

УДК 541.64:539.3

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИОЛЕФИНОВ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ¹

© 1999 г. А. Н. Зеленецкий, М. Д. Сизова, В. П. Волков, Н. Ю. Артемьева,
Н. А. Егорова, В. П. Никольская

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

Поступила в редакцию 11.06.98 г.
Принята в печать 27.10.98 г.

Исследована механохимическая модификация ПЭ и ПП малеиновым ангидридом, малеиновой кислотой и малеинатом натрия в расплаве и в твердом агрегатном состоянии. Установлена инверсия реакционной способности сомономеров при проведении процесса в разных агрегатных состояниях. При исследовании динамики гранулометрического состава ПП при модификации в твердом агрегатном состоянии обнаружена корреляция степени прививки сомономера с величиной пластической деформации частиц полимера. Проведен дериватографический анализ исходного и модифицированного ПП и предложен механизм термоокислительной деструкции последнего. Из совокупности экспериментальных результатов следует, что в процессе модификации полиолефинов в твердом агрегатном состоянии главным регулирующим фактором является совместное пластическое деформирование компонентов.

В последние годы широкое развитие получили работы по модификации полиолефинов методами прививочной сополимеризации с полярными мономерами [1–3]. При этом существенно возрастают адгезионные свойства полиолефинов. Процесс модификации можно проводить в растворе, в расплаве полимера [4], либо в условиях, когда полимеры и сомономеры находятся в твердом состоянии. Перспективным методом модификации является твердофазная графт-сополимеризация ПЭ и ПП с малеиновым ангидридом (МА), малеиновой кислотой (МК) и ее солями, позволяющая сохранить физико-механические свойства исходных полимеров [5–7]. Потребность в разработке метода модификации полиолефинов при пониженных температурах в твердом агрегатном состоянии определяется плохой растворимостью полиолефинов в органических растворителях, нестабильностью их расплавов (реакции деструкции, сшивания, окисления) и перспективностью такой технологии с точки зрения защиты окружающей среды.

Этот метод, реализованный в аппарате типа экструдера, получил развитие в наших предыдущих

работах [6–8]. Было показано, что процесс модификации протекает в твердом агрегатном состоянии, главным регулирующим фактором является количество и интенсивность подводимой механической энергии. При этом существенную роль играют структурные и энергетические характеристики твердого тела: геометрия кристаллических решеток, дефектность кристаллов, плотность упаковки молекул, перераспределение свободного объема в аморфной фазе, которые определяют реакционную способность твердых реагентов, как низкомолекулярных, так и полимеров [9–11]. Невыясненным остался механизм передачи механической энергии твердому телу (образование активной поверхности при измельчении частиц полимера, либо их пластическая деформация).

Предметом настоящего исследования является сравнение реакционной способности сомономеров в жидкофазных и твердофазных процессах модификации полиолефинов и выяснение механизма влияния механической энергии на процесс.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали изотактический ПП в виде порошка марки 04П с индексом расплава 1 г/10 мин, $T_{пл} = 162^{\circ}\text{C}$, средним размером частиц 440 мкм,

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32718).

Таблица 1. Модификация ПЭ и ПП 5% мономомера

Опыт, №	Мономер	Режим обработки*	Температура, °C			Содержание привитого мономера $c \times 10^3$, моль/звено
			зона II	зона III	зоны IV, V	
ПЭ						
1	МА	Твердофазный	80	80	80	2.0
2	»	Расплав	130	—	—	3.2
3	»	УДИ	131	103	20	3.6
4	На-соль МК	Твердофазный	80	80	80	5.7
5	»	Расплав	130	—	—	4.7
6	»	УДИ	130	102	10	3.8
ПП						
7	МА	Твердофазный	90	90	90	6.0
8	»	Расплав	180	—	—	7.8
9	На-соль МК	Твердофазный	90	90	90	11.2
10	»	Расплав	180	—	—	5.6

* Продолжительность обработки 10 мин; концентрация инициатора 1 мас.%; энергонапряженность 13 Дж/г с (для твердофазного режима и УДИ).

степенью изотактичности 94.5%, а также ПЭНП в виде гранул марки 16803-070 с индексом расплава 7 г/10 мин, $T_{пл} = 108^\circ\text{C}$. Гранулированный ПЭНП измельчали в порошок со средним размером частиц 20 мкм методом высокотемпературного измельчения, инициированным сдвиговым напряжением (так называемое упруго-деформационное измельчение (УДИ) [12]).

Порошок ПП или ПЭНП смешивали с порошкообразным МА или МК, либо с кислой солью малеиновой кислоты (На-соль МК) вместе с инициатором ДАК.

Смесь подавали на двухшнековый экструдер непрерывного действия [6], состоявший из зоны загрузки I и четырех зон II–V с варьируемым тепловым режимом, либо в лабораторный двухроторный статический смеситель типа "Брабендер" с объемом камеры 25 см³. Обработку реагентов проводили в твердофазном режиме – на экструдере при 80–90°C в зонах II–V; в расплаве на смесителе "Брабендер" при 130°C (ПЭ), 180°C (ПП) и скорости вращения 110 об/мин; в режиме УДИ [13] – на экструдере при 130°C (ПЭ), 180°C (ПП) в зонах II–III и при 10–20°C в зонах IV и V.

Выбор параметров для твердофазного режима основывался на проведенных ранее исследованих по оптимизации этих параметров [6–8], для

проведения реакции в расплаве – на существующих литературных данных [14], для режима УДИ – оптимизацией по времени пребывания в реакторе и энергонапряженности.

Содержание карбоксильных групп в модифицированном полимере находили химическим титрованием по методике [6]. Фракционный состав порошков определяли рассеиванием на металлических ситах с размером ячеек 0.2–1 мм (в дальнейшем фракция с размером частиц <0.2 мм – фракция 1; 0.2–0.315 мм – 2; 0.315–0.4 мм – 3; 0.4–0.63 мм – 4; 0.63–1 мм – 5; >1 мм – 6; 0.2–0.4 мм – 7; 0.4–1 – 8). ДТА- и ТГА-анализ порошкообразных образцов проводили на дериватографе фирмы МОМ в атмосфере воздуха при скорости нагревания 10 град/мин в интервале 20–1000°C, используя в качестве инертного вещества Al₂O₃, прокаленный при 1200°C. Расчет кинетических параметров термического разложения образцов (эффективной энергии активации E и порядка реакции n) проводили по методу Фримена и Кэрролла [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты модификации ПЭ представлены в табл. 1. Химическая структура привитых функциональных групп доказана методом ИК-спектроскопии [7].

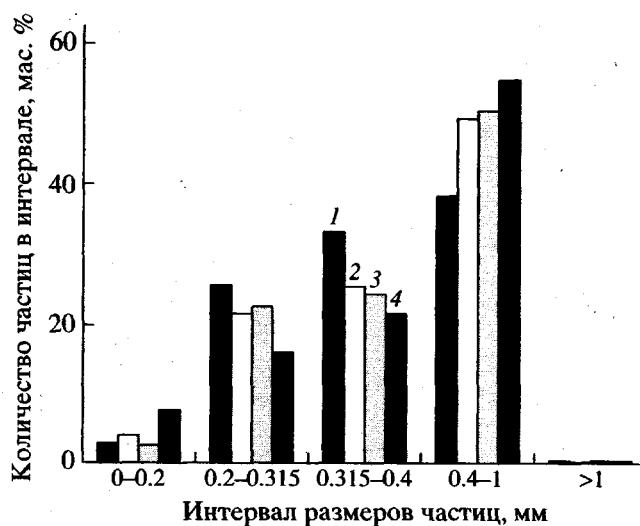


Рис. 1. Гистограмма распределения частиц ПП марки 04П по размерам. Здесь и на рис. 2: 1 – исходный ПП; 2 – ПП, обработанный в экструдере, при энергии 26 Дж/г; 3, 4 – модифицированный ПП при энергии 13 (3) и 26 Дж/г (4).

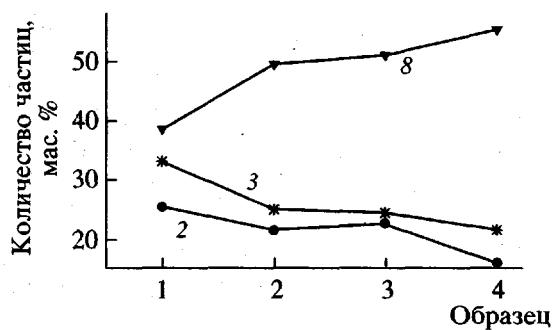


Рис. 2. Изменение фракционного состава образцов. Номера кривых соответствуют номерам фракций в тексте.

Из таблицы видно, что реакционная способность Na-соли МК превосходит реакционную способность MA, особенно, при проведении модификации в твердом агрегатном состоянии. Для MA степень прививки выше в расплаве и в режиме УДИ (опыты 2, 3), а для Na-соли МК – при смешении в твердом агрегатном состоянии (опыт 4). При реакции в расплаве полимеров все реагенты, кроме Na-соли МК, находятся в жидким агрегатном состоянии. При реакции методом УДИ одновременно с полимером может кристаллизоваться и модифицирующий мономер. В области температур, обеспечивающих твердое агрегатное состояние полимера, MA может быть в твердом, жидким и частично газообразном состоянии вследствие

интенсивной сублимации уже при низких температурах, другие сомономеры являются твердыми веществами.

Следует отметить, что в зоне сжатия рабочего органа повышаются температуры плавления и температуры стеклования с барическим коэффициентом 0.1–0.2 К/МПа [16]. Давление в зоне сжатия может достигать 200–500 МПа. Если бы решающую роль играла поверхность реагирующих частиц и взаимодействие поверхности полимера с газообразным сомономером, то MA, находящийся в жидким и частично газообразном состоянии, эффективнее прививался бы к твердому полимеру. Однако, степень прививки Na-соли МК к ПЭ в 3 раза превышает степень прививки MA к ПЭ. Таким образом, не поверхность реагирующих частиц, а процесс совместного пластического деформирования компонентов смеси является определяющим фактором в химическом взаимодействии полимера и сомономера.

О решающей роли пластической деформации по сравнению с влиянием новых поверхностей при совместном измельчении неорганических и органических реагентов в механических активаторах различного типа неоднократно указывалось в литературе [17, 18].

Пластическая деформация имеет первостепенное значение при осуществлении химических реакций различного типа в процессах, проводимых на наковальнях Бриджмена [19, 20]. Этот вывод подтверждается данными прививки тех же мономеров к ПП. Степень прививки Na-соли МК к ПП почти в 2 раза превышает степень прививки MA к ПП.

Ситовой анализ исходного и модифицированного ПП показал (рис. 1, 2), что при твердофазной экструзии материала увеличивается доля фракции 8 от 38.4% у исходного ПП до 49.4–50.6% у экструдированного в мягких условиях ПП и до 54.9% у ПП, модифицированного в жестких условиях. Доля фракций 2 и 3 для этих образцов соответственно падает. Доля фракции 1 практически не изменяется у экструдированного в мягких условиях ПП (2.9% – для исходного, 2.4% – для модифицированного) и возрастает у экструдированного в жестких условиях ПП (7.6%).

При твердофазной экструзии ПП по данным оптического анализа и электронной микроскопии наблюдается расплющивание частиц вследствие их пластического деформирования, увеличиваются линейные размеры и происходит их разрушение в жестких условиях, о чем свидетельствует рост доли самой мелкой фракции. При этом более интенсивное механическое воздействие, а также

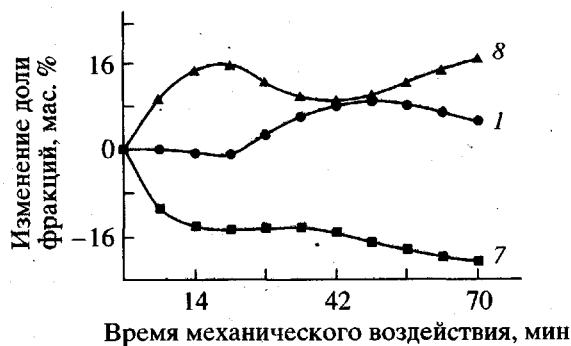


Рис. 3. Динамика изменения гранулометрического состава ПП при модификации. Номера кривых соответствуют номерам фракций в тексте.

наличие сомономера способствуют большему пластическому деформированию частиц полимера. Поскольку в результате деформирования размер частиц увеличивается, а при разрушении уменьшается, указанные процессы можно разделить при измерении размера частиц в процессе модификации. Для этого исследована динамика изменения гранулометрического состава порошкообразного ПП при его модификации МК. На рис. 3 представлены временные зависимости изменения массовых долей фракций ПП. Видно, что доля фракции 7 уменьшается, а доля фракции 8 увеличивается в пределах одной и той же продолжительности эксперимента (назовем его временем критического деформирования), затем доля крупных частиц падает, а в конце процесса снова возрастает. Доля фракции 1 до времени критического деформирования мало изменяется, затем резко возрастает, а в конце процесса уменьшается. Следова-

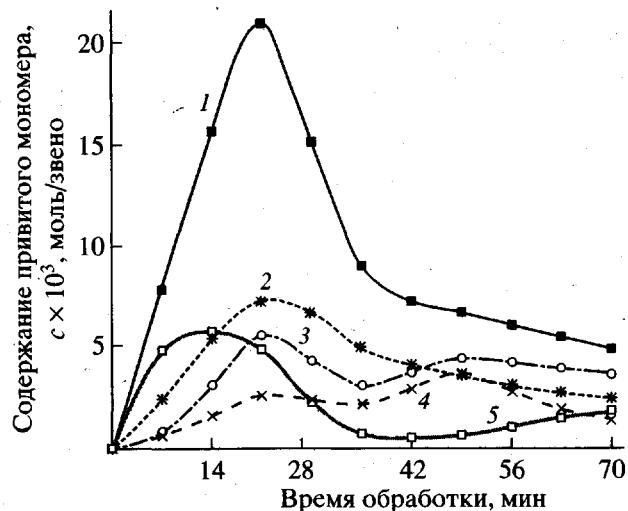


Рис. 4. Зависимость содержания привитых групп в различных фракциях ПП-МК от продолжительности обработки. Номера кривых соответствуют номерам фракций в тексте.

тельно, до времени критического деформирования доминирует деформирование частиц, затем происходит разрушение, на которое накладывается дополнительный процесс агломерации самых мелких частиц.

Данные по содержанию карбоксильных групп в различных фракциях представлены в табл. 2. На рис. 4 приведена зависимость содержания привитых групп в ПП-МК (в различных фракциях частиц) от продолжительности механического воздействия. Видно, что содержание карбоксильных групп в образцах увеличивается, достигая максимума, совпадающего с временем критического

Таблица 2. Фракционный состав модифицированного образца ПП-МК и содержание в нем групп —COOH в зависимости от продолжительности обработки

Продолжительность обработки, мин	Доля, мас. %	$c \times 10^3$, моль/звено	Доля, мас. %	$c \times 10^3$, моль/звено	Доля, мас. %	$c \times 10^3$, моль/звено	Доля, мас. %	$c \times 10^3$, моль/звено	Доля, мас. %	$c \times 10^3$, моль/звено	Доля, мас. %
	фракция 1	фракция 2	фракция 3	фракция 4	фракция 5	фракция 6					
0	2.9	—	25.3	—	33.1	—	21.1	—	17.3	—	0.3
7	4.7	7.8	24.1	2.4	23.4	0.6	26.8	0.6	20.8	4.8	0.1
21	1.8	21	14.5	7.2	29.0	5.4	25.0	2.4	28.9	4.8	0.8
35	8.5	9.0	18.1	4.8	25.5	3.0	27.7	2.4	19.9	0.6	0.3
49	11.2	6.6	15.3	3.6	25.5	4.2	23.7	3.6	24.3	1.2	0.1
70	7.6	4.8	15.9	2.4	21.3	3.6	25.3	1.2	29.6	1.8	0.3

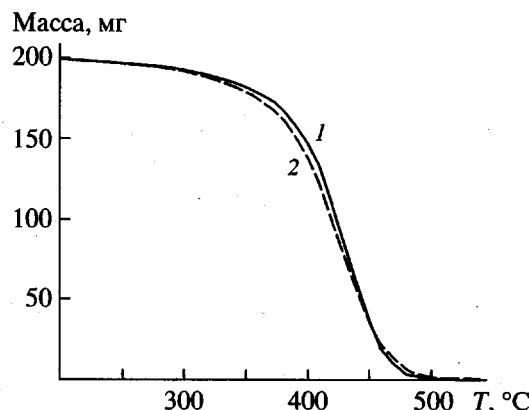


Рис. 5. Термогравиметрические кривые деструкции исходного (1) и модифицированного ПП (2).

деформирования, а затем уменьшается. Такая закономерность наблюдается практически во всех фракциях. Поскольку при механохимических и термических процессах разрушения участки цепи полимера с привитыми группами наиболее уязвимы [21], накопление привитых групп должно проходить через максимум. Наибольшее количество привитых групп (3.5 мас. %) содержится во фракции 1. В более крупных фракциях как правило уменьшается количество привитых групп в ПП, хотя мы наблюдаем и исключения из этой зависимости (рис. 4). Как показано выше, увеличение размера частиц связано с их деформированием.

Если принять за меру пластической деформации частиц рост массовой доли фракции 8, то из табл. 2 и рис. 4 следует, что основной прирост массовой доли фракций происходит до времени критического деформирования. До этого же периода наблюдается главный прирост количества привитых функциональных групп в полимере, и главным фактором, определяющим процесс механохимической модификации, является пластическое деформирование частиц полимера.

Метод ТГА позволяет оценить понижение стабильности модифицированного полимера, поскольку и механический, и термический процессы деструкции родственны по механизму [22].

Данные ТГА приведены на рис. 5. Рисунок 6 и табл. 3 представляют результаты обработки по методу Фримана и Кэрролла. Из зависимостей dW/dt и W_r от $1/T$ ($W_r = W_c - W$; W_c – максимальная потеря массы; W – общая потеря массы к моменту времени t) получены зависимости $\Delta \ln(dW/dt)$ от $\Delta \ln W_r$ для исходного и модифицированного образцов ПП. Из уравнения

$$\Delta \ln(dW/dt) = n \Delta \ln W_r - E/R \Delta(1/T)$$

рассчитаны значения n и E . Порядок реакции $n = 1.2$ (ПП) и 1.0 (ПП–МК); энергия активации $E_{\text{акт}}$ (кДж/моль) = 218.4 (ПП) и 154.1 (ПП–МК).

Данные значения n и $E_{\text{акт}}$ получены для реакций, протекающих при $\Delta m = 15\text{--}95\%$. Величины $E_{\text{акт}}$ ниже энергии разрыва углерод–углеродной

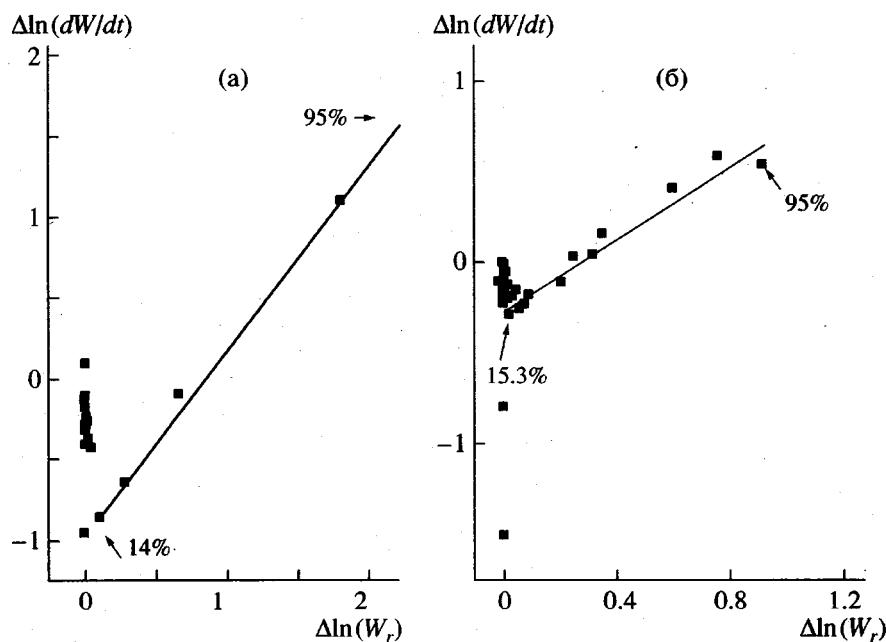


Рис. 6. Кинетика термоокислительной деструкции исходного (а) и модифицированного ПП (б).

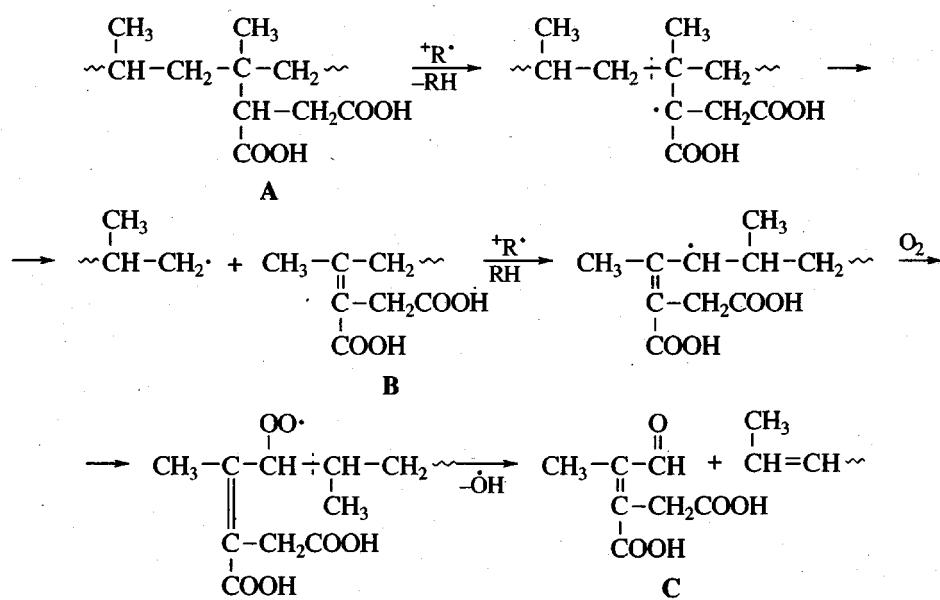
Таблица 3. Характеристики термоокислительной деструкции исходного и модифицированного малеиновой кислотой ПП

Полимер	Температура начала деструкции, °C	Начальная скорость деструкции при 240°C, мг/мин	$E_{1\text{эф}}$ (до 1.5% превращения)	$E_{2\text{эф}}$ (1.5–15% превращения)	Температура максимальной скорости деструкции, °C	Максимальная скорость деструкции, мг/мин	Конечная скорость деструкции при 480°C, мг/мин	$E_{3\text{эф}}$ (70–99.9% превращения), кДж/моль
			кДж/моль					
Исходный	210	0.50	80.2	5.0	430	24.4	4.2	396.1
Модифицированный	200	0.54	87.4	6.3	420	22.1	5.4	302.4

связи (319–353 кДж/моль) [23], что свидетельствует о решающем влиянии термоокисления в процессе деструкции. Значения $E_{\text{эф}}$ реакции разложения модифицированного ПП ниже, чем $E_{\text{эф}}$ исходного, что определяется увеличением концентрации слабых мест для атаки O_2 в цепи привитого полимера [21].

Количественная обработка кривых ТГА в интервале 200–500°C дает характеристики термоокислительной деструкции исходного и модифицированного ПП (табл. 3). Из табл. 3 видно, что модификация ПП приводит к снижению темпера-

туры начала и максимальной скорости деструкции, увеличению начальной и конечной скоростей деструкции и снижению $E_{\text{эф}}$ на конечной стадии. По-видимому, введение полярных групп в углеводородную цепочку ПП существенно активирует соседние звенья основной цепи по отношению к реакциям передачи цепи и окислению, приводящим, с одной стороны, к снижению энергии активации деструкции, а с другой – к потере функциональности. Эти процессы можно представить схемой



Наличие функциональных групп в полимере приводит к дополнительной реакции деструкции основной цепи [24], в результате которой привитая функциональная группа (A) оказывается на конце цепи (B), что способствует ее легкому отщеплению при окислительном процессе (C). Наличие алkenовых групп, алkenовых групп, сопряженных с карбонильными группами, а также карбоксильных

групп в модифицированном ПП подтверждено результатами ИК-спектроскопии [7].

Таким образом, данные ТГА объясняют падение содержания функциональных групп после времени критического деформирования механического воздействия. С накоплением звеньев сомономера система становится лабильней и активней в реакциях передачи цепи, окисления и расщепления цепи.

Большое различие термостабильности исходного и модифицированного ПП свидетельствует о статистическом характере разрушения цепей полимера и, следовательно, об однородном распределении функциональных групп по макромолекулам различной ММ и внутри цепей полимера. Если в системе реагентов химическое взаимодействие протекает между поверхностями частиц, то продукт реакции будет композиционно неоднороден. Композиционная однородность [25] модифицированного полимера указывает на эффективное перемешивание компонентов, что характерно при совместном пластическом деформировании твердых реагентов, как аморфных, так и кристаллических [11, 17–19].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Borsig E.* // *J. Macromol. Borsig. Sci., Pure. Appl. Chem.* 1994. V. 31. № 10. P. 1447.
2. *Gaylord N.G., Mehta R., Mohan D.R., Kumar V.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1992. V. 44. № 11. P. 1941.
3. *Khunova V., Sain M.M., Brunovska Z.* // *Polym. Plast. Technol. Eng.* 1993. V. 32. P. 311.
4. *Bratawidjaja A.S., Gitopadmojo I., Watanabe Y., Hatakeyama T.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1989. V. 37. № 4. P. 1141.
5. *Rengarajan R., Vacic M., Lee S.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1990. V. 39. № 8. P. 1783.
6. *Ениколов Н.С., Сизова М.Д., Бунина Л.О., Зеленецкий С.Н., Волков В.П., Артемьевна Н.Ю.* // *Высокомолек. соед. А.* 1994. Т. 36. № 4. С. 608.
7. *Волков В.П., Бунина Л.О., Сизова М.Д., Зеленецкий С.Н., Артемьевна Н.Ю., Егорова Н.А., Никольская В.П., Оболонкова Е.С., Рыбкина Н.Г., Гильман А.Б., Котова С.Л.* // *Пласт. массы.* 1997. № 3. С. 25.
8. *Ениколов Н.С., Волков В.П., Зеленецкий С.Н., Сизова М.Д., Бунина Л.О.* Пат. 2068421 Россия. 1996.
9. *Майер К.* *Физико-химическая кристаллография.* М.: Металлургия, 1972.
10. *Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* *Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров.* М.: Химия, 1984.
11. *Бутягин П.Ю.* // *Успехи химии.* 1994. Т. 63. № 12. С. 1031.
12. *Вольфсон С.А., Никольский В.Г.* // *Высокомолек. соед. Б.* 1994. Т. 36. № 6. С. 1040.
13. *Акопян Е.Л., Кармилов А.Ю., Никольский В.Г., Хачатрян А.М., Ениколов Н.С.* // *Докл. АН СССР.* 1986. Т. 291. № 1. С. 133.
14. *Gaylord N.G.* Pat. 4506056 USA. 1985.
15. *Macromolecular Reviews / Ed. by Peterlin A., Goodman M.* New York; London; Sydney: Wiley, 1967. V. 1. P. 173.
16. *Айнбinder С.А., Тюнина Э.Л., Цируле К.Н.* *Свойства полимеров в различных напряженных состояниях.* М.: Химия, 1981. С. 52.
17. *Boldyrev V.V.* // *Materials Science Forum.* 1996. V. 225–227. P. 511.
18. *Болдырев В.В., Павлов С.В., Полубояров В.А., Душкин А.В.* // *Неорганич. матер.* 1995. Т. 31. № 9. С. 1128.
19. *Жаров А.А.* // *Успехи химии.* 1984. Т. 53. № 2. С. 236.
20. *Жорин В.А.* // *Высокомолек. соед. А.* 1994. Т. 36. № 4. С. 559.
21. *Грасси Н., Скотт Дж.* *Деструкция и стабилизация полимеров.* М.: Мир, 1988.
22. *Барамбайм Н.К.* *Механохимия высокомолекулярных соединений.* М.: Химия, 1978.
23. *Гурвич Л.В., Каракацев Г.В., Кондратьев В.Н., Лебедев Ю.А., Медведев В.А., Потапов В.К., Ходеев Ю.С.* *Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону.* М.: Наука, 1974. С. 65.
24. *Heinen W., Rosenmoller C.H., Wenzel C.B., M. de Groot H.J., Lugtenburg I., M. van Duin* // *Macromolecules.* 1996. V. 29. № 4. P. 1151.
25. *Энциклопедия полимеров.* М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 3. С. 448.

Solid-State Mechanochemical Modification of Polyolefins

A. N. Zelenetskii, M. D. Sizova, V. P. Volkov, N. Yu. Artem'eva,
N. A. Egorova, and V. P. Nikol'skaya

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

Abstract—Study of the mechanochemical modification of PE and PP with maleic anhydride, maleic acid, and sodium maleate in the melt and in the solid state showed inversion of the reactivity of comonomers in the case of processes performed in the different phase states. Variation of the granulometric composition of PP in the solid state revealed correlation between the degree of comonomer grafting and the amount of plastic deformation of the polymer particles. The initial and modified PP samples were analyzed in a derivatograph. On the basis of the thermoanalytical data, a mechanism of the thermooxidative degradation of the polymer is suggested. The combination of experimental data obtained suggests that the main controlling factor in the solid-state modification of polyolefins is the joint plastic deformation of the system components.