	березовые + хвойные	
1	ПЭНП 16803-080	10	90	-	14.5
2	ПЭНП 16803-080	50	50	-	22.0
3	ПЭНП 16803-080 (модифицированный)	5	95	-	14.2
4	То же	8	92	-	17.0
5	»	10	90	-	27.0
6	»	20	80	-	28.5
7	»	30	70	-	32.5
8	»	50	50	-	32.5
9	»	10	-	90	15.5
10	»	20	-	80	23.5
11	»	30	-	70	25.0
12	»	50	-	50	28.5

Таблица 6. Изменение прочности при статическом изгибе композитов на основе измельченной древесины и модифицированного ПЭ

Опыт, №	Полимер	Содержание, мас. %	Количество древесных опилок (березовые), мас. %	Предел прочности при статическом изгибе $\sigma_{изг}$, МПа
1	ПП С1П (модифицированный)	10	90	40.5
2	То же	15	85	45.5
3	»	30	70	68.0
4	»	50	50	70.0
5	ПП 01П (исходный)	15	85	25.0
6	СФЖ-3014	14	85 (стружка)	28.0 [20]
7	СФЖ-3014 (модифицированный)	14	85 (стружка)	3.5 [20]

аморфных областях, а кристаллизация модифицированного полимера во время прессования ламинатов, как полагают, начинается с поверхностью Al-фольги, поэтому вероятность того, что активные полярные группы придут в контакт с поверхностью алюминия, увеличивается до определенного предела.

Повышение прочности адгезионной связи привитых сополимеров с различными материалами позволяет использовать их в качестве связующего в композициях с древесными наполнителями. В табл. 5, 6 представлены составы разработанных композитов на основе модифицированных и исходных полиолефинов и древесных опилок различной породы, а также значения для них предела прочности при статическом изгибе. При использовании немодифицированного ПЭНП прочность при изгибе композита можно повысить всего с 14.5 до 22.1 МПа, увеличив содержание полимера с 10 до 50%.

Следует отметить, что при использовании в качестве связующих модифицированных полиолефинов, образцы имеют более высокую прочность. Так, композит, содержащий 5% модифицированного ПЭНП, имеет прочность при изгибе 14.2 МПа, что соответствует 10% содержанию немодифицированного ПЭНП (табл. 5, опыты 1, 3). Увеличив долю связующего до 30% можно получить $\sigma_{изг} = 32.5$ МПа (табл. 5, опыт 7). Прочность при изгибе композитов с использованием березовых опилок (табл. 5, опыты 5 - 8) выше, чем у композитов с использованием смешанных опилок при одинаковом содержании связующего (опыты 9 - 12).

Еще более высокие показатели прочности при изгибе получены на образцах, содержащих в ка-

честве связующего модифицированный ПП (табл. 6). При увеличении содержания последнего с 10 до 50% прочность при изгибе возрастает с 40.5 до 70 МПа. Высокие механические свойства композитов, содержащих 30 и 50% модифицированного ПП 01П, позволяют рекомендовать их в качестве конструкционных материалов, например, для замены металлов в машиностроении.

Для сравнения в табл. 6 приведены данные для древесно-стружечных плит с применением немодифицированной и модифицированной фенолоформальдегидной смолы СФЖ-3014 [20]. При одинаковом содержании связующего (табл. 6, опыты 2, 6, 7) предел прочности при изгибе выше у композита с модифицированным ПП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schuster L., Hettche A., Liedy W., Weiss S., Eheman L. Pat. 4889897 USA. 1989.
2. Strait C.A., Lancaster G.M., Tabor R.L. Pat. 4762890 USA. 1988.
3. Vroomans H.J. Eur. pat. 0286734. 1988.
4. Ukitai M. Pat. 4788264 USA. 1988.
5. Hasenbein N., Schweier G., Gropper H., Werner R. Pat. 3800307 Germany. 1989.
6. Gerecke J., Wulff D., Thiele K., Glanz G., Hey C., Winterz R., Mader E., Jahnichen K., Haubler L., Stange J., Kupfer F. Pat. 275160 Germany. 1990.
7. Yoshiki T. Eur. pat. 0317359. 1989.
8. Gross L.H., Bartlett T.M. Pat. 4857600 USA. 1988.
9. Charbonnages S.A. Pat. 2622196 France. 1989.
10. Bratawidjaja A.S., Gitopadmojo I., Watanabe Y., Hatakeyama T. // J. Appl. Polym. Sci. 1989. V. 37. № 4. P. 1141.
11. Gaylord N.G. Pat 4506056 USA. 1985.
12. McConnell R.L., Taylor R.B., Grant P.M. Pat. 3862266 USA. 1975.
13. Практикум по высокомолекулярным соединениям. М.: Химия, 1985. С. 108.
14. Богданов В.В. Методы исследования технологических свойств пластмасс. Л.: ЛГУ, 1978.
15. Пудов В.С., Нейман М.Б. // Нефтехимия. 1962. № 6. С. 918.
16. Oostenbrink A.J., Borggreve R.J., Jaymans P.J. // Integration of Fundamental Polymer Science and Technology / Ed. by Lemstra P.I., Kleinfjens L.A. Polduc Polymer Meeting № 3. The Netherlands: Zimburg University. 1988. P. 123.
17. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 845.
18. Plank D.A. Pat. 3849516 USA. 1974.
19. Angell P., Whilton D., Cresswell T. Eur. pat. 0224349, 1986.
20. Справочник по производству древесно-стружечных плит. М.: Лесная пром-сть, 1990. С. 46.

Solid Phase Modification of Polyolefines and the Preparation of Composite Materials

N. S. Enikolopov[†], M. D. Sizova, L. O. Bunina, S. N. Zelenetskii,
V. P. Volkov, and N. Yu. Artem'eva

Institute Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences, ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia

Abstract – The solid phase modification of polyolefines with a low degree cross linkage and destruction and excellent adhesive properties has been described. The modification is achieved by the grafting of unsaturated carboxylic acids or their anhydrides to the extend of 1 - 5% on PELD (Polyethylene of Low Density) or on PP (Polypropylene) using organic peroxide initiators, dispersed together with the polyolefines in monomers. The elastic-toughness properties of the modified polyolefines obtained practically do not differ from the initial polymers. The modification is carried out in the solid phase (60 - 100°C) with shearing action. The graft copolymers obtained are used as polymeric adhesives for gluing metal surfaces, cloth, paper and also as a chemical binding resin in composite materials with wood fillers. The composite materials containing 10 to 30% binder has a strength on bending of 30 - 70 MPa.