

УДК 541.64:539.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРА ДЕФОРМИРОВАНИЯ И РАЗРУШЕНИЯ ЧАСТИЦ ПОЛИПРОПИЛЕНА ПРИ ЕГО МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ¹

© 2001 г. А. Н. Зеленецкий, Л. О. Бунина, В. П. Волков, Е. С. Оболонкова

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

Поступила в редакцию 20.06.2000 г.

Принята в печать 28.06.2000 г.

Методом электронной микроскопии исследован характер деформирования и разрушения частиц ПП при его механохимической модификации малеиновым ангидридом, малеиновой кислотой, малеинатом натрия в твердом агрегатном состоянии. Показано, что увеличение продолжительности и интенсивности механохимического воздействия на ПП приводит к тому, что процесс деформирования и разрушения, начинающийся с самых мелких частиц, захватывает все более высокий уровень строения материала. При этом изменения морфологии и размера частиц сопровождаются ростом удельной поверхности, особенно на конечной стадии. Процесс прививки сомономера к полимеру происходит при их совместном пластическом деформировании во всех частицах, независимо от размера, причем прививка протекает как на поверхности частиц, так и в объеме.

Новым направлением получения полиолефинов (ПО) с высокими адгезионными свойствами является их модификация полярными мономерами в твердом агрегатном состоянии [1–4]. Поскольку твердый исходный ПП, используемый для модификации, представляет собой порошок (мелкие гранулы), полученный в реакторе синтеза, превращение ПП в привитой сополимер зависит от характера деформирования и разрушения всех частиц этого порошка, что в свою очередь определяется их размером (поверхностью), плотностью и, может быть, формой. Очевидно, что в зависимости от размера частицы изменяется ее вероятность попадания и длительность пребывания в рабочей части устройства для механического воздействия, обеспечивающего сжатие и деформирование.

В экструдерах и смесителях периодического действия – это либо зазор между вращающимся шнеком и цилиндром корпуса, либо зазор между

плотно прилегающими шнеками, либо зазор между силовыми элементами (кулачки, звездочки – для двухшинковых и зазор роторного устройства в одношинковых машинах). Для характеристики порошкообразного ПП определяют форму, размер, гранулометрический состав, морфологию и плотность частиц [5–9]. Плотность частицы и ее многокомпонентность являются главными факторами, определяющими возможность одновременного деформирования всех элементов, составляющих частицу. Изменение морфологических характеристик ПП при твердофазной модификации может происходить из-за релаксации энергии механического поля по разным каналам [10]: превращение ее в тепло, зарождение трещин, образование новой поверхности, диспергирование и пластическая деформация материала. В местах формирования релаксирующего поля напряжений в материале за счет механического воздействия в основном происходят механохимические процессы, в частности пластическое деформирование и прививка мономера к полимеру [10]. Ранее [1] нами найдена корреляция между степенью прививки сомономера и степенью деформирования частиц ПП при механохимической модификации в

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-33099).

E-mail: volkov@ispn.ru (Волков Владимир Петрович).

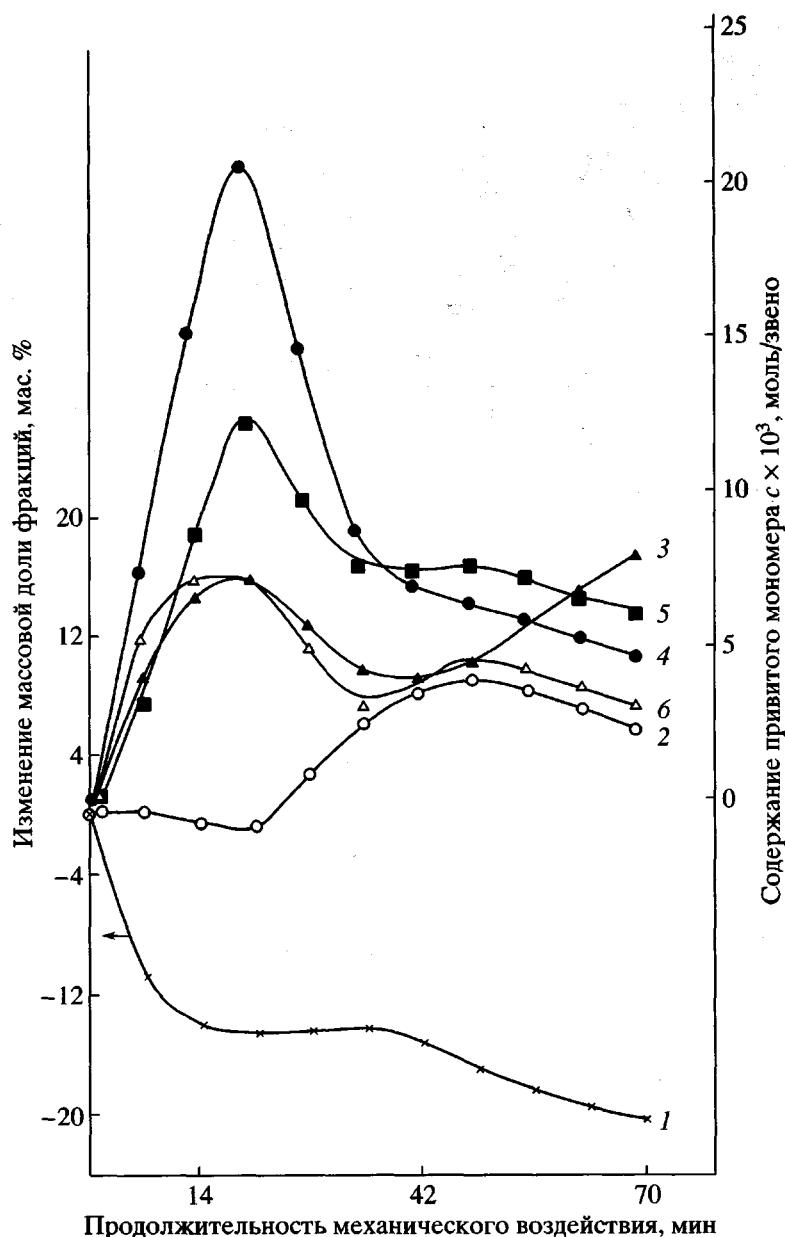


Рис. 1. Зависимость гранулометрического состава (1-3) и степени прививки сомономера (4-6) от продолжительности механического воздействия для разных фракций модифицированного ПП: 1, 5 – фракция 0.2-0.4 мм; 2, 4 – фракция <0.2 мм; 3, 6 – фракция 0.4-1 мм.

твердом состоянии. На рис. 1 представлена динамика изменения гранулометрического состава ПП и степени прививки при модификации ПП. Массовая доля фракций частиц выше среднего размера, определенная ситовым анализом, в зависимости от времени обработки меняется экстремально. Вначале, до точки максимума, доминируют процессы пластической деформации частиц, затем более значимым становится процесс разрушения частиц. Доля крупной фракции падает, а малой – растет. Максимум изменения размера частиц от продолжительности обработки совпал с

максимумом степени прививки сомономера для всех фракций. Данные показывают, что пластическое деформирование частиц материала дает наибольший по сравнению с формированием новой поверхности вклад в процесс прививки сомономера.

В развитие этих исследований мы провели микроскопическое изучение характера деформирования и разрушения частиц ПП и сопоставили характер деформирования и разрушения частиц с процессом прививки сомономера при твердофаз-

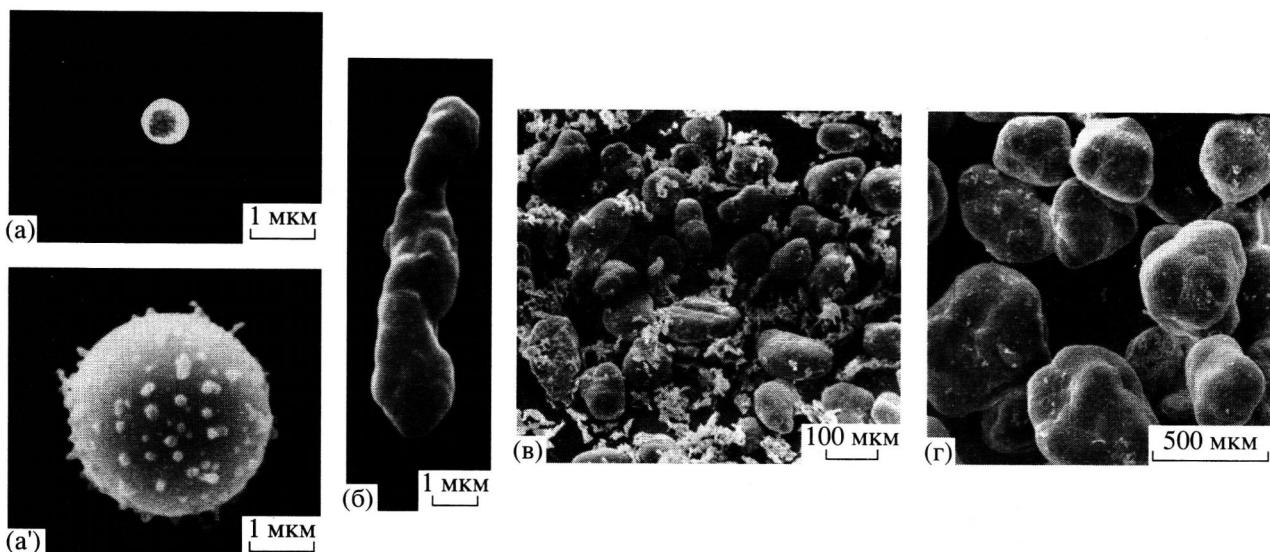


Рис. 2. Структурные уровни строения ПП: а – первый, а', б – второй, в – третий, г – четвертый уровень.

ной модификации при различных продолжительности и интенсивности механического воздействия на материал.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методики исследования

Морфологию исходного ПП и модифицированных образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе JSM-5300LV фирмы "Jeol" (Япония). На поверхность образцов напыляли золото на установке JFC-1100 E. Просмотр проводили при увеличениях от 50 до 15000. Для оценки фактора формы и размеров частиц применяли статистический метод по программе GALLERY для анализа оптических изображений. Были получены микрофотографии частиц и проведено их редактирование [3], позволившее значительно повысить точность анализа. Для исследования внутреннего строения частицы (размером 1000 мкм) раскалывали в среде жидкого азота.

Для определения удельной поверхности материалов использовали метод низкотемпературной адсорбции аргона из аргоно-гелиевой смеси на приборе ГХ-1 при концентрации аргона в гелиевой смеси 20%.

Модификацию ПП проводили на двухшнековом экструдере "Берсторфф" по методике [2].

Образцы для исследования

В работе исследовали изотактический промышленный ПП в виде порошка марки 04 с индексом расплава 1 г/10 мин, и степенью изотактично-

сти 94.5%. Порошкообразный ПП был синтезирован на Московском нефтеперерабатывающем заводе в среде сжиженного пропилена при температуре 70°C, давлении 34 атм и продолжительности 1.5 ч [4, 5]. В качестве катализатора использовали микросферический $TiCl_3$, сокатализатор – $Al(Et)_2Cl$.

Исследовали также исходный ПП, обработанный в экструдере "Берсторфф" при интенсивности воздействия $I = 26$ Дж/г с и при продолжительности $t = 7$ мин.

В качестве модификаторов ПП использовали порошкообразные вещества квалификации ч.д.а.: малеиновый ангидрид (МА), малеиновую кислоту (МК), натриевую соль малеиновой кислоты. Содержание мономера в исходной смеси изменяли от 5 до 20%. Содержание инициатора составляло 1%. Модификацию проводили в экструдере "Берсторфф" при продолжительности 7–70 мин и интенсивности воздействия $I = 13$ и 26 Дж/г с [2].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве базы для инструментального анализа мы разбили частицы по размеру на четыре структурных уровня: 1) частицы со средним размером 0.1–1 мкм (рис. 2а); 2) частицы, представляющие собой сферы (рис. 2а'), и их агломераты сложной формы (рис. 2б); те и другие размером 1–10 мкм; 3) овальные и дендритоподобные частицы размером 10–100 мкм (рис. 2в); 4) овальные частицы (фактор формы 0.92) размером 100–1000 мкм (рис. 2г). Средний размер частиц ПП – 420 мкм.

Таблица 1. Морфология частиц ПП

Показатель	Уровни частиц по размерам и виду				Частицы четвертого уровня	
	1	2	3	4	поверхность	внутреннее строение
Вид объекта	Глобулы	Сфера и сложные частицы	Сфера и дендриты	Сфера, их доля 95% от всех частиц	Четкий рельеф, трещины на границе сфер уровня 3	Две части: плотная наружная из частиц уровней 1 и 2 и сфер уровня 3; рыхлая внутренняя из частиц уровней 1 и 2 и дендритов уровня 3
Размер объекта, мкм	0.1–1.0	1.0–10	10–100	100–1000	Ширина трещин ~10 мкм	Плотная часть составляет ~20% от радиуса частицы (т.е. 20–100 мкм)

Доля частиц четвертого уровня составляет 95% от общего числа (табл. 1).

Анализ исходного ПП показал, что поверхность наиболее крупных частиц дефектна (рис. 2г). На рис. 3 такой дефект в виде впадины представлен при большем увеличении. Размеры дефектов достигают 30 мкм. При деформировании дефекты поверхности расширяются, давая возможность мономеру проникать внутрь частицы.

Внутренняя структура частиц исходного ПП неоднородна и состоит из плотной наружной оболочки и рыхлой внутренней, содержащей агломераты более мелких частиц (рис. 4).

Видно, что частицы уровня 1–3 являются составляющими частями наиболее крупных частиц (рис. 4). Наименее мелкие частицы входят в состав как плотной наружной, так и рыхлой внутренней части частицы. Дендритоподобные частицы третьего уровня, наблюдаемые в поле частиц (рис. 2в), подобны внутренней рыхлой части частицы высшего уровня (рис. 4в). Плотные овальные частицы третьего уровня (рис. 2в) подобны частицам, составляющим наружную плотную часть частиц четвертого уровня (рис. 4а, 4б). Толщина плотной части ~100 мкм и совпадает с размером овальных частиц третьего уровня (рис. 2в).

Поверхность частиц четвертого уровня и морфология их плотного слоя идентичны (рис. 4б). Рельеф поверхности частиц четко выражен.

В результате длительной механохимической модификации все частицы пластиически деформируются и разрушаются, изменяется поверхность и внутренняя морфология частиц. Удельная поверхность частиц увеличивается в 5.5 раза по сравнению с удельной поверхностью частиц исходного ПП. Рассмотрим динамику морфологических изменений частиц при модификации.

Смесь порошков ПП с одним из модификаторов МА, МК, натриевой солью МК (95 : 5 по массе) обрабатывали в течение 7 мин с интенсивностью обработки 13 Дж/г с. При такой обработке заметно изменяются и деформируются частицы уровней 1–3 (рис. 5). Они вытягиваются, образуя ленты, расплющиваются. Подобными частицами покрыта поверхность частиц четвертого уровня, размер и форма которых не претерпели видимых изменений. Нет видимых изменений во внутреннем и внешнем строении наиболее крупных частиц. Сохраняется морфология плотной наружной и рыхлой внутренней частей. Удельная поверхность модифицированных материалов при этом изменяется незначительно (табл. 2, смеси 5–10).

При увеличении продолжительности и интенсивности обработки до величин, обеспечивающих максимальную прививку сомономера (продолжительность 21 мин, энергонапряженность 26 Дж/г с), деформируются все частицы порошка ПП. Про-

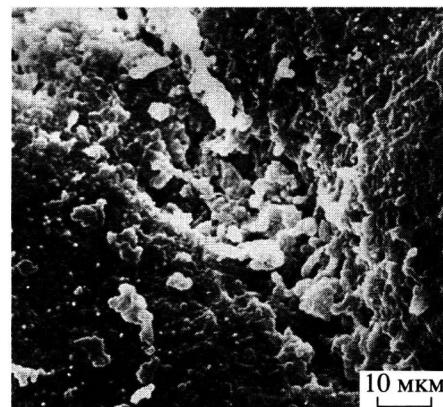


Рис. 3. Трещина на поверхности частиц четвертого уровня размером 30 мкм.

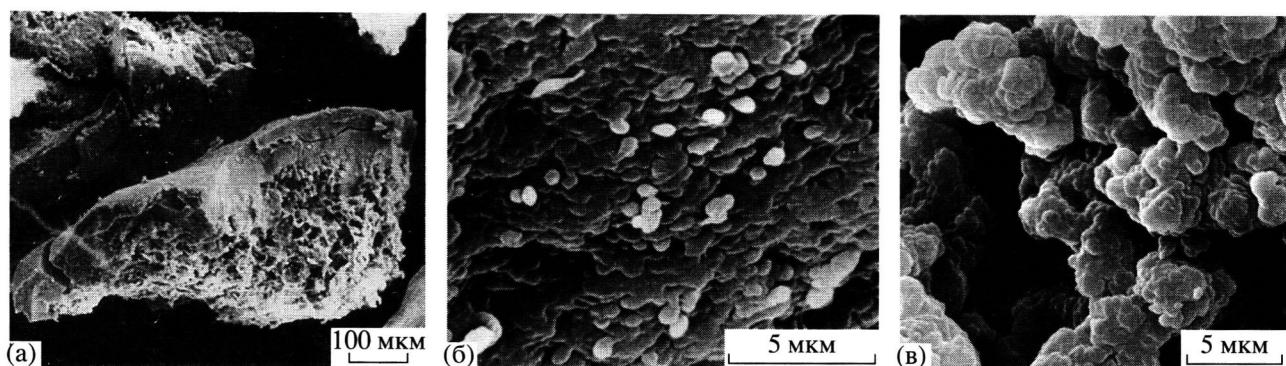


Рис. 4. Внутреннее строение частиц четвертого уровня строения: а – частица, б – поверхность частицы, в – внутренняя рыхлая часть.

цессы деформирования и разрушения частиц уровней 1–3 тождественны наблюдавшимся на начальной стадии модификации. Кроме того, деформируется наружная плотная часть частиц чет-

вертого уровня (рис. 6). В некоторых образцах четко прослеживается последовательность стадий деформирования и разрушения наружного плотного слоя частиц. Такой пример представлен на рис. 7.

Таблица 2. Влияние режима получения материала на средний размер частиц, на его удельную поверхность до и после экстракции непрореагированного мономера

Смесь, №	Состав	Воздействие		Средний размер частиц, мкм	Удельная поверхность, м ² /г
		время <i>t</i> , мин	интенсивность <i>I</i> , Дж/г с		
1	ПП	0	0	395	0.18
2		7	13	490	0.19
3		21	26	–	0.2
4		70	26	–	0.27
5*	ПП (94%) + МА (5%)	7	13	540	0.21
6		7	13	405	0.24
7*	ПП (94%) + МК (5%)	7	13	490	0.26
8		7	13	370	0.21
9*	ПП (94%) + натриевая соль МК (5%)	7	13	475	0.23
10		7	13	375	0.20
11*	ПП (80%) + МК (20%)	21	13	–	0.36
12		21	13	415	0.18
13*		70	13	–	0.64
14		70	13	–	0.67
15*		70	26	–	0.7
16		70	26	–	1.0

* Неэкстрагированные материалы; в смесях 5–10 добавлен 1% модификатора.

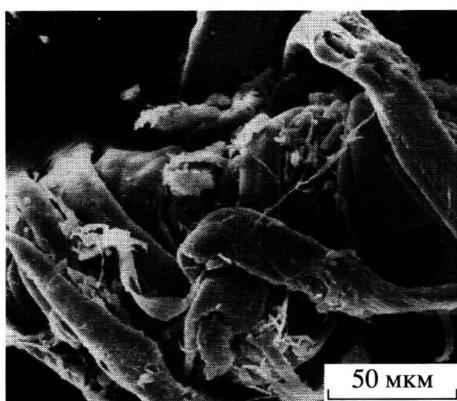


Рис. 5. Частицы уровней строения 1–3 после начальной стадии модификации. Время 7 мин, $I = 13 \text{ Дж/г с.}$

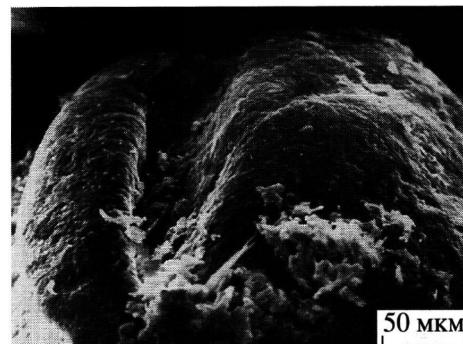


Рис. 6. Деформирование наружной плотной части частиц четвертого уровня строения. Время 21 мин, $I = 26 \text{ Дж/г с.}$

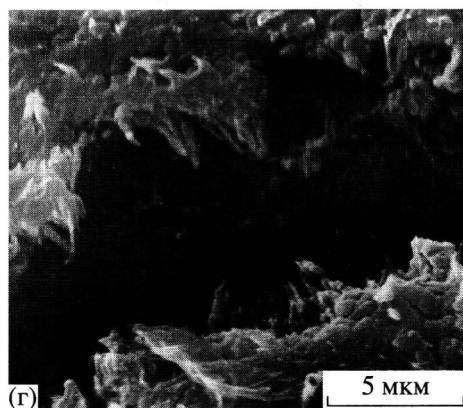
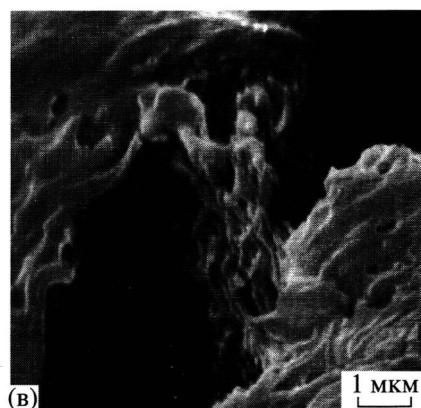
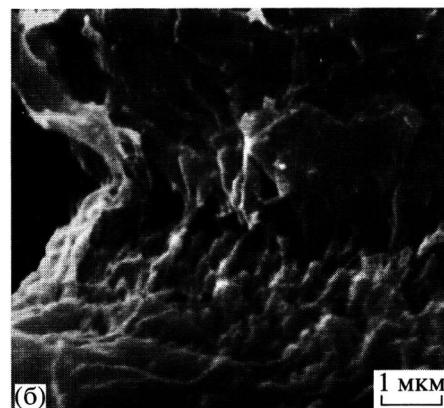
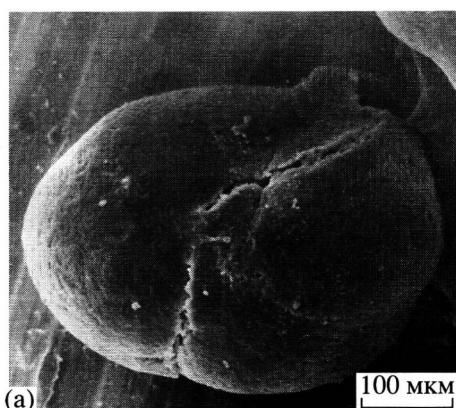


Рис. 7. Деформирование и разрушение наружной части частиц четвертого уровня строения. Время 21 мин, $I = 26 \text{ Дж/г с.}$ а – частица с трещиной, б–г – разные места в трещине частицы на рис. 7а.

Удалось зафиксировать последовательные стадии деформирования и растрескивания материала, например, накопление необратимой деформации, образование шеек, разрыв материала в шейке (рис. 7б–7г соответственно). В месте разрыва шеек появляются поры размером до 50 мкм (рис. 7г).

Пластическому деформированию подвергается не только наружная плотная часть частицы, но и рыхлая внутренняя (рис. 8). Наблюдаемые сферические элементы частицы превращаются в раскатанные ажурные пластинки разнообразной формы.

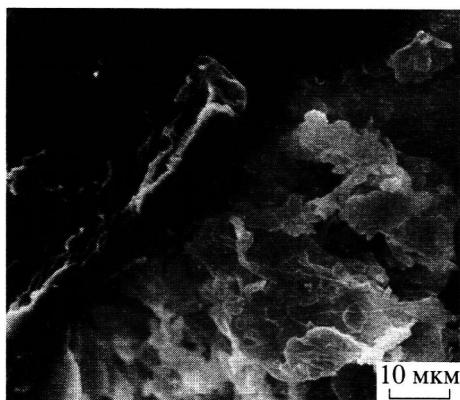


Рис. 8. Деформирование внутренней части частиц четвертого уровня строения.

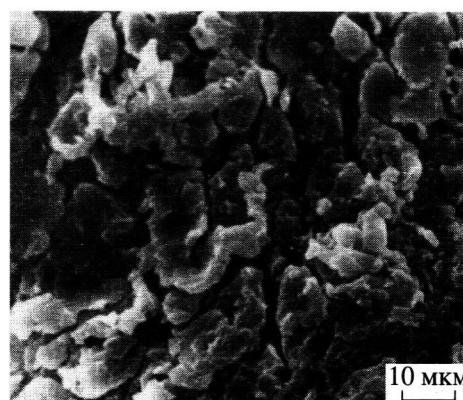


Рис. 9. Сглаживание и растрескивание поверхности частиц четвертого уровня строения. Время 21 мин, $I = 26$ Дж/г с.

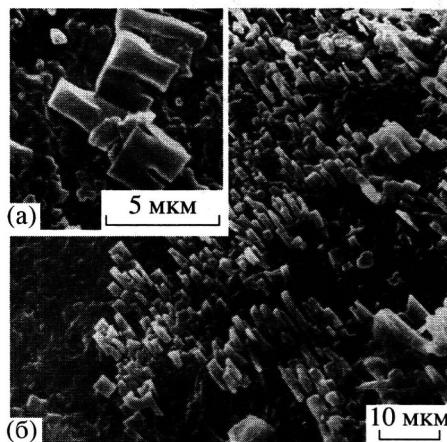


Рис. 10. Мономеры после модификации. а – малеиновый ангидрид, б – малеиновая кислота. Размер частиц мономера 0.5–4 мкм.

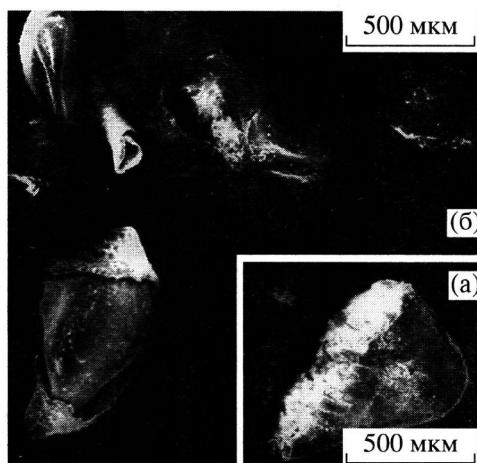


Рис. 11. Частицы модифицированного (а) и чистого ПП (б) после конечной стадии модификации $I = 26$ Дж/г с.

Поверхность деформированных частиц размером меньше 300 мкм сглаживается, деформируется и растрескивается (рис. 9). Ширина поверхностных трещин может достигать 30 мкм (рис. 7а, 7г). Кристаллический сомономер в процессе совместного пластического деформирования с полимером изменяется до микронного размера (рис. 10), что способствует эффективности деформационного смешения компонентов. Процесс деформирования и разрушения дифференцируется даже в частицах одного уровня. Так, во фракции четвертого уровня при продолжительности воздействия 21 мин большая доля разрушений наблюдается у более мелких частиц (до 300 мкм), а в более крупной фракции (400–630 мкм) разрушенных частиц

намного меньше. При этом количество привитых групп COOH в этих фракциях различается в 3 раза. Во фракции частиц размером 200–315 мкм количество привитых групп 1.8 моль/1000 атомов С, а во фракции частиц 400–630 мкм – 0.6 моль/1000 атомов С.

При дальнейшем увеличении продолжительности и интенсивности воздействия значительно му деформированию и разрушению подвергаются самые крупные (до 1000 мкм) частицы четвертого уровня. Они сплющиваются, деформируются, разрушаются на части (рис. 11). При этом значительно увеличиваются количество привитых групп (табл. 3, смесь 3) и удельная поверхность частиц (табл. 2, смесь 16). При той же продолжительнос-

ти эксперимента, но меньшей интенсивности обработки деформирование и разрушение в крупных частицах четвертого уровня менее значительно, меньше количество привитых групп (табл. 3, смесь 2) и меньше удельная поверхность (табл. 2, смесь 14).

Таким образом, существен не только объем проделанной механической работы, но важна и интенсивность воздействия, которые препятствуют релаксации напряжения структуры. При деформировании смеси ПП с 20% МК увеличение продолжительности механического воздействия приводит к росту удельной поверхности почти в 4 раза (табл. 2, смесь 14), а повышение интенсивности воздействия в 2 раза при том же времени – к росту удельной поверхности в 5.5 раза (табл. 2, смесь 16). Полученные данные показывают, что при деформировании больших частиц их рыхлая внутренняя структура способствует деформированию всех элементов структуры без заметного изменения средних размеров частиц и удельной поверхности материала. Лишь после накопления вынужденной пластической деформации и разрушения частиц происходит резкое изменение как внутреннего объема, так и поверхности. Важным фактом является то, что после экстракции мономера удельная поверхность частиц увеличивается в 1.5 раза (табл. 2, смеси 15, 16) по сравнению с неэкстрагированным образцом. При экстрагировании непрореагированного мономера скорее всего происходит травление по дефектам (например, местам прививки, активным поверхностям анионного и катионного типа) и образуются так называемые лунки травления.

Итак, электронно-микроскопическое исследование показало следующее. Увеличение продолжительности и интенсивности механического воздействия на ПП приводит к тому, что процесс деформирования и разрушения, начинавшийся с самых мелких частиц, захватывает все более высокие уровни строения материала. При этом развиваются все стадии деформирования и разрушения частиц, характерные для процесса механической обработки полимера ниже температуры плавления. Изменения морфологии и размера частиц ПП при увеличении продолжительности и интенсивности воздействия на них сопровождаются ростом удельной поверхности материала.

Таблица 3. Влияние режима получения смеси ПП (80%) + МК (20%) на количество привитых групп СООН

Опыт, №	Продолжительность <i>t</i> , мин	Интенсивность <i>I</i> , Дж/г с	Количество привитых групп СООН, моль/1000 атомов С
1	21	13	0.7
2	70	13	0.9
3	70	26	1.2

Примечание. Приведены данные для всей фракции материала (0.1–1000 мкм).

Процесс прививки сомономера к полимеру происходит при их совместном пластическом деформировании во всех частицах, независимо от размера, причем прививка происходит как на поверхности частиц, так и в объеме.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ениколов Н.С., Сизова М.Д., Бунина Л.О., Зеленецкий С.Н., Волков В.П., Артемьева Н.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 608.
2. Зеленецкий А.Н., Сизова М.Д., Волков В.П., Артемьева Н.Ю., Егорова Н.А., Никольская В.П. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 5. С. 798.
3. Волков В.П., Бунина Л.О., Сизова М.Д., Зеленецкий С.Н., Артемьева 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.
4. Khunova V., Zamorsky Z. // Polymeric Materials Encyclopedia. London: CRC Press, 1996. V. 6. P. 3983.
5. Мкртчян С.А., Уваров Б.А., Цветкова В.И., Товмасян Ю.М., Чистяков С.О., Рагинский Г.Ф., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2108.
6. Аладышев А.М., Гаевилов Ю.А., Товмасян Ю.М. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 9. С. 672.
7. Букатов Г.Д., Зайковский В.И., Захаров В.А., Крюкова Г.Н., Фенелонов В.Б., Заграфская Р.В. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 3. С. 542.
8. Бунина Л.О., Волков В.П., Оболонкова Е.С. // Пласт. массы. 1999. № 7. С. 13.
9. Зеленецкий А.Н., Бунина Л.О., Оболонкова Е.С., Волков В.П. // Пласт. массы. 1999. № 7. С. 19.
10. Болдырев В.В. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1988. Т. 33. № 4. С. 374.

Character of Deformation and Disintegration of Solid Polypropylene Particles During Their Mechanochemical Modification

A. N. Zelenetskii, L. O. Bunina, V. P. Volkov, and E. S. Obolonkova

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

Abstract—The effect of a mechanochemical modification of PP with maleic anhydride, maleic acid, and sodium maleate on the character of the deformation and disintegration of PP particles was studied by scanning electron microscopy. It was shown that the deformation and disintegration processes start from fine PP particles to spread to bigger ones as the duration and intensity of mechanochemical modification of PP increase. In this case, changes in the morphology and structure of PP particles are accompanied by an increase in the specific surface area, especially, at the final stage. Grafting a comonomer onto the polymer occurs via their joint deformation in all the particles present both at their surface and in the bulk.