

УДК 541.64:532.77

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СВОЙСТВ И СПЕЦИФИКИ ПОВЕДЕНИЯ РАСТВОРОВ ПОЛИОЛЕФИНОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРУЗИИ¹

© 2001 г. А. Н. Зеленецкий*, В. П. Волков*, М. Д. Сизова*,
И. Л. Дубникова**, Н. А. Егорова*

*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколова Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

**Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 22.06.2000 г.
Принята в печать 16.01.2001 г.

Методом ГПХ исследованы изменения молекулярных характеристик полиолефинов, модифицированных в условиях твердофазной экструзии. Показано, что ММ модифицированного полярными со- мономерами ПП возрастает в несколько раз. Однако ММ полиэтилена в тех же условиях механохимической модификации уменьшается. Это может быть связано либо с различием механизмов реакций модификации ПП и ПЭ в твердом состоянии, либо с образованием ассоциатов макромолекул в растворах модифицированных полиолефинов, что подтверждено результатами изучения их реологических свойств.

При исследовании химических процессов, протекающих при совместном деформировании твердых тел, экспериментаторы имеют дело с так называемыми твердотельными процессами. Такие режимы проведения реакций имеют специфические особенности по сравнению с жидкофазными. Общими отличиями твердотельных процессов от жидкофазных являются реализуемая в твердых телах пластическая деформация, величину которой можно варьировать от единиц до сотен процентов в зависимости от типа оборудования (экструдеры, мельницы, наковальня Бриджмена), а также реализация различных активных состояний с высокой энергией, дефектов структуры разной природы (катионные, анионные, ион-радикальные и т.д.) [1].

Согласно литературным данным, в ходе модификации полиолефины (ПО) сильно деструктируют. Так, при обработке в расплаве уменьшение ММ бывает весьма значительным [2]. По данным

работы [3] характеристическая вязкость ПП при модификации малеиновым ангидридом в экструдере при 180°C уменьшается с 1.8 до 0.5–0.8 дL/g. В процессе пластического деформирования в твердой фазе полимерные материалы существенно изменяют свои свойства [4]. По данным авторов [5], при проведении модификации ПП в реакторе при 60–100°C и мягком перемешивании в течение длительного времени ММ падает в 2–3 раза. При обработке на наковальнях Бриджмена [6] M_w в зависимости от угла сдвига и условий обработки уменьшается более чем в 2 раза.

Представлялось интересным проанализировать отличия в молекулярных свойствах полиолефинов, модифицированных полярными мономерами методом твердофазной экструзии (твердотельно), от модифицированных в жидкофазном состоянии (расплав).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали изотактический ПП в виде порошка с $T_{пл} = 162^{\circ}\text{C}$, степенью изотактичности 94.5%, а также ПЭНП с $T_{пл} = 108^{\circ}\text{C}$, моли-

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

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

Таблица 1. Данные ГПХ модифицированного и исходного ПП в *o*-дихлорбензоле (140°C, $c = 0.05$ мас. %)

Опыт, №	Модифицирующий мономер	V^* , мас. %	Время проведения реакции, мин	Энергонапряженность, Дж/г с	Исследуемая фракция, мм	Содержание привитого мономера $c \times 10^3$, моль/звено	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	$\frac{M_w}{M_n}$
1	—	—	—	—	0.2–0.3	—	62.1	4.1	15
2	—	—	70	26	0.2–0.3	—	30.6	6.4	5
3	—	—	—	—	0.6–1.0	—	74.2	9.0	9
4**	Малеиновая кислота	20	7	26	0.2–0.3	2.4	150.7	11.6	13
5**	То же	20	21	26	0.2–0.3	7.2	165.0	8.3	20
6**	»	20	70	26	0.2–0.3	4.8	238.8	21.6	11
7**	»	5	7	26	0.2–0.3	2.7	147.7	11.7	13
8**	Натриевая соль малеиновой кислоты	5	7	26	0.1–0.3	11.2	128.8	8.8	15
9**	Малеиновая кислота	20	21	26	0.6–1.0	1.8	251.7	19.0	13
10	То же	20	70	13	0.2–0.3	3.5	205.2	15.1	14

* V – содержание мономера в смеси.

** 1 мас. % ДАК в смеси.

фицированные малеиновой кислотой и мононатриевой солью малеиновой кислоты согласно методике, описанной в работе [7]. Исследования ММР проводили методом ГПХ на хроматографе фирмы "Waters" в *o*-дихлорбензоле при 140°C и концентрации растворов 0.05 мас. %.

Приведенную вязкость исходных и модифицированных образцов определяли по стандартной методике на капиллярном вискозиметре Уббело-де [8] в декалине и в декалине с добавками октилового или изоамилового спирта при 135°C. Разбавление раствора осуществляли непосредственно в вискозиметре. На основании значений характеристической вязкости по уравнению Марка–Куна–Хаувинка ($[\eta] = 1 \times 10^{-4} M^{0.8}$) рассчитывали значения ММ.

Процесс растворения исходного и модифицированного ПП в декалине исследовали по точкам помутнения и осветления по следующей методике. Колбы со смесями ПО и модифицированного ПО с декалином разного состава (1–15 мас. %) нагревали со скоростью ~5 град/мин, периодически взбалтывая содержимое колб до образования гомогенных

прозрачных растворов. Температуры растворения смесей фиксировали визуально по контрольному термометру. Выдержав растворы несколько минут, начинали их охлаждать со скоростью 3–5 град/мин. Осаждение полимеров наблюдали визуально по помутнению растворов. Затем проводили повторное нагревание и охлаждение растворов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Молекулярно-массовые характеристики, полученные методом ГПХ для исходного и модифицированного ПП, представлены в табл. 1 и рис. 1 (номера кривых соответствуют номерам опытов по табл. 1).

Исходный ПП характеризуется бимодальным ММР, и на кривой ГПХ наблюдается плечо в области низких ММ (рис. 1а, кривая 1). Значение $M_w = 62.1 \times 10^3$, ширина ММР составляет 15. При обработке ПП на экструдере в отсутствие модификатора (табл. 1, опыт 2) характер кривой изменяется: низкомолекулярное плечо исчезает, значение M_w понижается и составляет 30.6×10^3 , ММР сужается до 5. В присутствии модифи-

тора M_w полимера значительно возрастает и составляет 238.8×10^3 , характер ММР меняется незначительно.

На рис. 1а показано изменение ММ при модификации ПП. При увеличении времени воздействия от 7 до 70 мин существенно повышается M_w модифицированных образцов (более чем в 4 раза) и изменяется характер кривых ММР. На кривых ММР полипропилена, модифицированного в течение 7 и 21 мин, появляется плечо в области высоких ММ. В модифицированных образцах суммарный продукт реакции представляет собой смесь двух продуктов – низкомолекулярного (исходный ПП) и нового высокомолекулярного.

С увеличением времени воздействия в суммарном продукте доля высокомолекулярного полимера возрастает, и при продолжительности опыта 70 мин высокомолекулярный полимер становится основным продуктом.

На рис. 1б сопоставлены кривые ММР образцов, модифицированных различными мономерами (кривая 7 – малеиновая кислота, кривая 8 – натриевая соль малеиновой кислоты). M_w в случае модификации натриевой солью малеиновой кислоты несколько ниже, и существенно различается характер распределения. Начальная концентрация мономеров незначительно влияет на изменения ММ (рис. 1б, кривые 4, 7).

На рис. 1в представлены кривые ММР образцов, модифицированных в одинаковых условиях, но отличающихся размером частиц ПП (кривые 5, 9). Образцы фракционировали после проведения модификации. Чем больше размер частиц полимера (кривая 9), тем больше повышается при модификации ММ (увеличение доли высокомолекулярного продукта).

На рис. 1г представлены кривые ММР образцов, модифицированных при различной энергонапряженности процесса (кривые 6, 10). Как видно, увеличение энергонапряженности в 2 раза приводит к незначительному росту M_w , ширина ММР сужается. При времени 70 мин продукт почти унимодален. Кроме этого, опыт 6 отличается от опыта 10 наличием в исходной смеси инициатора ДАК. Как следует из табл. 1, присутствие инициатора не приводит к деструкции модифицированного ПП.

Результаты исследований модифицированного ПЭ методом ГПХ представлены в табл. 2. Видно, что ММ модифицированного ПЭ уменьшается во всех опытах. Опыты 2–4 (табл. 2) отличаются продолжительностью обработки. Чем больше время проведения реакции, тем сильнее падение ММ.

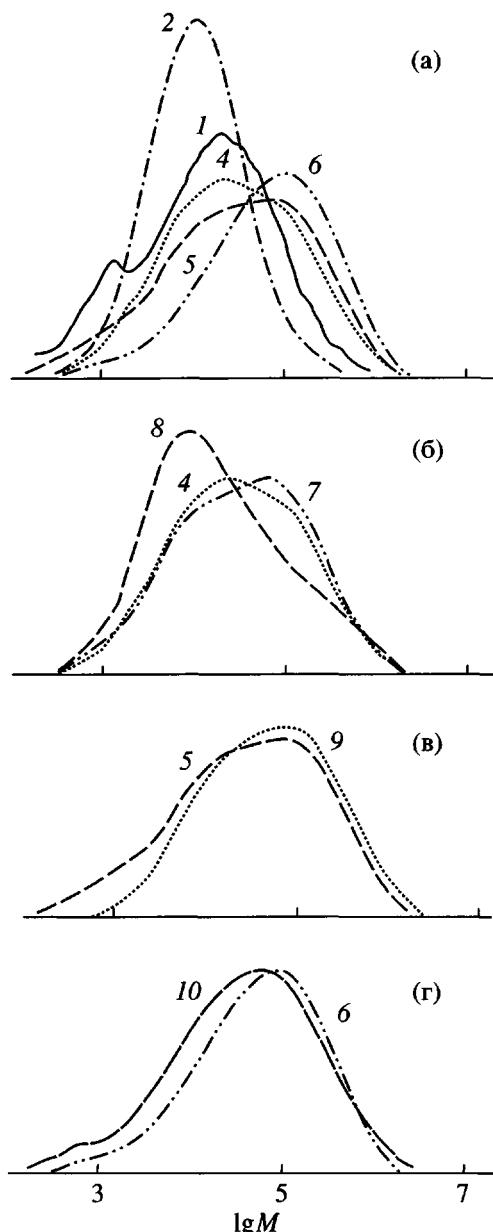


Рис. 1. Кривые ГПХ исходного и модифицированного ПП. Номера кривых соответствуют номерам опытов в табл. 1.

Начальная концентрация ДАК влияет на падение ММ (табл. 2, опыты 3, 5). В опыте 3 при вдвое большем исходном содержании инициатора падение ММ значительно, чем в опыте 5. Разный тип мономера в одинаковых условиях модификации незначительно влияет на падение ММ (табл. 2, опыты 6, 7).

Таким образом, при твердофазной модификации ПО различными сомономерами в экструдере молекулярная масса ПП увеличивается, молекулярная масса ПЭ уменьшается. Кроме этого, дест-

Таблица 2. Данные ГПХ модифицированного и исходного ПЭ в *o*-дихлорбензole (140°C, $c = 0.05$ мас. %)

Опыт, №	Модифицирующий мономер	V , мас. %	ДАК, мас. %	Содержание привитого мономера $c \times 10^3$, моль/звено	Время проведения реакции, мин	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	$\frac{M_w}{M_n}$
1	—	—	—	—	—	220.2	12.6	18
2	Натриевая соль малеиновой кислоты	10	6	3.3	14	197.1	12.2	16
3	То же	10	6	3.8	28	137.4	11.8	12
4	»	10	6	4.7	56	99.87	15.4	7
5	»	10	3	4.5	42	164.5	18.1	9
6	Малеиновая кислота	20	—	2.2	35	124.0	23.7	5
7	Динатриевая соль малеиновой кислоты	10	—	2.0	35	111.8	17.0	7

Таблица 3. Значения характеристической вязкости модифицированного и исходного ПП

Образец	Доля растворителя, мас. %			[η], дL/g	$M \times 10^{-3}$
	декалин, об. %	изоамиловый спирт, об. %	октанол		
ПП (исходный)	100	—	—	0.63–0.68	61.7
	90	—	—	0.52	
	90	10	10	0.48	
ПП-малеиновая кислота (табл. 1, опыт 4)	100	—	—	1.20	125.6
ПП-малеиновая кислота (табл. 1, опыт 6)	100	—	—	1.71	195.5
	99	1	—	1.62	
	97	3	—	1.90	
	95	5	—	1.61	
	95	—	5	1.63	
	90	10	—	0.87	
	90	—	10	0.77	
	90	—	10	0.55	

рукция ПЭ, но не ПП, чувствительна к количеству инициатора в исходной смеси. Таким образом, процессы модификации ПП и ПЭ различные, и это различие может проявиться при исследовании иономерных свойств растворов модифицированных ПО. Чтобы оценить иономерные свойства

системы и возможность образования ассоциатов, было исследовано изменение характеристической вязкости модифицированных образцов при добавках спирта, а также изменение растворимости модифицированных образцов по сравнению с исходными.

Проведено определение характеристических вязкостей ПП и модифицированного ПП. В пределах ошибки опыта графики зависимостей удельной вязкости от концентрации – прямые линии, наклон которых одинаков. Полученные результаты представлены в табл. 3. Как видно, ММ, рассчитанные по уравнению Марка–Куна–Хаувинка, близки к M_w , найденным по методу ГПХ. Характеристическая вязкость модифицированного ПП сильно уменьшается с добавлением спирта. Так, если характеристическая вязкость образца в декалине (табл. 1, опыт 6) составляет 1.71 дL/g, при добавлении 10 об. % амилового спирта она снижается до 0.87 дL/g. Это уменьшение можно объяснить тем, что добавки спирта разрушают межмолекулярные ассоциаты.

Далее исследовали растворение исходных и модифицированных ПЭ и ПП. Предполагали, что разница в растворимости связана с изменением ассоциативных свойств системы при модификации. Для разрушения межмолекулярных ассоциатов использовали добавки октилового спирта. На основании полученных данных строили фазовые диаграммы для всех образцов, откладывая по оси ординат температуры фазового расслоения, а по оси абсцисс – концентрацию раствора. Данные представлены на рис. 2 и 3.

На рис. 2 приведены зависимости температуры фазового расслоения растворов ПЭ и ПЭ, модифицированного мононатриевой солью малеиновой кислоты, в декалине от концентрации раствора. Видно, что у модифицированного ПЭ (кривые 2, 4) температуры осветления и помутнения растворов выше по сравнению с исходным (кривые 1, 3), т.е. наблюдается более низкая растворимость модифицированного ПЭ по сравнению с исходным ПЭ. Это может быть связано с меньшим средством модифицированного ПЭ к растворителю или с возможностью ассоциирования. С добавлением спирта растворимость модифицированных образцов несколько улучшается (кривые 5, 6), что свидетельствует о разрушении ассоциатов.

Кривые растворимости ПП в декалине (рис. 3) имеют форму кривых с ВКТР (кривые 1, 3). При добавлении октанола растворимость ухудшается (кривые 2, 4).

Кривые растворимости ПП, модифицированного мононатриевой солью малеиновой кислоты, в смеси декалин–октанол (растворение 7, осаждение 8) лежат ниже соответствующих кривых для декалина (5, 6). Иными словами, добавка косольвента (спирта) улучшает растворимость модифи-

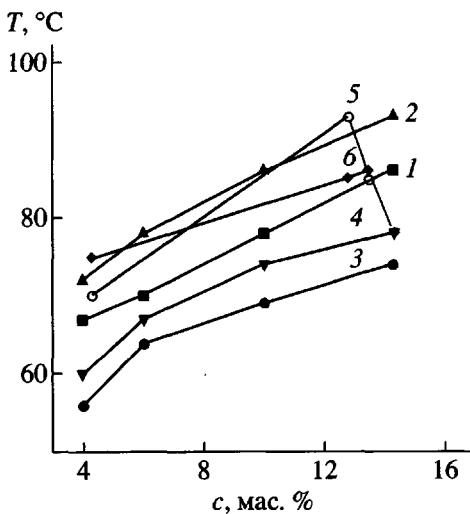


Рис. 2. Зависимости температуры фазового расслоения ПЭ (1, 3, 5) и модифицированного ПЭ (2, 4, 6) в декалине (1–4) и в смеси декалин–октанол (5, 6). 1, 2, 5, 6 – растворение; 3, 4 – осаждение.

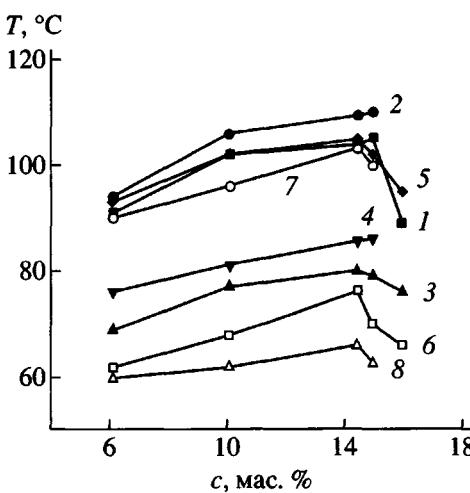


Рис. 3. Зависимости температуры фазового расслоения ПП (1–4) и модифицированного ПП (5–8) в декалине (1, 3, 5, 6) и в смеси декалин–октанол (2, 4, 7, 8). 1, 2, 5, 7 – растворение, 3, 4, 6, 8 – осаждение.

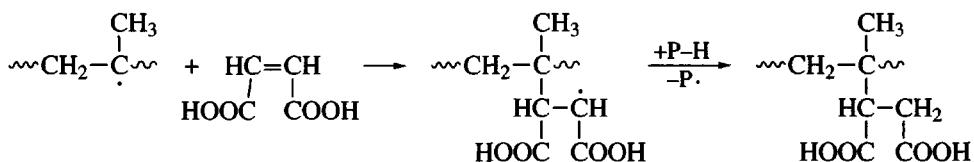
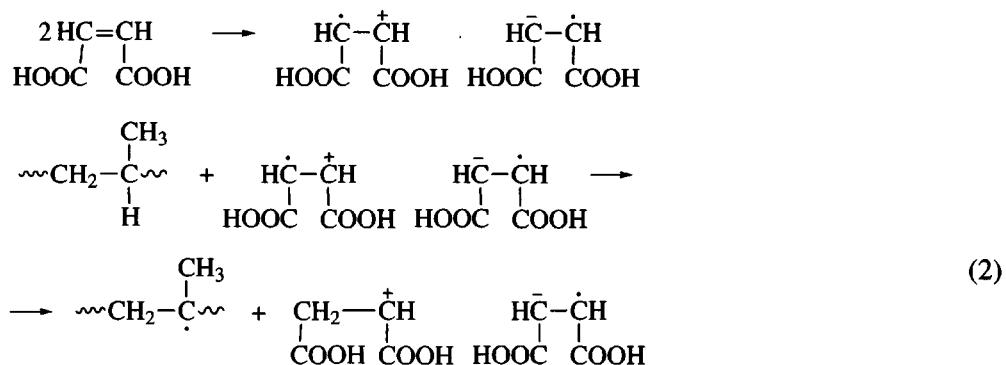
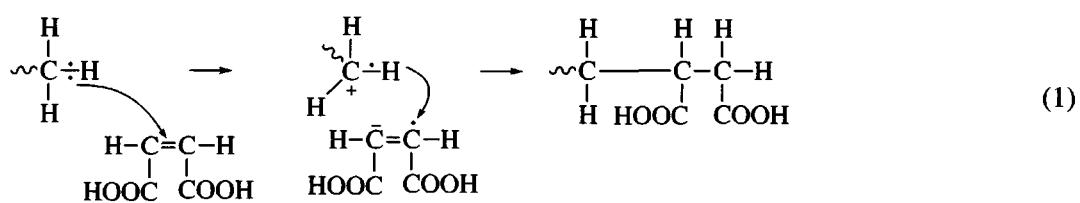
цированного ПП. По-видимому, это связано с разрушением водородных связей в ассоциатах макромолекул.

Таким образом, результаты исследования растворимости модифицированных полиолефинов подтвердили важную роль ассоциаций в характере поведения таких ПО в растворах. Но теоретически возможен рост ММ модифицированных образцов не только за счет ассоциаций их макромолекул, но и вследствие различных химических

реакций. Особенно важно это подчеркнуть, учитывая твердотельный характер проводимых нами механохимических реакций.

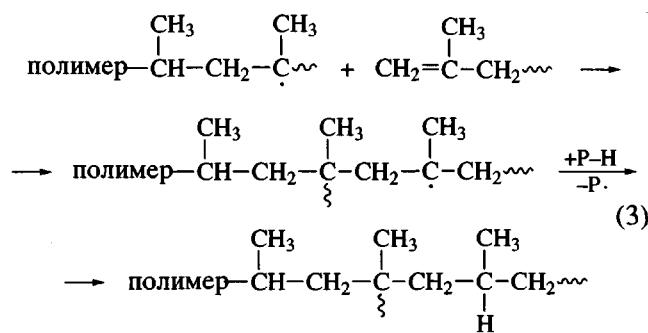
В данном случае в системе находится множество активных частиц с высокой энергией, дефектов структуры различной природы. При деформи-

ровании между разделяющимися поверхностями возникает поток электронов, поэтому возможен вклад ионных механизмов прививки: с участием полимера и одной молекулы малеиновой кислоты (схема (1)) или двух молекул малеиновой кислоты (схема (2)).



Перенос электронов между полиолефиновым и гетероциклическим компонентом показан в работе [9], где добавление ПЭ способствовало более быстрому протеканию твердотельной механополимеризации гексафенилциклотрисилоксана.

Увеличение молекулярной массы ПП может происходить в результате реакции присоединения по концевой двойной связи:

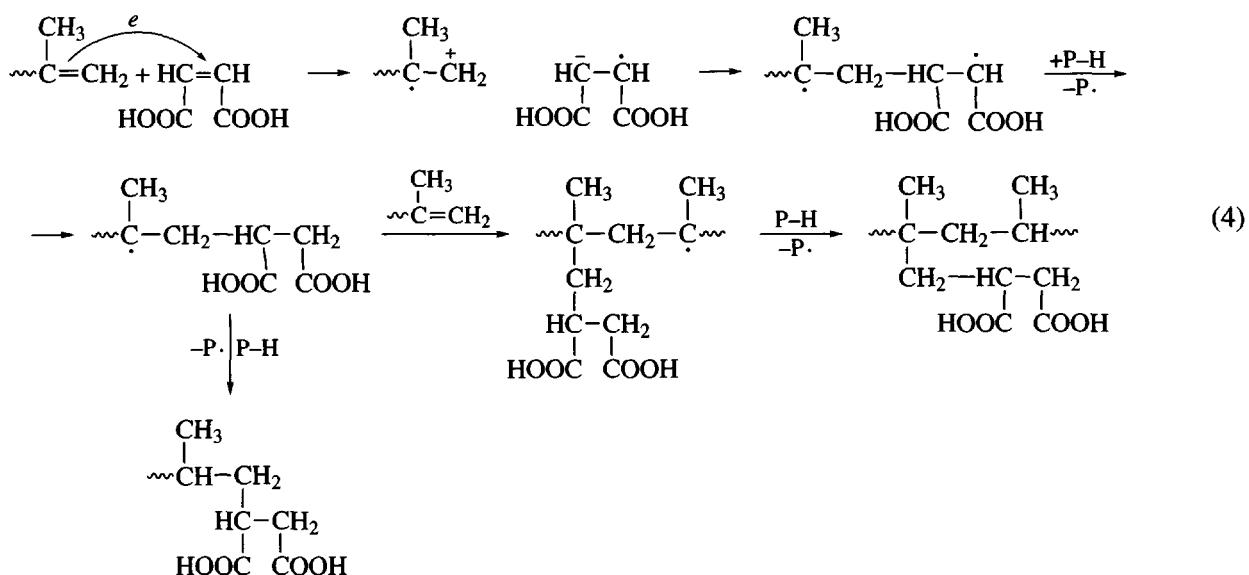


Возможны также и ионные механизмы, включающие эволюцию двойных связей, например по схеме (4).

У ПЭ, в отличие от ПП, нет концевых двойных связей. Более того, его температура стеклования много ниже, чем у ПП, и он не стекается механически в аморфной части при сжатии (следует отметить, что в зоне сжатия рабочего органа повышаются температуры плавления и температуры стеклования с барическим коэффициентом 0.1–0.2 К/МПа [10]). Следует учесть, что объемы, участвующие в деформировании застеклованного полимера, малы [4], а дефектные участки цепей полимеров аморфно-кристаллического полимера концентрируются в его аморфной части. Таким образом, образуется область повышенной концентрации двойных связей. Попадание в эту

область активного центра – радикала, аниона или катиона (схемы (1)–(4)) может вызвать превращение двойных связей. Так как каждая цепь ПП имеет лишь одну концевую двойную связь, образуется разветвленная макромолекула. Быстрое

исчезновение низкомолекулярной кривой распределения модифицированного ПП кажется подтверждает это предположение, поскольку в низкомолекулярном ПП содержание двойных связей выше.



Отсюда следует, что у ПЭ другой механизм деформирования – по аморфной части с разрывом проходных цепей и прививкой на радикалы мономера. Этим могут объясняться отличия в молекулярных свойствах ПП и ПЭ, модифицированных полярными мономерами методом твердотельной экструзии.

В заключении авторы выражают глубокую благодарность Н.Ф. Бакееву за постановку задачи и активное участие в обсуждении результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бутягин П.Ю.* // Колloid. журн. 1999. Т. 61. № 5. С. 381.
- Steinkamp R.A., Grail T.J.* Pat. 3862265 USA. 1975.
- Gaylord N.G.* Pat. 4506056 USA. 1985.
- Жорин В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 559.
- Gerek J., Wulff D., Thiele K.* Pat. 275160 DD. 1990.
- Компаниец Л.В., Дубникова И.Л., Ерина Н.А., Купцов С.А., Жаров А.А., Прут Э.В.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 3. С. 511.
- 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.
- Практикум по высокомолекулярным соединениям / Под ред. Кабанова В.А. М.: Химия, 1985. С. 106.
- Жорин В.А., Свистунов В.С., Зеленецкий А.Н., Решетников И.С.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 2. С. 226.
- Айнбиндер С.А., Тюнина Э.Л., Цируле К.Н.* Свойства полимеров в различных напряженных состояниях. М.: Химия, 1981. С. 52.

Molecular Properties and Behavior of Solutions of Polyolefins Modified under Conditions of Solid-Phase Extrusion

A. N. Zelenetskii*, V. P. Volkov*, M. D. Sizova*, I. L. Dubnikova**, and N. A. Egorova*

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

**Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

Abstract—Variations in the molecular characteristics of polyolefins modified under conditions of solid-state extrusion were studied with GPC. The molecular mass of PP modified with polar comonomers was found several times higher. However, the same mechanochemical modification decreases the molecular mass of PE. This distinction can be explained by differences in the mechanisms of the modification of PP and PE in the solid state or by the formation of associates of macromolecular in solutions of the modified polyolefins, as their rheological properties suggest.