УДК 678.742.23:678.742.3:5393/.6:539.61

Модификация полиолефинов методами реактивной экструзии: сравнение расплавной и твердотельной модификации, проводимой на одинаковом оборудовании

Modification of polyolefins by reactive extrusion methods: a comparison of melt and solid-state modifications carried out on the same equipment

А.Н. ЗЕЛЕНЕЦКИЙ[1], М.Д. СИЗОВА[1], В.П. ВОЛКОВ[1], С.Н. ЗЕЛЕНЕЦКИЙ[1], В.С. БОЛДУЕВ[2]

A.N. ZELENETSKY[1], M.D. SIZOVA[1], V.P. VOLKOV[1], S.N. ZELENETSKY[1], V.S. BOLDUEV[2]

[1] ФГУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, г. Москва, РФ

[2] ООО «ГРАФТ-ПОЛИМЕР», г. Москва, РФ

[1] Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials RAS, Moscow

[2] LLC "GRAFT-POLYMER", Moscow

mars@ispm.ru

Исследована модификация полиолефинов полярными мономерами в расплаве и в твердом состоянии на одном экструдере. Изучены особенности изменений физических и химических свойств полиолефинов при расплавной и твердотельной модификации.

Проведено сравнение реакционной способности сомономеров в жидкофазных и твердофазных процессах модификации. Исследован метод прививочной твердотельной модификации, в котором в качестве инициатора сополимеризации используется предварительно озонированный полиэтилен. Обнаружены высокие адгезионные свойства сополимеров.

Ключевые слова: модификация полиолефинов, экструдер, сомономер – малеиновый ангидрид, твердотельное состояние, расплав, высокая адгезия

The modification of polyolefins by polar monomers in the melt and solid state on one extruder was investigated. The features of changes in the physical and chemical properties of polyolefins with melt and solid modifications are studied.

The reactivity of comonomers in liquid-phase and solid-phase modification processes has been compared. The method of grafting solid modification, in which pre-ozonated polyethylene is used as a copolymerization initiator, has been investigated. High adhesion properties of the copolymers were found.

Keywords: polyolefin modification, extruder, comonomer – maleic anhydride, solid state, melt, high adhesion

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-11-12-21-26

Введение

Модификация полиолефинов (ПО) и синтез привитых сополимеров приводит к созданию полимерных материалов, имеющих уникальные комбинации физических и химических свойств. При модификации полимеров имеется возможность улучшать некоторые их свойства: адгезионные, прочностные, вязкоупругие [1], что расширяет области применения полиолефинов.

Модификация позволяет конструировать материалы с заранее заданными свойствами. Этот метод позволяет создавать различные композиционные материалы, в том числе и полимерные нанокомпозиты. Функциональные химически активные группы на поверхности приводят к возникновению высокой поверхностной энергии.

Для сополимеризации можно использовать жидкофазные и твердофазные способы, различные мономеры, инициаторы, в том числе озонирование поверхности, различные режимы обработки, варьируя температуру, дозу подводимой механической энергии и пр. Таким образом, можно получить любые комбинации сополимеров с уникальными свойствами.

Свободно-радикальная прививка МА на ПЭ и ПП в расплаве – одна из хорошо изученных реакций. Процесс обычно проводится на экструдерах различной конфигурации, реакторах и смесителях. ПП деструктирует во время реакции в экструдере [2, 3], вязкость уменьшается в зависимости от температуры реакции, времени, количества МА и инициатора. ПЭ во время модификации в расплаве сшивается [4, 5]. Для регулирования этих нежелательных процессов применяют различные технологические усовершенствования или химические добавки. То есть, время воздействия температуры, деформации и давления сведено к минимуму. Различные электронно-донорные добавки эффективны для предотвращения как сшивания, так и деструкции полимерной матрицы. Эти добавки включают различные амиды (диметилацетамид, диметилформамид, капролактам), сульфоксиды (диметилсульфоксид) и фосфиты (гексаметилфосфорамид, триэтилфосфит). Механизм действия этих коагентов основан на способности МА образовывать заряженный переходный комплекс.

Перспективным методом модификации является твердотельная сополимеризация ПО с малеиновым ангидридом, малеиновой кислотой и её солями, позволяющая сохранить физико-механические свойства исходных полимеров [6].

Одним из методов функционализации полиолефинов является введение кислородсодержащих групп, которое может осуществляться путем озонирования. Наибольшее применение этот метод получил при модификации карбоцепных полимеров и олигомеров, содержащих в основной или боковой углеводородных цепях непредельные связи. Полиолефины могут быть озонированы с потоком газа озона/воздуха, при этом в полимере образуются пероксидные и гидропероксидные группы. Формирование пероксидных и гидропероксидных групп в цепях полимера позволяет отказаться от использования свободно-радикальных инициаторов. Синтез сополимеров, начинающийся с предактивизации полиолефинов озоном, исследовался в [7].

Модифицированные функциональные материалы на основе полиолефинов – самые современные материалы. Используются в качестве связующих, компатибилизаторов для улучшения совместимости полимерных смесей в полярных средах, например, в таких как акрилаты, уретаны, эпоксиды, полисульфиды и т.д., для покрытия металлов (клеевых композиций) для предотвращения коррозии, могут быть использованы в качестве клеев или клеевых слоев, облицовочных материалов, клеящих веществ для слоистых материалов.

Сильная адгезия материала к полимерной матрице или к различным поверхностям (металл, бетон, дерево и т.д.) – это результат химической связи с функциональными группами модифицированного полимера.

Характеристики материалов и используемое оборудование

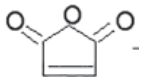
Материалы, использованные при проведении работы

Для твердотельной модификации использовали изотактический ПП в виде порошка марки 04П с индексом расплава 1 г/10 мин, средним размером частиц 290 мкм, степенью изотактичности 94,5%, а также ПЭНП в виде гранул марки 16803-080 с ИР 8 г/10 мин. Гранулированный ПЭНП измельчали в порошок со средним размером частиц 20 мкм.

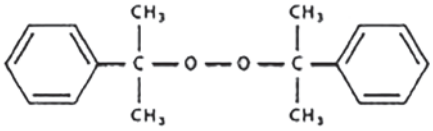
Для проведения модификации в расплаве использовали ПЭВП марки 277-73. Характеристики: плотность 0,958–0,964 г/см^3, показатель текучести расплава при 190°С и 2,16 кгс: 5,0–7,0 г/10 мин; прочность при разрыве – не нормируется, относительное удлинение при разрыве – не нормируется, а также ЛПЭНП – марки ST-508 (LG SEETEC, Юж. Корея). Характеристики: сомономер – октен-1, плотность 0,912–0,916 г/см^3, показатель текучести расплава при 190°С и 2,16 кгс: 3,8–5,0 г/10 мин, прочность при разрыве 3,3 кгс/мм^2, относительное удлинение при разрыве 630%.

Химические реактивы (малеиновый ангидрид, акриловая, полиакриловая, малеиновая, соляная и янтарная кислоты, моно- и дизамещенные соли малеиновой кислоты, едкий натр) и органические растворители (ацетон, ксилол, декалин, изопропиловый спирт и др.) отечественного производства квалификации «хч» и «чда» использовали без дополнительной очистки.

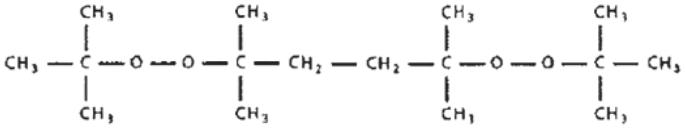
Сомономер – малеиновый ангидрид: бесцветные ромбические кристаллы. Молекулярная масса (в а.е.м.): 98,06. Температура плавления (в °С): 52,8, плотность: 1,48 (20°С, г/см^3).



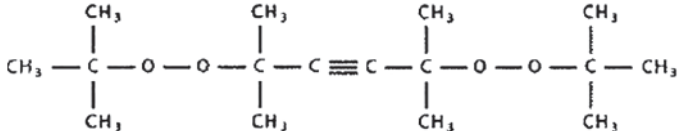
Выбор инициатора для модификации в расплаве определялся его периодом полураспада при данной температуре, реакционной способностью по отношению к полиолефину и мономеру, используемой концентрацией. Инициаторы – дикумилпероксид (а), период полураспада 1 мин – при 178°С.



2,5-диметил-2.5ди(трет-бутилперокси)-гексан (б), период полураспада 1 мин – при 181°С.



2,5-диметил-2.5ди(трет-бутилперокси)-гексин-3(в), период полураспада 1 мин – при 194°С.



Для твердотельной модификации в качестве инициатора использовались перекись бензоила, азо-бис-изобутиронитрил (ДАК), а также предварительно озонированные образцы.

Используемое оборудование

Весы аналитические лабораторные электронные фирмы OHAUS;
Прибор ИИРТ-2 для измерения ПТР;
Двухшнековый экструдер Berstorff (Германия) " (диаметр шнеков 40 мм, отношение длины шнека, к диаметру – 23);
Лабораторный пресс с регулируемым тепловым режимом 20–280°С;
Универсальная машина для механических испытаний Autograph AGS-10 kNG (Япония);
Измельчитель роторный ножевой РМ 120;
Колбонагреватель LTHS 500;
ИК-спектрометр Bio-Rad (Digilab) FTS-40;

Методики проведения реакций и исследования свойств

Проведение реакций в твердом состоянии при механическом воздействии

Смешение и модификацию полимеров в твердом состоянии в экструдере проводили следующим образом: смесь компонентов, взятых в различных молярных соотношениях, подавали на двухшнековый экструдер непрерывного действия Berstorff, состоявший из зоны загрузки и четырех зон с варьируемым тепловым режимом. Обработку реагентов проводили в твердофазном режиме при температурах в зонах (80–90°) в течение 7–70 минут, скорость вращения шнеков 100 об/мин.

Реакция прививки в расплаве

Прививку МА к ПЭНП в экструдере проводили следующим образом: смесь компонентов подавали через дозатор (скорость подачи шнека дозатора – 10 об/мин) на двухшнековый экструдер непрерывного действия Berstorff при температуре 160–190°С. При обработке в расплаве на выходе использовалась стренговая головка. Полученные стренги измельчались на роторном ножевом измельчителе-мельнице.

Очистка полученных продуктов

Полученные на выходе из экструдера продукты реакции очищали от непрореагировавшего мономера (МА, МК, АК и моно- и ди-натриевой солей малеиновой кислоты). Модифицированный полиолефин выделяли путем промывки водой в аппарате Сокслета. Очищенные образцы сушили при комнатной температуре.

Опытным путем было показано, что уже через 2 часа отмывается 98% мономера. В работе использовали 4-часовое отмывание мономера.

Для некоторых исследований использовали переосажденный полимер. Переосаждение проводили из ксилола. Растворение модифицированных полимеров проводилось при температуре 100–105°С, затем после охлаждения раствора до 70°С добавляли ацетон. После охлаждения раствора и осаждения полимера проводили фильтрацию. Остаток полимера на фильтре промывали ацетоном.

Содержание карбоксильных групп в модифицированном полимере определяли химическим титрованием по стандартной методике [8].

Физико-механические испытания проводились на универсальной машине для механических испытаний Autograph AGS-10 kNG фирмы Shimadzu (Япония) при скорости раздвижения захватов 100 мм/мин.

Показатель текучести расплава (ПТР, г/10 мин) определяли на установке ИИРТ-2 методом продавливания расплава полимера через капилляр диаметром $D = 2{,}09 \cdot 10^{-3}$ м и длиной $L = 8 \cdot 10^{-3}$ м при температуре 190°С и нагрузке 2,16 кг и 4,6 кг.

Для *определения адгезии* были приготовлены ламинаты Al-полимер-Al по следующей методике: 1 г модифицированного ПЭ распределяли между двумя слоями 0,1 мм алюминиевой фольги на площади 10×10 см и помещали в пресс при температуре 170°С, выдерживая пятиминутное контактное время и две минуты при давлении 6 МПа (ГОСТ 16338-85).

Адгезию между алюминиевой фольгой и модифицированными полимерами, а также необработанными полимерами (для сравнения) измеряли по сопротивлению на раздир при угле расслоения 180° и скорости расслоения 20 см/мин на универсальной машине для механических испытаний Autograph AGS-10 kNG фирмы Shimadzu (Япония).

ИК-спектры получали на спектрометре Bio-Rad (Digilab) FTS-40 при разрешении 4 см$^{-1}$. Регистрацию и обработку спектров проводили с помощью пакета программ Win-IR v.4 (Bio-Rad, Digilab Division). Образцы готовили в виде таблеток в KBr.

Гель-фракция в образцах малеинизированного ПЭ определялась по весу нерастворимой части, оставшейся после экстракции образца кипящим ксилолом. Образцы помещаются в пакеты из фильтровальной бумаги. Экстракция растворимой части полимера проводится кипящим о-ксилолом в аппарате Сокслета в течение 5 часов. Образцы высушиваются на воздухе до постоянного веса.

Электронно-микроскопические исследования исходного ПП и модифицированных образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM-5300LV фирмы JEOL. Просмотр проводился при увеличении от ×50 до ×10000.

Результаты исследований

Твердотельный экструзионный метод получения малеинизированных полиолефинов с использованием инициаторов

В качестве условий модификации изменялись: температура, энергонапряженность в единицу времени, а также доза подведенной механической энергии.

В таблицах 1 и 2 приведены соотношения между концентрациями ПО, мономеров и инициатора, условия модификации, а также содержание привитых карбоксильных групп в модифицированном полимере при различной дозе подводимой механической энергии.

Как видно из таблицы 1, при температуре в зонах экструдера 60°С количество вступающего в реакцию мономера мало зависит от различных факторов и изменяется незначительно.

При использовании в качестве сомономера полиакриловой кислоты (ПАК) – степень прививки такая, как в случае с АК.

С повышением температуры увеличивается количество вступающего в реакцию мономера. При модификации ПП изменение температуры от 70 до 100°С приводит к повышению содержания привитого МА с 1,4 до 1,7 (таблица 1, опыты 14, 15).

Установлено, что количество привитых групп модификатора не зависит от состава реакционной смеси. Также отсутствует корреляция между количеством привитых групп и количеством вводимого инициатора. Однако процесс модификации чувствителен к энергонапряженности и дозе подведенной механической энергии. Так, при увеличении энергонапряженности с 2,3 до 9 КДж/г (п.4) количество привитых групп возрастает ~ в 1,8 раза.

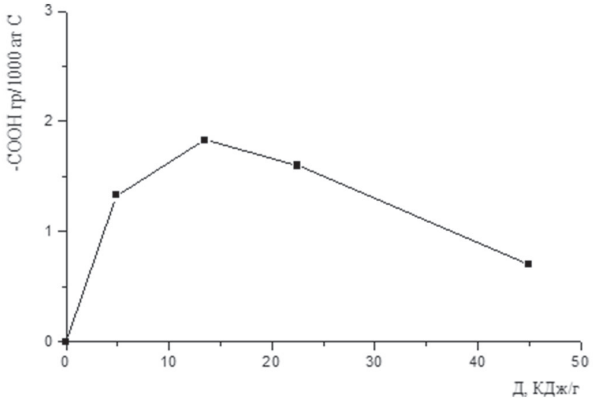


Рис. 1. Относительное содержание -СООН групп в модифицированном ПП в зависимости от дозы (Д) подводимой механической энергии.

Таблица 1. Получение модифицированных ПО прививкой функциональных групп.

Опыт	Состав компонентов, % масс.							Температура/ время, °С/мин	Содержание привитых групп, % масс.
	ПЭ	ПП	Мономер			Инициатор			
			МА	АК/ПАК	МК	ПБ	ДАК/полипероксид		
1		95,5	–	4	–	0,5	–	60/10	0,6
2		95,5	–	4	–	0,5	–	60/20	0,7
3		96,5	–	3	–	–	–/0,5	60/10	0,6
4		96,5	–	3	–	–	–/0,5	60/20	0,7
5		94,5	–	5		0,5	–	60/10	0,7
6		94,5	–	5		0,5	–	60/20	0,7
7		99	–	–	–	–	–/1	60/10	0,5
8		99	–	–	–	–	–/1	60/20	0,5
9		94,5	3	–	2	0,5	–	60/10	0,8
10		95,5	3	–	1	0,5	–	60/20	0,9
11		96,5	3	–	–		0,5/–	60/10	0,8
12		96,5	3	–	–		0,5/–	60/20	0,85
13		96,5	–	–/5	–		1/–	70/10	0,9
14		94	5	–	–		1/–	70/10/	1,1
15		93,5	5	–		1	0,5/–	100/10	1,2
202	94	–	5			1		80/10	0,7
206	94	–	5			1		80/20	0,87
215	94	–	5			1		80/30	0,95

Таблица 2. Зависимость содержания привитых групп –СООН от условий модификации и других факторов.

Факторы, влияющие на модификацию	Состав исходной смеси	Содержание СООН, Вес. %	Условия модификации			
			Т, °С	Энергонапряж., Дж/г с	Время обработки, с	Доза подведенной механ. энерг., КДж/г
1. Содержание инициатора	80% ПП + 20% МК	0,40	90	15	3000	45
	79% ПП + 20% МК + 1% ДАК	0,6	90	15	3000	45
	90% ПЭ + 10% NaMт	0,5	90	15	3000	45
	89% ПЭ + 10% NaMт + 1% ДАК	0,1	90	15	3000	45
	87% ПЭ + 10% NaMт + 3% ДАК	0,66	90	15	3000	45
	84% ПЭ + 10% NaMт + 6% ДАК	0,14	90	15	3000	45
2. Тип мономера	80% ПЭ + 20% МК	0,44	80	15	2400	36
	80% ПЭ + 20% NaMт	0,37	80	15	2400	36
	80% ПЭ + 20% Na_2Mт	0,30	80	15	2400	36
3. Тип полимера	80% ПП + 20% МК	0,40	90	15	3000	45
	80% ПЭ + 20% МК	0,44	80	15	2400	36
4. Энергонапряженность	94% ПП + 5% NaMт + 1% ДАК	0,5	90	7,5	300	2,3
	94% ПП + 5% NaMт + 1% ДАК	0,90	90	30	300	9
5. Исходное содержание мономера	94% ПП + 5% МК + 1% ДАК	0,45	90	15	3000	45
	79% ПП + 20% МК + 1% ДАК	0,40–0,60	90	15	3000	45
	89% ПЭ + 10% NaMт + 1% ДАК	0,15–0,22	80	15	2400	36
	94% ПЭ + 5% NaMт + 1% ДАК	0,15–0,22	80	15	2400	36

Полученные результаты свидетельствуют, что главными факторами, влияющими на процесс модификации, являются количество подводимой энергии и интенсивность воздействия.

При увеличении дозы подведенной механической энергии с 4,5 до 45 КДж/г (рис. 1) относительное содержание –СООН групп в модифицированном ПП возрастает с 1,35 до 2,0 на 1000 атомов углерода.

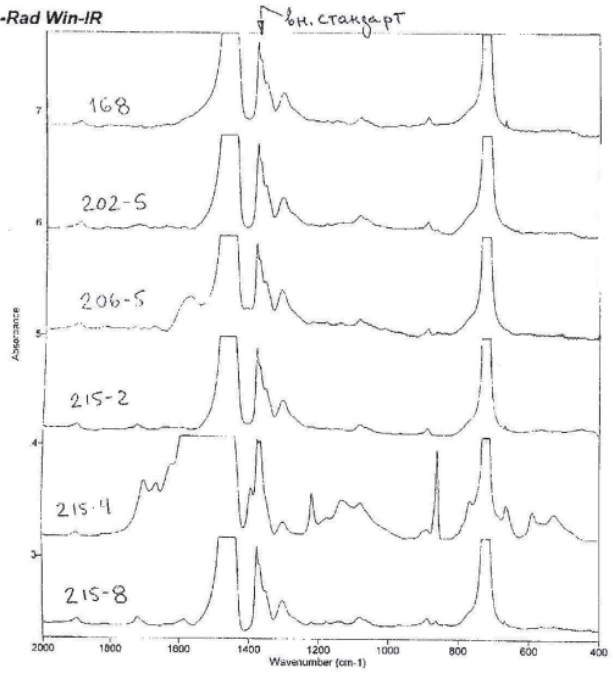


Рис. 2. ИК-спектры ПЭ-168, а также модифицированных на его основе образцов. Номера образцов соответствуют табл. 1.

При этом существенную роль играют структурные и энергетические характеристики твердого тела: геометрия кристаллических решёток, дефектность кристаллов, плотность упаковки молекул, перераспределение свободного объема в аморфной фазе, которые определяют реакционную способность твердых реагентов, как низкомолекулярных, так и полимеров.

Был проведен ИК-анализ продуктов превращения ПО после твердотельной модификации. Поглощение в области 1620–1665 и 1680–1780 резко возрастает, что указывает на увеличение содержания С=С и С=О групп. На рис. 2 приведены ИК-спектры исходного и модифицированного в различных условиях ПЭ.

В результате длительной механохимической модификации все частицы пластически деформируются и разрушаются [9], изменяется поверхность и внутренняя морфология частиц. Удалось зафиксировать последовательные стадии деформирования и растрескивания материала, например, накопление необратимой деформации, образование шеек, разрыв материала в шейке (рис. 3). В месте разрыва шеек появляются поры размером до 50 мкм.

Удельная поверхность частиц увеличивается в 5,5 раз по сравнению с удельной поверхностью частиц исходного ПП. Так, удельная поверхность исходного ПП составляет 0,18 м^2/г, а после 70 мин обработки в присутствии 5% МК – 0,9–1,0 м^2/г.

Твердотельный экструзионный метод получения малеинизированного полиэтилена из озонированного ПЭ

Одним из методов функционализации полиолефинов является введение кислородсодержащих групп, которое может осуществляться путем озонирования. Отличие метода в том, что модификацию осуществляют при взаимодействии исходных компонентов – полиолефина и реакционноспособного ненасыщенного мономера, но без необходимости дополнительного введения свободно-радикального инициатора, при этом в качестве исходного полиолефина используют предварительно озонированный полиолефин.

Прививка МА достаточна для повышения адгезионных свойств ПЭ матрицы при использовании ПЭ-МА в качестве компатибилизатора. Из таблицы 3 следует, что достаточно 10-минутного озонирования ПЭ. Содержание гидроперекисей при дальнейшем увеличении времени озонирования не увеличивается. С увеличением времени озонирования реология ухудшается.

Проведение расплавного процесса прививочной сополимеризации ПЭ и МА

В работе была исследована прививка МА на ПЭВП и линейный ПЭНП. Были наработаны следующие опытные партии образцов.

Проведенная расплавная прививка МА на ПЭ показывает высокое содержание привитых карбоксильных групп в образцах.

Исследование физико-химических свойств модифицированных материалов

Прививка карбоксильных групп на ПЭНП, ПП, ПЭВП и ЛПЭНП всеми исследуемыми методами приводит к существенному увеличению их адгезионных свойств. В таблице 6 представлены данные испытаний ламинатов Al-полимер-Al.

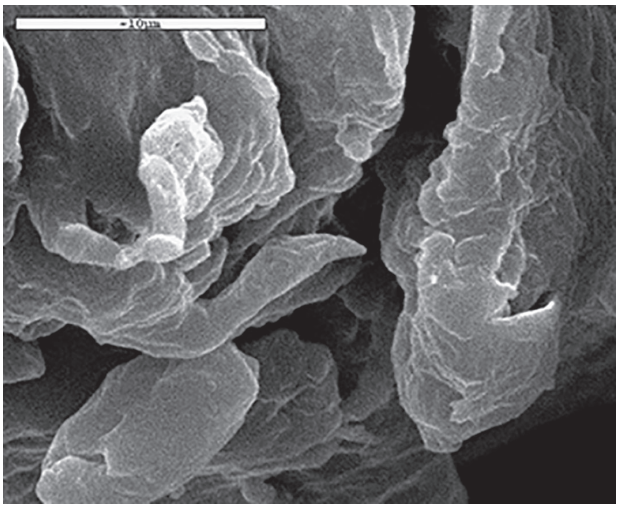
Как следует из таблицы, адгезия к Al-фольге у немодифицированного ПЭ и ПП мала, составляет 0–10 Н/м. После модификации она возрастает в десятки раз и достигает 260–2600 Н/м. Эти результаты согласуются с литературными данными по адгезии полиолефинов, а также сопоставимы с коммерческими образцами, выпускаемыми известными компаниями. Проведенная МА на ПО показывает высокое содержание привитых карбоксильных групп в образцах, что подтверждается высокой адгезией к металлу и позволяет использовать ПЭ–МА в качестве компатибизатора.

Таблица 3. Условия проведения реакций и свойства образцов при твердотельной модификации МА после предварительного озонирования.

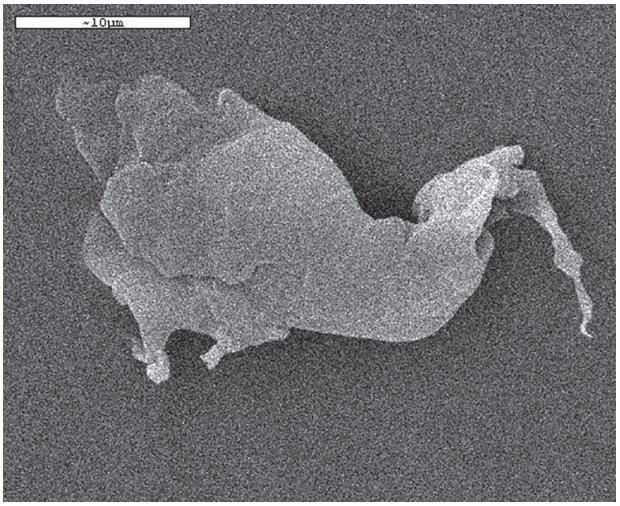
Образец	Характеристики исх. смеси		Условия проведения реакции		Отмывка обр. от непрореаг. МА, Δ %	Гель-фракция, %	Содержание привитых –СООН групп, % масс.	ПТР, 1 проход, г/10мин	ПТР, 2 проход, г/10мин	Содержание гидроперекиси в образцах, % масс. (-ООН)
	Время озонир. ПЭ, мин.	Сод. МА, % масс.	Кол-во прогонов	Темпер., °С						
ПЭ					0,4		0	1,7	1,2	
1	10				0,6		0,1	1,0	0,7	0,34
2	20				0,7		0,2	08	0,6	0,35
3	30				0,4		0,2	0,6	0,5	0,33
1–1	10	1	1	68–73	0,3					
1–2	10	1	2	-"-	0,6		0,5			
1–3	10	1	3	-"-	0,3	3,4	0,7	0,5	0,2	
2–1	20	1	1	70–77	0,4		0,7			
2–2	20	1	2	-"-	0,2		0,7			
3–1	30	1	1	70–78	0,4		0,5			
3–2	30	1	2	-"-	0,8		0,5			
4–1	10	2	1	70–78	1,2		0,34			
5–1	20	2	1	70–75	1,3		0,54			
5–2	20	2	1	-"-	1,1	2,8	0,51			
6–1	30	2	1	71–77	3,2		0,23			
7–1	30	3	1	70–77	2,3		0,65			
8–1	30	3	1	72–80	2,2		0,52			
9–1	30	3	1	72–85	2,2		0,58			

Табл. 4. Составы композиций и условия проведения расплавной сополимеризиции.

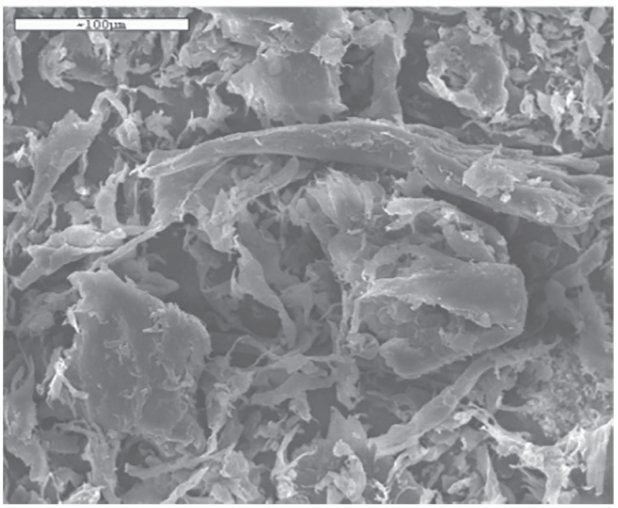
Образец	ПЭ, вес. частей		Сод. МА, вес. частей	Сод. пероксидов, вес. частей			Температура, °С	Содержание гель-фракции, % масс.
	ПЭВП	ЛПЭНП		а	б	в		
1-1	100	-	1	0,5	-	-	180	0,5
1-2	100	-	1	0,5	-	-	190	2,0
2-1	100	-	1	0,3	-	-	160	7,3
2-2	100	-	1	0,3	-	-	180	6,8
3	-	100	1	0,3	-	-	190	18,7
4	-	100	1	-	0,3	-	190	13,7
5	-	100	1	-	-	0,3	190	6,4
6	-	100	1	-	-	0,3	200	16,6
7		100	-	-	-	-	190	
DuPont FusabondMB100D								0



а



б



в

Рис. 3. Частицы ПП в процессе твердотельной модификации на экструдере после 21 (а), 35 (б) и 70 (в) мин твердотельной модификации.

Таблица 5. Содержание привитых карбоксильных групп в образцах.

Образец	Содержание привитых –COOH групп, % масс.
3	0,7
6	0,7

Таблица 6. Адгезионные свойства модифицированных полиолефинов.

Образец	Сопротивление на раздир при угле расслоения 180°, s
	Вид образца – ламинат Al-полимер-Al
ПЭНП168	0,04
ПЭВП 277-73	0
ПП04	0
ЛПЭНП	0,1
Образцы после расплавной модификации согласно табл.4	
3	1680
4	1650
5	1440
6	2600
Модифицированные в твердой фазе	
ПП-МА	780
ПЭ-МА	550
Модифицированные из озонированных образцов	
ПЭ-МА	500
Сравнение с продуктами фирм	
ME-0420 (Borealis)	2800
DuPont Fusabond MB100-High Density PE	880

Таблица 7. Деформационно-прочностные характеристики модифицированного твердотельно и немодифицированного ПП.

Номер оп. (табл.1)	Предел текучести при растяжении, МПа	Предел прочности при разрыве, МПа	Удлинение при разрыве, %
ПП	27,9	34,0	760
2	31,3	33,2	700
4	29,3	30,7	600
10	28,5	29,5	540
15	29,5	31,7	710

Таблица 8. Деформационно-прочностные свойства модифицированных в расплаве материалов.

Образец	σ, МПа	ε, %
ЛПЭНП 8	30,2	800
3	28,3	712
6	26,2	605

В таблице 7, 8 и на рисунке 4 представлены данные физико-механических испытаний образцов, модифицированных твердотельно и в расплаве.

Повышение прочности адгезионной связи привитых сополимеров с различными материалами позволяет использовать их в качестве связующего в композициях с наполнителями.

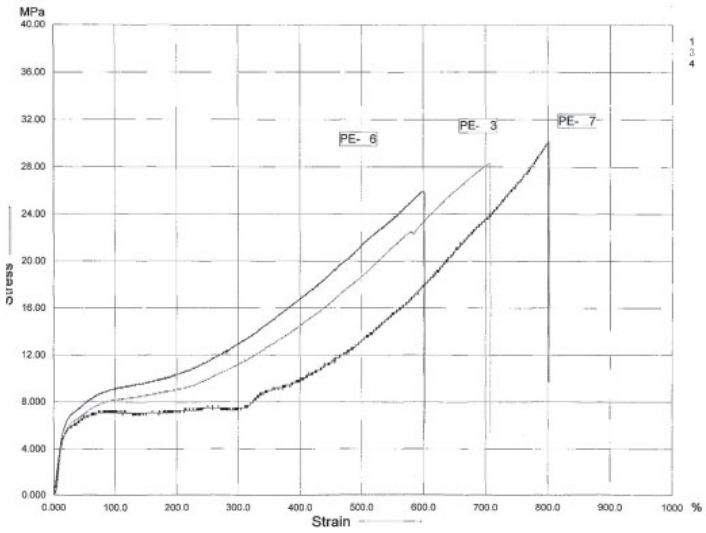


Рис. 4. Кривые растяжения ЛПЭНП, модифицированного в расплаве, скорость растяжения 20 мм/мин. Номера образцов согласно табл. 4.

Выводы

Проведена твердотельная и расплавная модификация на одном и том же экструдере. На основании проведенных исследований разработан оптимальный режим получения малеинизированного полиэтилена на двушнековом экструдере, как для твердотельного, так и для расплавного процессов.

Показана возможность твердофазной модификации полиолефинов полярными мономерами в условиях сдвигового деформирования. 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. Показано, что процесс модификации протекает в твердом агрегатном состоянии, главным регулирующим фактором является количество и интенсивность подводимой механической энергии.

Установлена принципиальная возможность применения метода твердотельной экструзии для получения малеинизированного полиэтилена из озонированного ПЭ без применения радикальных инициаторов (органических перекисей и азосоединений).

Доказано существенное увеличение адгезионных свойств модифицированных образцов к металлической подложке.

Литература

1. Duin M. Grafting of polyolefins with maleic anhydride: alchemy or technology// Materials of European Polymer Federation Congress. – 2001. – 15–20 July. – Netherlands. – session 3. – P. 701.
2. Martinenez J.M.G., Taranco J., Laguna O., Collar E.P. Functionalization of Polypropylene with Maleic Anhydride by Reactive Extrusion // International Polymer Processing. – 1994. – V.9. – C. 346–349.
3. Kim B.J. Thermal-Peroxide Induced Degradation and Maleation of Polypropylene by Reactive Extrusion. // International Polymer Processing. – 1995. – V.10. – P. 213–220.
4. Jurkowski B., Pesetskii S., Olkhov Y., Krivoguz Yu., Kelar K., Hatakeyma T. Investigation of molecular structure of LDPE modified by itaconic acid grafting// J Appl Polym Sci. – 1999. – V.71. – P. 1771–1779.
5. Gaylord N.G., Menta R., Monach D.R, Kumar V.J Melt grafting of maleic anhydride onto an ethylene± propylene // Polym. Sci. – 1992. – V. 44. – P. 1941–1949.
6. Khunova V., Zamorsky Z. Maleic anhyride grafted polypropylene (solid phase) // The Polymeric Materials Encyclopedia. – CRC Press. Inc. – 1996. – V.6. – P. 3983.
7. Boutevin B., Robin J.J., Serdani A. Synthesis and characterization of ozonized polyethylene// Eur. Polym. J. – 1992. – V. *28.* – P. 1507.
8. ASTM D7389-07 Standard Test Method for Acid Number (Empirical) of Maleic Anhydride (MAH) Grafted Waxes.
9. Зеленецкий А.Н., Бунина Л.О., Волков В.П., Оболонкова Е.С. Исследование характера деформирования и разрушения частиц ПП при его механохимической модификации в твердом состоянии. // Высокомол. соед. А. – 2001. – Т.43. – №5. – С. 852–860.