

Химическая модификация и смешение полимеров в экструдере-реакторе

Э.В.Прут, А.Н.Зеленецкий

*Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4, факс (095)938–2156*

*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С.Ениколопова
Российской академии наук
117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70, факс (095)420–2229*

Обсуждены процессы химической модификации и смешения полимеров, протекающие в экструдере-реакторе. Проанализированы соотношения между временами смешения, химической реакции и пребывания системы в экструдере-реакторе, влияющие на кинетику реакций и структуру получаемых материалов. Рассмотрены механизмы реакций прививки низкомолекулярных соединений к полимерам, взаимодействия между концевыми группами полимеров, процессов трансэтерификации и обмена. Выделены факторы, влияющие на механизм динамической вулканизации и свойства термопластичных эластомеров. Обсуждены твердофазные реакции полисахаридов в экструдере. Отмечены приоритетные направления исследований в области химической модификации и смешения полимеров.

Библиография — 90 ссылок.

Оглавление

I. Введение	72
II. Особенности процессов реакционного смешения	73
III. Реакции прививки низкомолекулярных соединений к полимерам	74
IV. Реакции между концевыми группами полимеров	77
V. Реакции трансэтерификации и обменные процессы	78
VI. Получение термопластичных эластомеров методом динамической вулканизации	79
VII. Твердофазные процессы в экструдере	83

I. Введение

В настоящее время широко используют и активно исследуют композиционные полимерные материалы. Особый интерес проявляется к многокомпонентным полимерным смесям и сплавам. При создании таких полимерных материалов имеется потенциальная возможность сочетать привлекательные качества каждого компонента смеси в конечном продукте.^{1–3} На формирование полезных свойств смесей влияют такие характе-

ристики, как природа дисперсной и дисперсионной фаз, объемное соотношение этих фаз, размеры и распределение по размерам частиц дисперсной фазы, межфазное взаимодействие.

Большое внимание исследователи уделяют процессам получения материалов, при которых химические реакции протекают в ходе смешения компонентов.^{4,5} Такие процессы получили название «реакционное смешение», или «реакционная экструзия». Немногие полимеры термодинамически совместимы и образуют смеси, гомогенные на молекулярном уровне. Большинство полимеров ограниченно совместимы или вовсе не совместимы, а их смеси обладают гетерогенной морфологией.

При реакционном смешении расширяются возможности регулирования параметров фазовой структуры многокомпонентных полимерных материалов. Технология реакционного смешения полимеров открывает не только новые возможности для использования уже имеющихся полимерных продуктов, она позволяет также с меньшими затратами создавать смеси, получение которых другими методами было экономически невыгодно. Используя методы органической химии и реакционное смешение, из небольшого числа промышленных полимеров можно получить разнообразные модифицированные высокомолекулярные вещества и полимерные смеси.⁴

Э.В.Прут. Доктор химических наук, заведующий лабораторией физико-химических процессов в твердом состоянии ИХФ РАН. Телефон: (095)939–7155, e-mail: evprut@center.chph.ras.ru
Область научных интересов: структура и свойства полимеров и полимерных композиций, механизмы деформации и разрушения полимеров.

А.Н.Зеленецкий. Доктор химических наук, заведующий лабораторией химических реакций в твердом состоянии ИСПМ РАН. Телефон: (095)332–5845, e-mail: anzel@icpm.ru
Область научных интересов: механизмы органических реакций в твердой фазе, химия высокомолекулярных соединений и композиционных материалов.

Дата поступления 4 сентября 2000 г.

II. Особенности процессов реакционного смешения

1. Условие смешения

Смешение полимеров — сложный физико-химический процесс, происходящий под действием механических и температурных полей. Если при этом протекают химические реакции, их скорость определяется характером смешения, температурными градиентами, диффузией реагентов и продуктов. Эти характеристики можно регулировать при проведении процессов реакционного смешения в экструдерах-реакторах.

В настоящее время созданы непрерывные экструдеры-реакторы (рис. 1). Экструзию используют для получения изделий или полуфабрикатов требуемой формы продавливанием полимерных расплавов через фильеру (профилирующее отверстие).^{6–8} Для переработки пластмасс методом экструзии применяют в основном одно- и двухшнековые экструдеры. В технологии с использованием экструдеров-реакторов совмещают обычно разделенные процессы: смешение, химические реакции, формование изделия. При этом возникают новые задачи, связанные, например, с изменением вязкости в ходе реакции, отводом тепла, выделяющегося в процессе. Подходы к решению таких задач для реакций полимеризации рассмотрены в работах^{5,9}. Оказалось, что для химически реагирующих систем предпочтительнее применение двухшнековых экструдеров, чем одношнековых, вследствие более эффективных смешения и теплоотвода. Но сложность протекающих в экструдере-реакторе химических и физических процессов затрудняет подбор технологических параметров формования и оборудования.

Вследствие этого необходимо экспериментальное и теоретическое изучение эволюции структуры и свойств полимеров при получении материалов с использованием экструдеров-реакторов.^{10–13} Однако экспериментальное исследование структуры полимеров — сложная многопараметрическая задача, а теорий, которые позволили хотя бы качественно описать изменения структуры полимеров в результате протекания химических реакций, немного.^{14–16} Сказанное проиллюстрируем следующим примером. Если реакция протекает в расплаве, то процессы диффузии могут заметно влиять на ее скорость. Изменение состава смеси в ходе реакции, в свою очередь, влияет на диффузионные процессы. Следовательно, необходима теория, описывающая эволюцию структуры полимерной смеси при взаимном влиянии химической реакции и диффузии.¹⁷

В работе¹⁸ рассмотрено изменение структуры модельной неоднородной смеси, в которой сополимер АВ является промежуточным продуктом полимераналогичной реакции превращения звеньев А → В. Показано, что диффузионное перемешивание существенно влияет на кинетику реакции. Такое влияние проявляется в том случае, если характерное время химической реакции

$$\tau_r = \frac{1}{k},$$

(k — константа скорости химической реакции) меньше или соизмеримо со временем смешения τ_m . Процесс смешения проходит достаточно полно при условии

$$\tau_m < \tau_r. \quad (1)$$

Это условие хорошо выполняется для реакции алколиза сополимера этиленвинилацетата с алифатическими спиртами (октан-1-ол, 2-этилгексан-1-ол, 3-фенилпропан-1-ол) в блоке и в растворе (додекан-1-ол).¹⁹ В качестве катализатора использовали дилаурат дибутилолова. Реакцию в блоке проводили в смесителе фирмы «Haake Rheochord» (Германия).

Было показано,¹⁹ что реакции в растворе и в блоке протекают по одному и тому же механизму, который не зависит от природы спирта. Константы равновесия реакций в растворе и в блоке равны. Скорости реакций имеют второй порядок по реагентам, при этом вязкости систем в растворе и в блоке различаются на пять порядков. Исходя из анализа кинетических данных, авторы предположили, что скорость реакции существенно меньше скорости диффузии и механическое смешение необходимо для гомогенизации реакционной системы только на начальной стадии, а в ходе реакции оно не играет роли.

Однако авторы работы¹⁹ не обсуждают различия между предельными величинами конверсии. Из приведенных в статье графических зависимостей следует, что предельное значение конверсии в блоке при 180°C составляет ~65%, а в растворе при 170°C — ~90%. По всей видимости, это обусловлено изменением вязкости реакционной системы.

Обычно в ходе реакции вязкость среды возрастает. Это затрудняет гомогенизацию реакционной системы и приводит к формированию структурно-неоднородного материала. Изменение вязкости в реакциях ионной и радикальной полимеризации проанализировано в работах^{9,20}, в которых рассмотрен теоретический подход для количественной оценки изменения вязкости.

В ходе реакции система может стать гетерогенной, вследствие чего кинетика процесса изменится. Анализ кинетики химических реакций в гомогенных и гетерогенных полимерных расплавах на примере реакции этерификации между 1-нафтилуксусной кислотой (НУК) и статистическим сополимером этилена, этилакрата и глицидилметакрилата (СоГМА) проведен в работе²¹. При добавлении в гомогенную систему НУК–СоГМА инертного полимера полистирола (ПС) получали гетерогенную систему. Полистирол и СоГМА не смешиваются, а НУК смешивается с обоими полимерами в области исследованных концентраций и температур. Было показано, что механизмы этих реакций идентичны, а скорость диффузии НУК во много раз превышает скорость реакций в обеих системах.

Таким образом, чтобы получать материалы с однородным и субмикроскопическим распределением дисперсной фазы, необходимо выполнение условия (1).

2. Влияние времени пребывания системы в экструдере-реакторе

В экструдере-реакторе реакция полностью проходит при условии

$$\tau_r \ll \tau_f, \quad (2)$$

где τ_f — среднее время пребывания реакционной системы в экструдере-реакторе (ниже — время пребывания). Оно определяется отношением длины экструдера (l) к продольной составляющей скорости потока (V)

$$\tau_f = \frac{l}{V}. \quad (3)$$

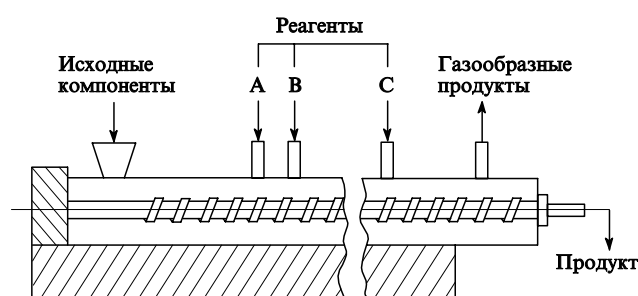


Рис. 1. Схема экструдера-реактора.

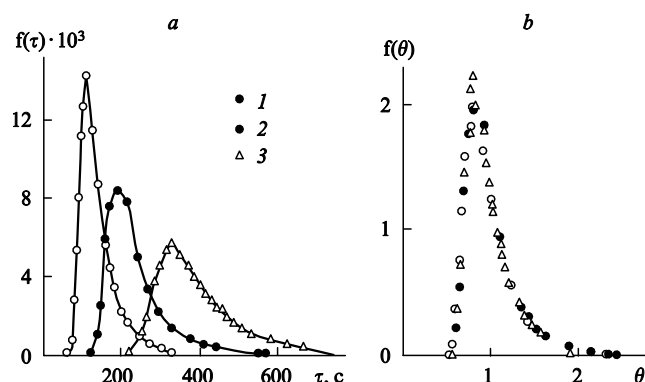


Рис. 2. Функция распределения времен пребывания в размерной (а) и в безразмерной (b) форме в зависимости от производительности Q и скорости вращения шнека N при постоянном значении $Q/N = 1/43 \text{ кг} \cdot \text{мин} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{об}^{-1}$.
 $Q = 5.6 \text{ кг} \cdot \text{ч}^{-1}$, $N = 240 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ (1); $Q = 3.5 \text{ кг} \cdot \text{ч}^{-1}$, $N = 150 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ (2); $Q = 2.1 \text{ кг} \cdot \text{ч}^{-1}$, $N = 90 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ (3).²⁴

В общем случае время пребывания определяется некоторой функцией распределения.²² Вид функций распределения $f(\tau)$ для двухшнекового экструдера ZSK-30 фирмы «Werner and Pfleiderer» (Германия) с вращением шнеков в одном направлении (отношение длины шнека к его диаметру $l/d = 42$) иллюстрирует рис. 2,а. Функция распределения времен пребывания $f(\theta)$ от безразмерного времени

$$\theta = \frac{\tau}{\tau_f},$$

где τ — текущее время пребывания реакционной системы в реакторе, представлена на рис. 2,б. Видно, что с ростом производительности Q и скорости вращения шнека N кривые $f(\theta)$ сдвигаются к меньшим временам, т.е. τ_f уменьшается, а кривые $f(\theta)$ совмещаются. Авторы предполагают, что интенсивность механического смешения значительно не меняется при варьировании Q и N при постоянном отношении Q/N . В то же время функция распределения времен пребывания, характеризующая макросмешение, изменяется. Соотношение между конвективным и молекулярным процессами переноса вещества в потоке характеризуется числом (критерием) Пекле (Pe)²⁴

$$\text{Pe} = \frac{Vl}{D},$$

где D — коэффициент диффузии. На рис. 3 представлена зависимость числа Пекле от τ_f . Видно, что Pe растет с увеличением τ_f . Эта зависимость построена по данным работы²³. К сожалению, авторы не привели величин, на основании которых были вычислены числа Пекле. При малых значениях Pe преобладает молекулярная диффузия, а

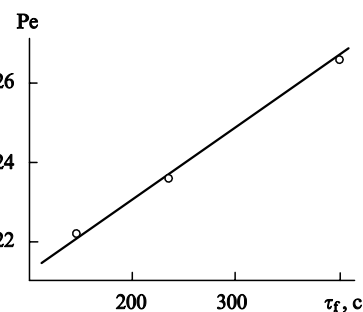


Рис. 3. Зависимость числа Пекле от времени пребывания.

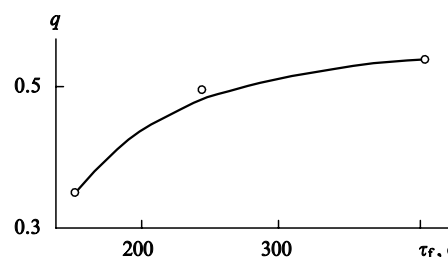


Рис. 4. Зависимость степени прививки ГМА к ПП (q) от времени пребывания при $l/d = 42$, $Q/N = 1/43 \text{ кг} \cdot \text{мин} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{об}^{-1}$.

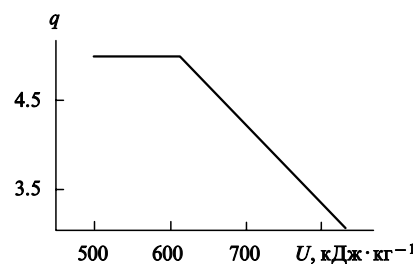


Рис. 5. Зависимость степени прививки от величины энергии, подведенной к единице массы реакционной системы при $Q/N = 1/43 \text{ кг} \cdot \text{мин} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{об}^{-1}$ (см.²⁴).

при больших — конвективный перенос. Следовательно, с увеличением времени пребывания τ_f , т.е. при уменьшении производительности Q и скорости вращения шнеков N растет вклад конвективного переноса.

Оказалось, что время пребывания является основным параметром, контролирующим степень прививки (q), например глицидилметакрилата (ГМА) к полипропилену (ПП). С уменьшением Q и N увеличиваются τ_f и q (рис. 4). В то же время с увеличением подводимой энергии к единице массы реагирующей системы U степень прививки уменьшается (рис. 5).

Таким образом, степень прививки определяется в основном механизмом смешения, а не энергозатратами.

III. Реакции прививки низкомолекулярных соединений к полимерам

1. Реакции прививки к полипропилену

Модификацию полимеров проводят для улучшения совместимости полимерных смесей. Известно, что для этой цели широко используют блок- и привитые сополимеры.²⁵ В работе⁴ описано получение методом реакционного смешения различных смесей полимеров. Синтезу привитых сополимеров полиолефинов методом реакционной экструзии посвящен обзор²⁶. В нем проанализированы механизмы прививки и структуры привитых сополимеров в зависимости от условий проведения процесса.

Одним из широко исследуемых полимеров является ПП. Прививка ГМА к ПП протекает по радикальному механизму. Предельная степень прививки возрастает с увеличением концентрации пероксида,²³ а также с введением стирола в качестве второго мономера. В последнем случае значение M_w увеличивается от 220 000 (в отсутствие стирола) до 350 000 (в присутствии стирола).

Следующая стадия после прививки — это смешение полимеров, при котором протекают реакции привитых полимеров с другими компонентами смеси, приводящие к улуч-

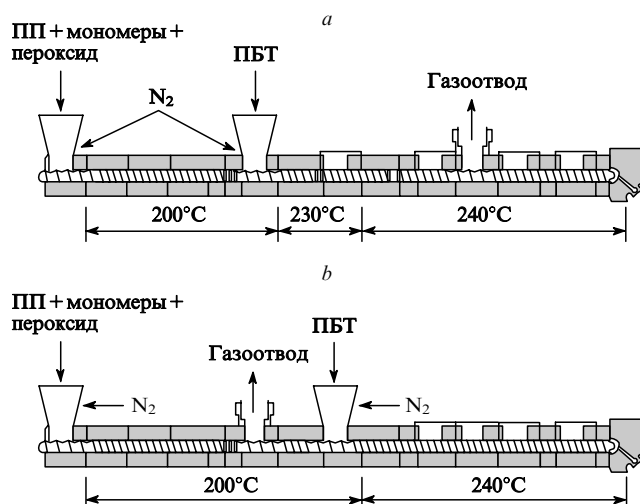


Рис. 6. Примеры конфигурации экструдеров для совмещения процессов модификации ПП и последующего его смешения с ПБТ.²⁸

шению межфазного взаимодействия. Решению проблем, возникающих при проведении двух процессов — функционализации и химического смешения — в одну стадию в экструдере, посвящены исследования^{27, 28}.

В работе²⁷ для улучшения совместимости *in situ* процесс взаимодействия ПП и полибутилентерефталата (ПБТ) (ПП : ПБТ = 70 : 30) проводили в одну стадию в двухшнековом экструдере ZSK-30 фирмы «Werner and Pfleiderer» (Германия) с вращением шнеков в одном направлении с $d = 30$ мм и $l/d = 42$. На рис. 6 представлены схемы возможных конфигураций экструдеров.²⁸ Экструдер разделен на две зоны: в первой происходит прививка ГМА к ПП и во второй — взаимодействие между ГМА, привитым к ПП, и карбоксильной группой ПБТ.

Оказалось, что при изменении совместимости смеси ПП–ПБТ меняется ее морфология. В случае смешения исходных компонентов размер частиц дисперсной фазы ПБТ больше, чем при смешении привитого ПП и ПБТ. Во втором случае улучшается и межфазное взаимодействие.

График функции распределения времен пребывания при взаимодействии ПП и ПБТ²⁷ аналогичен графику рассмотренной выше функции распределения времен пребывания (см. рис. 2,а) и с увеличением производительности Q и вращения шнеков N сдвигается к меньшим временам. В безразмерных координатах графики этих функций совмещаются (см. рис. 2,б).²⁴ Значения предельного удлинения при растяжении и ударной вязкости зависят от времени пребывания системы в экструдере. С уменьшением Q и N время пребывания увеличивается и, соответственно, предельное удлинение (ε_b) и ударная вязкость (I) возрастают (рис. 7).

В работе²⁸ рассмотрено влияние природы и концентрации соединений, прививаемых к ПП, количества инициатора (пероксида) и других параметров на реакцию модификации ПП. Оказалось, что из трех исследуемых соединений — акриловой кислоты (АК), малеинового ангидрида (МА) и ГМА — наиболее эффективным при модификации ПП–ПБТ является ГМА. Оптимизация условий данного процесса позволяет повысить значения предельного удлинения при растяжении и ударной вязкости модифицированной смеси ПП : ПБТ = 70 : 30 в 15–20 раз по сравнению со значениями этих величин для аналогичной механической смеси. Дальнейшее увеличение содержания ПБТ приводит к уменьшению предельного удлинения при растяжении и ударной вязкости модифицированной смеси ПП–ПБТ, как полагают авторы, вследствие возможной сшивки.

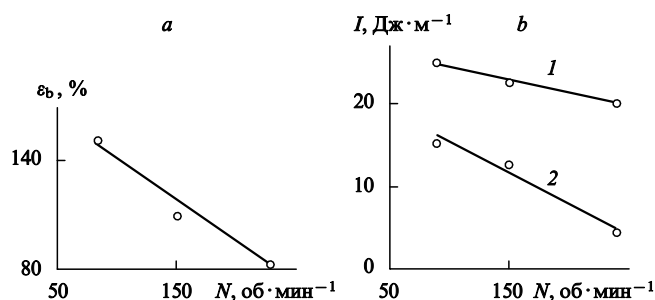


Рис. 7. Зависимость предельного удлинения при растяжении (a) и ударной вязкости (b) от скорости вращения шнека при $Q/N = 1/30$ кг·мин·ч⁻¹·об⁻¹ (см.²⁷). Температура 0 (1) и –20 °C (2).

При сравнении свойств смесей, полученных методом, предложенным в работе²⁷, и традиционным способом в две стадии, оказалось, что предельное удлинение при растяжении и ударная вязкость у смесей, полученных в одну стадию, выше, чем у смесей, полученных в две стадии.⁸

Значительное число исследований посвящено прививке МА к ПП.^{29–34} В работе²⁹ показано, что зависимость степени прививки от количества МА имеет максимум при использовании в качестве инициатора 2,5-диметил-2,5-бис(*трет*-бутилперокси)гексана. Это обусловлено тем, что с ростом содержания МА система ПП–МА становится двухфазной и эффективная концентрация МА и пероксида уменьшается. В данном случае прививку проводили в смесителе периодического действия при 215–220 °C в течение 15 мин и скорости вращения ротора 64 об·мин⁻¹. Если прививку осуществляют в двухшнековом экструдере (200 °C, $\tau_r = 3$ мин, скорость вращения шнеков 75 об·мин⁻¹), то степень прививки увеличивается, однако экструдат подвержен значительной деструкции.

При модификации ПП протекает деструкция. Уменьшение степени деструкции полимера — одна из важных задач при прививке. Установлено,²³ что присутствие электронодонорного мономера, например стирола, увеличивает степень прививки МА к ПП и значительно уменьшает степень деструкции.

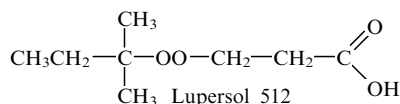
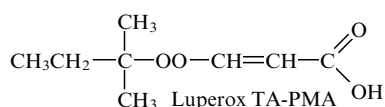
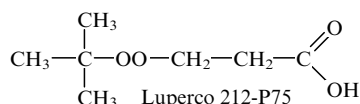
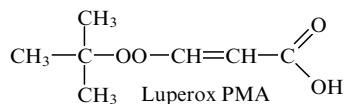
Аналогичный результат — экстремальная зависимость степени прививки МА к ПП — получен авторами статей^{30, 31}. В этих работах было исследовано влияние содержания МА и 46,5%-ного концентрата 2,5-диметил-2,5-бис(*трет*-бутилперокси)гексана в CaCO_3 , скорости вращения ротора и продолжительности реакции на степень прививки МА к ПП и изменение молекулярной массы (ММ). Смешение проводили в реометре фирмы «Haake torque rheometer System 90» (Германия), оборудованном смесителем фирмы «Rheomix 600» (Германия). Было установлено, что повышение концентрации пероксида приводит к увеличению степени прививки и уменьшению ММ. Зависимость степени прививки от концентрации МА имеет максимум, положение которого определяется скоростью вращения ротора и продолжительностью реакции. Деструкция ПП сложным образом зависит от концентрации МА: при высоком содержании МА значение показателя текучести расплава (ПТР) уменьшается, т.е. деструкция ПП затормаживается.

В работах^{32–34} сопоставлены процессы прививки МА к ПП различной стереорегулярности в расплаве и в растворе в присутствии пероксида дикумила. Для данного процесса также наблюдали экстремальную зависимость степени прививки от концентрации МА и пероксида. Степень прививки в расплаве была выше, чем в растворе (растворители — ксилол, декалин). При этом максимальная степень прививки к атактическому ПП выше, чем к изотактическому ПП. Однако

модифицированный атактический ПП имеет бóльшую композиционную неоднородность.

В реакциях прививки в качестве радикальных инициаторов применяли пероксиды различного типа. Естественно, возникает вопрос, как влияет природа пероксида на кинетику прививки?

Ряд функциональных пероксидов (пероксиэфиров) исследован в работе³⁵. Ниже представлены химические структуры функциональных пероксидов (приведены фирменные названия), имеющих асимметричную структуру.



Смешение ПП и пероксида проводили в двухшнековом экструдере фирмы «Naake Rheochord 90» (Германия) с вращением шнеков в противоположных направлениях. Скорость вращения шнеков была равна 15 об·мин⁻¹, что соответствовало времени пребывания ~ 7 мин. Реакцию проводили в атмосфере азота. Предполагалось, что пероксиды распадаются полностью за время пребывания в экструдере.

Авторами работы³⁵ изучены степень прививки карбоновой кислоты к ПП и деструкция ПП. Оказалось, что при использовании пероксидов, при распаде которых образуются метильные радикалы, прививка проходит более эффективно, чем при использовании пероксидов, при распаде которых образуются этильные радикалы. Рост числа полимерных радикалов приводит к увеличению степени прививки и деструкции ПП. Аналогичный эффект наблюдали и при образовании радикалов с двойными связями.

Таким образом, варьирование молекулярной структуры пероксида позволяет изменять степень прививки функциональных групп к ПП.

Прививку МА к ПП можно проводить, используя не только радикальные процессы, сопровождающиеся интенсивной деструкцией ПП, но и другие типы реакций. Чтобы уменьшить деструкцию при радикальном способе модифицирования ПП и сделать этот процесс контролируемым, проводят «специфическую» функционализацию — реакцию, при которой взаимодействуют концевые винилиденовые группы с различными соединениями. Среди таких реакций наиболее удобной для проведения в экструдере является еновый синтез по Альдеру.³⁶ Скорость этого синтеза зависит от кислотности и основности енового и енофильного фрагментов и условий реакции. Она возрастает, если используют кислоты Льюиса.

В работе³⁶ изучали прививку МА к ПП, используя кислоты Льюиса (SnCl₂, RuCl₂), в двухшнековом экструдере LSM 30.34 фирмы «Leistritz» (Германия) с вращением шнеков в одну сторону ($d = 34$ мм; $l/d = 42$).

Было показано,³⁶ что прививка МА к ПП с помощью енового синтеза по Альдеру протекает без существенной деструкции. Увеличение температуры реакции и концентрации МА приводит к росту степени прививки, которая возрастает также с улучшением смешения. Найдено, что RuCl₂

является более активным катализатором этого процесса, чем SnCl₂.

2. Реакции прививки к полиэтилену

Другим широко используемым в смесях полимером является полиэтилен (ПЭ), причем число различных типов ПЭ больше, чем число типов ПП. Поэтому интересно проанализировать влияние прививки на ПЭ в зависимости от его структуры. Работа³⁷ посвящена исследованию прививки диэтилового эфира малеиновой кислоты (ДЭЭМК) к полиэтилену высокой плотности (ПЭВП) и линейному полиэтилену низкой плотности (ЛПЭНП) в двухшнековых экструдерах с вращением шнеков в одном направлении двух типов: ZSK-30 фирмы «Werner and Pfleiderer» и ECS-2E25 фирмы «Berstorff» (Германия). Варьировали конфигурацию шнеков, температуру по зонам и последовательность введения компонентов в экструдер. Было проанализировано влияние различных параметров на функцию распределения времен пребывания. Как и для ПП, эффективность прививки определялась временем пребывания. Когда время задержки переноса и среднее время пребывания превышали критические значения, число свободных радикалов уменьшалось из-за вторичных реакций (например, термоокисления, механохимической деструкции и/или разветвления цепи — образования длинных разветвлений для ЛПЭНП), что приводило к снижению степени прививки.

Увеличение степени прививки с повышением концентрации инициатора не зависело от конфигурации шнека и типа экструдера. При этом молекулярно-массовое распределение (ММР) привитого ЛПЭНП практически не изменялось по сравнению с ММР для исходного образца. Однако \bar{M}_w привитого ПЭВП уменьшается и ММР сужается. Следовательно, степень прививки к ПЭ определяется временем пребывания в экструдере, а ММР — природой ПЭ.

В работе³⁷ было также изучено влияние природы пероксида: сравнивали действие 90%-ного раствора 2,5-диметил-2,5-бис(*т*реп-бутилперокси)гексана и пероксида дикумила. Установлено, что второй инициатор менее эффективен.

Статья³⁸ посвящена исследованию влияния степени прививки на реологические и теплофизические свойства. Показано, что реологические характеристики более чувствительны к прививке, чем структурные параметры, определяемые с помощью теплофизических измерений. При низких частотах механического воздействия наблюдали рост динамической вязкости с увеличением степени прививки. Отмечено, что полученные материалы лучше совместимы с полиамидами и полиэфирами.

Реологические свойства модифицированного ЛПЭНП также более чувствительны, чем характеристики молекулярной структуры, к изменениям, обусловленным реакциями при низких концентрациях пероксида.^{39,40} В этих работах ЛПЭНП в присутствии инициатора 2,5-диметил-2,5-бис(*т*реп-бутилперокси)гексана экструдировали, используя двухшнековый экструдер фирмы «Leistritz» (Германия) с вращением шнеков в одну сторону ($d = 34$ мм; $l/d = 35$). При этом варьировали конфигурацию шнека. Концентрация пероксида была низкой, чтобы предотвратить реакцию сшивки. В этом случае ММР уширилось за счет роста доли высокомолекулярной фракции, причем доля этой фракции возрастала с увеличением содержания пероксида.

Различными методами (эксклюзионная жидкостная хроматография, ядерный магнитный резонанс, дифференциальная сканирующая калориметрия) авторы определили число и длину боковых групп. Отмечено уменьшение числа ненасыщенных связей на концах макромолекул в модифицированном ЛПЭНП. На основе полученных результатов был предложен механизм реакции.

Установлено, что увеличение комплексной вязкости при низких частотах воздействия обусловлено образованием

Таблица 1. Влияние концентрации пероксида и ТМПТА на механические свойства сшитого ПЭВП.

[Пероксид] ^a	[ТМПТА] ^a	ПТР, г за 10 мин	<i>D</i>	<i>I</i>	<i>E</i>	σ_y	ε_b
—	—	4.74	61	148	1290	27.5	600
0.05	—	1.62	62	576	1290	30.0	20
—	0.3	0.95	62	1084	1400	37.5	30
0.05	0.3	0.037	64	770	1440	42.0	30
0.01	0.1	1.78	62	908	1340	35.0	30
0.01	0.2	0.98	63	1032	1410	39.0	20
0.02	0.1	0.49	61	1011	1340	35.5	20
0.02	0.2	0.13	62	1016	1420	38.5	20

Примечание. Здесь и в других таблицах приняты следующие обозначения: *D* — твердость (в усл. ед.), *I* — ударная вязкость по Изоду (в Дж·м⁻¹), *E* — модуль упругости при изгибе (в МПа), σ_y — предел текучести (в МПа), ε_b — предельное удлинение при растяжении (%).
^a Концентрации пероксида и ТМПТА приведены в мас. частях на 100 мас. частей ПЭВП.

небольшого числа длинноцепных разветвлений. Изменения молекулярных параметров ЛПЭНП при модификации влияли не только на сдвиговые характеристики потока, но и на его свойства в продольном направлении. Модифицированные ЛПЭНП имели более высокие значения вязкости в продольном направлении. Однако при этом уменьшалась деформируемость при растяжении. С ростом концентрации пероксида уменьшалась степень разбухания экструдата. Эффективность модификации ЛПЭНП при экструзии существенно зависела от температуры и качества смешения.

Влияние экструзии ПЭ на процессы сшивки и деструкции изучено в работе⁴¹. Описано влияние пероксида — 1,3-бис-(трет-бутилпероксизопропил)бензола (система 1) и смеси пероксид–триметилпропантриакрилат (ТМПТА) (система 2) и пероксид–парабензохинон (ПБХ) (система 3) на сшивку ПЭВП при экструзии в двухшнековом экструдере (*d* = 25 мм; *l/d* = 30) при 230°C.

Показано, что ПТР резко уменьшался с увеличением концентрации пероксида в системе 1, менее резко — в системе 2, и незначительно возрастал в системе 3. Последний результат обусловлен, по всей видимости, деструкцией ПЭВП.

Теплофизические свойства модифицированного ПЭВП зависят от концентрации пероксида сложным образом. Температуры плавления $T_{пл}$ и кристаллизации $T_{кр}$ возрастают с увеличением концентрации пероксида, в то же время $T_{пл}$ уменьшается, а $T_{кр}$ возрастает с увеличением содержания иницирующей системы на основе пероксид–ТМПТА. Теплота плавления вначале возрастает, а затем уменьшается с увеличением концентрации инициатора.

Влияние концентрации пероксида и ТМПТА на механические характеристики можно проследить по данным табл. 1. Видно, что ударная вязкость возрастает в ~7 раз по сравнению с ударной вязкостью исходного ПЭВП.

3. Реакции прививки к тройному этилен-пропиленовому сополимеру и полилактиду

В работе⁴² исследована прививка МА к тройному этилен-пропиленовому сополимеру (СКЭПТ, содержание этилена 56 мас.%, этилиденнорборнена — 5.7 мас.%) в смесителе фирмы «Haake-Buchler Rheomix 750» (Германия) при ~160°C. В качестве инициатора использовали пероксид дикумила. Показано, что количество гель-фракции вначале возрастает до содержания МА 4 мас.%, а затем уменьшается. В то же время количество гель-фракции монотонно увеличивается с ростом концентрации пероксида.

Степень прививки к СКЭПТ так же, как и к полиолефинам, экстремально зависит от содержания МА: она растет с

увеличением МА до 3 мас.%, а затем уменьшается. С увеличением концентрации пероксида степень прививки возрастает. При этом протекают реакции сшивки и деструкции.

Введение в реакционную систему донора электронов, например амида стеариновой кислоты, подавляет побочные реакции — сшивку и деструкцию. Оптимальное содержание амида стеариновой кислоты составляет ~20 мас.%.
Прививку МА исследовали также и на других типах полимеров. В работе⁴³ изучали прививку МА к полилактиду в двухшнековом экструдере с вращением шнеков в одном направлении фирмы «Baker Perkins» (Великобритания). Полилактид — биodeградирующий полимер, который широко применяют в медицине. В качестве инициатора использовали 2,5-диметил-2,5-бис(трет-бутилперокси)гексан. Показано, что с увеличением концентрации инициатора степень прививки растет, а ММ уменьшается (показатель текучести расплава увеличивается). При этом отношение среднемассовой молекулярной массы к среднечисленной молекулярной массе \bar{M}_w/\bar{M}_n практически не меняется. Оказалось, что даже небольшое количество МА, привитого к полилактиду, существенно улучшает межфазную адгезию в смесях и композитах на основе полилактида.

IV. Реакции между концевыми группами полимеров

Реакцию удлинения цепи ПБТ за счет взаимодействия эпоксидных групп диглицидилтетрагидрофталата с гидроксильными и карбоксильными концевыми группами ПБТ изучали в работе⁴⁴.

Синтез ПБТ с высокой молекулярной массой — весьма сложная задача. Промышленный процесс полимеризации позволяет получать ПБТ с ПТР > 20 г за 10 мин, а ПБТ с относительно низкой ММ имеет плохие механические свойства. Поэтому проблема удлинения цепи актуальна. Одним из возможных путей такого удлинения является взаимодействие бифункциональных соединений с концевыми группами ПБТ. В работе⁴⁴ реакцию эпоксидных групп с карбоксильной и гидроксильной группами ПБТ проводили в смесителе фирмы «Haake Rheomix 600» (Германия). Скорость ротора варьировали от 30 до 120 об·мин⁻¹, а температуру от 230 до 280°C. С повышением температуры и скорости сдвига продолжительность реакции концевых групп ПБТ с эпоксидными группами уменьшалась из-за увеличения скорости диффузии последних. Оказалось, что продолжительность реакции составляет ~3 мин при 260°C. Поэтому данную реакцию можно проводить в одно- или двухшнековом экструдерах.

Результаты механических и реологических испытаний ПБТ после взаимодействия эпоксидных групп с гидроксильными и карбоксильными группами приведены в табл. 2. Видно, что ПТР резко уменьшается с увеличением содержания эпоксидных групп, а ударная вязкость по Изоду и предельное удлинение возрастают. Полученный ПБТ имеет более высокую термостабильность.

Однако наряду с рассмотренной реакцией возможна реакция сшивания; степень сшивания увеличивается с ростом длины цепи. Реакция сшивания начинается при концентрации эпоксидных групп более 1.2 мас.%; при концентрации этих групп 1.4 мас.% наблюдали образование 7.97 мас.% гель-фракции.

Улучшение совместимости ПП и жидкокристаллического сополиэфира Vectra A900 (ЖКС) за счет взаимодействия эпоксидных групп сополимера этиленглицидилметакрилата (содержащего 12% ГМА) (ЭГМАС) с гидроксильными и/или карбоксильными группами было исследовано в работе⁴⁵. Установлено, что на границе раздела фаз ПП–ЖКС образуется привитой к ЖКС сополимер ЭГМАС и уменьшается поверхностное натяжение. Смешение проводили в двухшнековом экструдере (*d* = 30 мм) с вращением шнеков в одном

Таблица 2. Влияние содержания эпоксидных групп [Э] на механические свойства ПБТ.⁴¹

[Э], мас. %	σ_b , МПа	ε_b , %	σ_{bn} , МПа	I , Дж·м ⁻¹	ПТР, г за 10 мин
0	53.7	50.2	88.6	19.9	35.4
0.4	54.4	62.3	91.2	20.2	29.8
0.5	53.9	76.9	91.7	22.9	23.5
0.7	52.3	101.8	93.2	23.2	17.8
0.8	52.6	130.4	89.3	24.1	15.4
0.9	52.3	267.7	93.3	25.7	13.1
1.0	53.5	262.5	92.1	26.3	10.3
1.2	53.0	278.5	92.5	34.4	8.4
1.3	53.0	329.2	93.0	39.2	5.0
1.4	52.9	360.1	92.4	51.9	3.6
1.6	52.1	360.0	92.2	49.5	2.6

Примечание. Приняты следующие обозначения: σ_b — предел прочности при растяжении, σ_{bn} — предел прочности при изгибе.

направлении в температурном диапазоне 265–290°C. В приготовленных таким способом смесях ПП – ЖКС увеличиваются предел прочности при растяжении и ударная вязкость. Области ЖКС имеют меньший размер, а кристалличность ПП ниже, чем в смесях, полученных традиционным (механическим) методом. Применение в качестве катализатора этилтрифенилбромистого фосфония улучшает совместимость смеси за счет реакции прививки.

Большой класс полимерных смесей получен на основе полиамидов (ПА).¹ Улучшение совместимости за счет увеличения взаимодействия между компонентами является одним из основных способов модификации ударопрочных материалов.

Авторы работы⁴⁶ исследовали смеси нейлона-6 с тройным сополимером акрилонитрила, бутадиена и стирола (АБС) и сополимером стирола с акрилонитрилом (САН), используя сополимеры ГМА с метилметакрилатом (ММА) как соединения, улучшающие совместимость. Глицидилметакрилат содержит эпоксигруппу, которая может реагировать с концевыми группами ПА, а полиметилметакрилат (ПММА) смешивается с САН-фазой АБС при всех содержаниях акрилонитрила. Смеси готовили в одношнековом экструдере фирмы «Killion» (Германия) ($d = 25.4$ мм; $l/d = 30$) при 240°C и скорости вращения шнека 40 об·мин⁻¹ или в двухшнековом экструдере фирмы «Baker-Perkins» с вращением шнеков в одну сторону при 240°C и скорости вращения шнеков 170 об·мин⁻¹.

На рис. 8 представлена зависимость среднemasового размера частиц САН (\bar{d}_w) от содержания ГМА в сополимере ГМА – ММА. Сложный характер изменения \bar{d}_w обусловлен химической реакцией между эпоксигруппами и аминными и

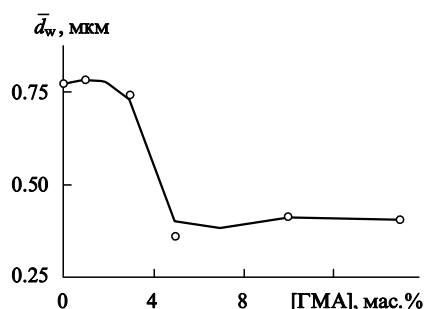


Рис. 8. Зависимость среднemasового размера частиц САН от содержания ГМА в сополимере ГМА – ММА. Смесь нейлон-6:САН:ГМА – ММА = 75:20:5. Сополимер САН содержал 25% акрилонитрила. В отсутствие ГМА – ММА исследовали смесь нейлон-6:САН = 75:25.⁴³

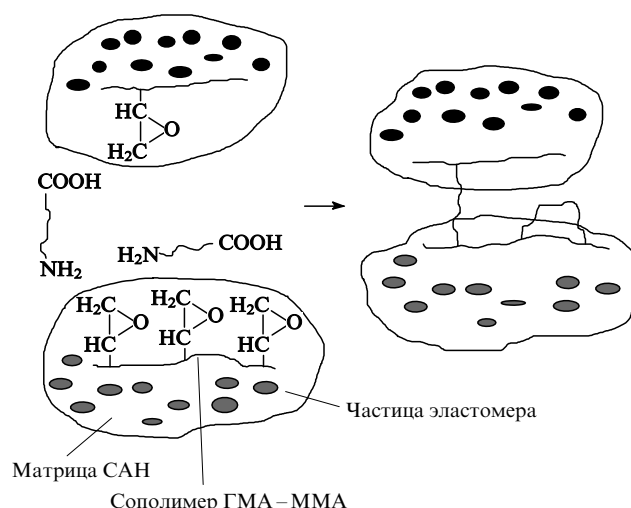


Рис. 9. Схема реакции между нейлоном-6 и сополимером ГМА – ММА в смеси нейлон-6 – АБС – (ГМА – ММА).⁴³

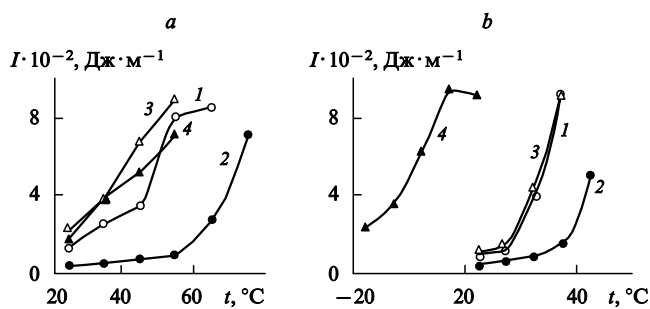


Рис. 10. Температурные зависимости ударной вязкости по Изоду для смеси нейлон-6 – АБС (1) и тройных смесей нейлон-6:АБС: (ГМА – ММА) = 47.5:47.5:5.0 при содержании ГМА 3 (2), 5 (3) и 10% (4) в одношнековом (a) и двухшнековом (b) экструдерах.⁴³

кислотными концевыми группами нейлона-6 на межфазной границе (рис. 9). При этом из-за природы ПА формируются петлеобразные и мостиковые структуры между доменами.

Установлено, что при введении сополимера, содержащего 3 мас. % ГМА, ударная вязкость по Изоду уменьшается (рис. 10). При содержании ГМА 5 и 10 мас. % наблюдали увеличение ударной вязкости. При более интенсивном смешении с использованием двухшнекового экструдера наблюдали значительное уменьшение доменов дисперсной фазы и повышение ударной вязкости.

V. Реакции трансэтерификации и обменные процессы

В работе⁴⁷ исследована кинетика реакции трансэтерификации между полиэтилентерефталатом (ПЭТФ) и сополиэфирами оксibenзойной кислоты (ПОБ – ПЭТФ) при соотношениях компонентов 85:15, 70:30, 50:50 в смесителе фирмы «Brabender Plasticorder» (Германия) при 275, 285 и 293°C. Исследовали два типа сополиэфиров с соотношениями ПОБ:ПЭТФ, равными 40:60 (Р46) и 60:40 (Р64). Было показано, что реакция описывается кинетическим уравнением второго порядка, а эффективная константа скорости реакции зависит от соотношения компонентов и температуры.

Другой тип реакций — обменные процессы между полигидроксиэфиром бисфенола А и сегментированным сополиэфиром Hytrel — исследован в работе⁴⁸. Сополиэфир представляет собой термопластичный эластомер, состоящий

из жестких кристаллизующихся блоков тетраметилтерефталата и гибких блоков политетраметилэн-эфиргликоль-терефталат. Смешение компонентов проводили в смесителе фирмы «Brabender Plasticorder». По изменению крутящего момента была изучена кинетика обменных реакций. После 15-минутного смешения обменные процессы заканчиваются и образуются в основном разветвленные и сшитые продукты. Индукционный период не зависел от соотношения компонентов и при 240°C был всегда более 15 мин.

Из-за специфических взаимодействий компоненты данной смеси смешиваются во всех соотношениях. Вследствие этого наблюдается только одна температура стеклования.

VI. Получение термопластичных эластомеров методом динамической вулканизации

Среди процессов реакционного смешения в экструдере-реакторе наиболее перспективным для промышленного применения является динамическая вулканизация.⁴⁹ Образующиеся при динамической вулканизации смесевые термопластичные эластомеры (ТПЭ) представляют собой материалы, которые можно перерабатывать в расплаве как термопластичные полимеры, и которые при температурах эксплуатации обладают свойствами вулканизированных эластомеров. В последние годы интерес к таким материалам, успешно конкурирующим с традиционными каучуками на рынке промышленных резиновых продуктов, возрастает.⁵⁰

Большим преимуществом ТПЭ является то, что их можно многократно перерабатывать. При переработке свойства ТПЭ существенно не меняются. Это позволяет полностью использовать отходы производства ТПЭ и отработанные изделия. Создание полимерных смесей, перерабатывающихся безотходно, является важной экологической задачей, обусловленной накоплением во все возрастающих масштабах отходов пластмасс и потребностью в защите окружающей среды.⁵¹

История создания различных типов ТПЭ до 1987 г. достаточно полно отражена в обзоре⁵². Технология получения современных типов ТПЭ была разработана в исследовании⁴⁹. Авторы предложили метод динамической вулканизации, основанный на принципе *in situ*, когда вулканизация эластомера происходит во время его смешения с термопластичным полимером. Это позволяет получить уникальную морфологию смеси, в которой частицы вулканизированного эластомера диспергированы в непрерывной термопластичной матрице. Данный способ дает возможность получать материал с превосходными эксплуатационными характеристиками, который можно легко перерабатывать по безотходной технологии.⁵³

В работе⁴⁹ рассмотрены композиции на основе одиннадцати различных эластомеров и девяти термопластичных полимеров. Комбинированием этих эластомеров и пластификов получено свыше 75 марок ТПЭ.

1. Механизм динамической вулканизации

Свойства ТПЭ определяются многими параметрами: составом смеси, природой вулканизующих агентов, условиями смешения, температурно-временным режимом формирования сетчатой структуры эластомера и др.

Для создания ТПЭ с высокими механическими характеристиками необходимо смешение дисперсий субмикронных размеров.^{49, 50, 53} Так, для смесей на основе ПП:СКЭПТ = 40:60 предельные значения прочности и удлинения при растяжении возрастают с уменьшением размера доменов (рис. 11). При этом на процесс смешения накладывается химическая реакция сшивания, вследствие которой меняется структура эластомерной фазы и увеличивается вязкость среды, что затрудняет гомогенизацию смеси. Таким образом, чтобы процесс смешения был эффективным и в резуль-

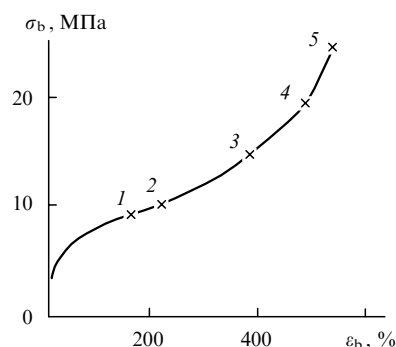


Рис. 11. Диаграммы «напряжение – удлинение» для смесей ПП:СКЭПТ = 40:60 с различным размером доменов эластомерной фазы (× означает разрыв).⁴⁹ Среднечисленный размер доменов, мкм: 1 – 72, 2 – 39, 3 – 17, 4 – 5,4, 5 – 1–1,5.

тате получался материал с однородным субмикроскопическим распределением дисперсной фазы, необходимо выполнение условия (1).

О влиянии плотности сшивок ν_e на предел прочности при растяжении σ_b и остаточное удлинение ε_∞ ТПЭ можно судить по зависимостям, представленным на рис. 12. Видно, что σ_b монотонно возрастает с увеличением ν_e , в то время как ε_∞ резко уменьшается уже при небольших значениях ν_e . Жесткость материала при этом меняется незначительно.

Получение ТПЭ на основе ПП обычно проводят при температурах выше 180°C. Протекающие при таких температурах процессы деструкции ухудшают свойства ПП и эластомерной фазы.⁵⁴ Если в качестве вулканизующих агентов используют пероксиды, то помимо реакций деструкции происходят реакции сшивания компонентов. Поэтому для получения ТПЭ с оптимальными параметрами необходимо знать температурно-временные условия формирования сетчатой структуры эластомера в смеси, а при использовании пероксидов — кинетику деструкции и сшивания ПП и образования межфазных связей полимер – эластомер.

В работе⁵⁵ изучены закономерности сшивания и деструкции полиизопренового эластомера СКИ-3 при 190°C. Были получены данные о содержании золь-фракции и ее ММР в зависимости от продолжительности вулканизации при различном содержании тетраметилтиурамдисульфида (ТМТД) и сульфенамида Ц (СА) в качестве вулканизующих агентов. На рис. 13 представлены типичные гель-хроматограммы золь-фракций эластомера СКИ-3, сшитого при различных отношениях ТМТД:СА. Основной пик хромато-

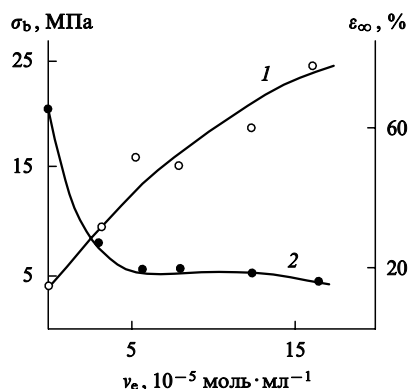


Рис. 12. Влияние плотности сшивок ν_e на предельную прочность при растяжении σ_b (1) и на остаточное удлинение ε_∞ (2).⁴⁷

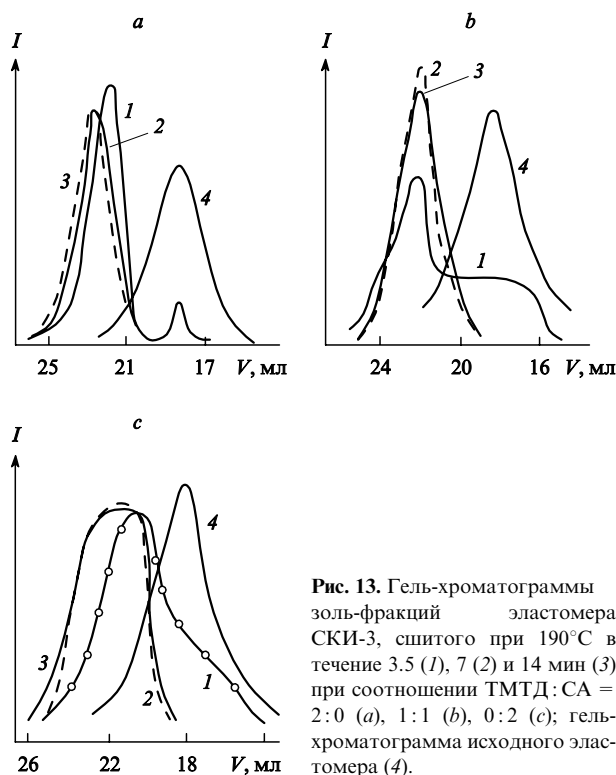


Рис. 13. Гель-хроматограммы золь-фракций эластомера СКИ-3, сшитого при 190°C в течение 3.5 (1), 7 (2) и 14 мин (3) при соотношении ТМТД:СА = 2:0 (а), 1:1 (б), 0:2 (с); гель-хроматограмма исходного эластомера (4).

граммы эластомера после прогрева смещается в сторону низких ММ вследствие истощения наиболее высокомолекулярных фракций каучука. Видно, что скорости вулканизации и деструкции зависят от соотношения компонентов вулканизирующей системы. Так, при времени вулканизации 3.5 мин для ТМТД:СА = 2:0 наблюдается бимодальное распределение (рис. 13,а), для ТМТД:СА = 1:1 — плечо (рис. 13,б), а для соотношения ТМТД:СА = 0:2 — унимодальное широкое распределение, «захватывающее» и область исходных ММ (рис. 13,с). Установлено,⁵⁵ что существует предельное значение ММ золь-фракции сшитого эластомера, практически одинаковое при любом соотношении вулканизирующих агентов в системе. Аналогичная картина наблюдается и при более продолжительной вулканизации — 14 мин (см. рис. 13, кривые 3).

Для смеси эластомера и полимера кинетика и механизм деструкции могут существенно измениться. В работе⁵⁶ показано, что период индукции окисления смесей ПП–СКЭПТ при 110°C увеличивается по сравнению с периодом индукции окисления исходного ПП, а при определенном соотношении эластомера и ПП он превышает даже период окисления СКЭПТ. При введении вулканизирующего агента устойчивость материала к окислению возрастает и зависит от типа вулканизирующей системы каучука. Образующиеся при деструкции продукты вызывают изменения структуры смеси и соответственно изменения свойств ТПЭ. Особенно отчетливо это влияние проявилось при использовании пероксида в качестве вулканизирующего агента при динамической вулканизации тройных смесей ПЭ–ПП–СКЭПТ.^{57, 58} Было найдено, что с увеличением концентрации пероксида в смесях с большим содержанием ПП значения предела прочности при растяжении σ_b и модуля упругости E уменьшаются, а в смесях с большим содержанием СКЭПТ возрастают. В работе⁵⁹ показано, что в присутствии пероксида дикумила в смеси ПП–нитрильный эластомер реакция сшивания преобладает над реакцией деструкции.

Влияние природы и концентрации вулканизирующей системы на свойства смеси СКЭПТ–ПЭВП было исследовано в работе⁶⁰. Изученные вулканизирующие системы обладают различными индукционным периодом и скоростью

вулканизации СКЭПТ. Серная вулканизирующая система имеет наименьший индукционный период и наиболее высокую скорость вулканизации, а при вулканизации смолами (смоляная система), наоборот, индукционный период наибольший, а скорость вулканизации наименьшая.

В исследованиях кинетики вулканизации систем с различным содержанием вулканизирующих агентов обнаружено, что с увеличением или уменьшением в два раза концентрации этих агентов скорость вулканизации практически не меняется независимо от природы вулканизирующей системы. В то же время, в случае использования серной вулканизирующей системы с уменьшением ее концентрации индукционный период возрастает, а в случае использования смоляной системы — не зависит от ее концентрации.

В работе⁶¹ показано, что плотность сшивок тройного этиленпропиленового сополимера, содержащего в качестве третьего компонента винилнорборнен, зависит экстремально от концентрации пероксида.

Для вулканизатов СКЭПТ максимальное значение предела прочности при растяжении получали, если использовали серную систему, а наиболее высокие значения предельного и остаточного удлинений — если использовали смоляную систему. При увеличении концентрации активаторов (серных агентов) предел прочности на растяжение несколько возрастал. Уменьшение содержания вулканизирующих агентов приводило к некоторому ухудшению прочностных характеристик, увеличению предельного и остаточного удлинений. В случае смоляной системы механические показатели вулканизатов практически не изменялись.

Для образцов ТПЭ содержание вулканизирующих агентов практически не влияло на эластичность по отскоку и твердость. С увеличением концентрации серных агентов деформационно-прочностные характеристики ТПЭ улучшались, а с увеличением концентрации агентов смоляной системы — ухудшались. С уменьшением содержания вулканизирующих агентов уменьшалась прочность и увеличивалось предельное удлинение при растяжении и остаточное удлинение после разрыва.

Влияние природы вулканизирующей системы на физические свойства ТПЭ на основе СКЭПТ–ПП можно проследить по данным табл. 3.⁶² Видно, что при использовании фенольной системы ТПЭ имеют лучшие показатели, особенно по набуханию в масле и остаточному удлинению при сжатии.

Влияет ли термопластичный полимер на кинетику вулканизации эластомера? В работе⁶³ исследовали кинетику вулканизации смеси СКЭПТ–ПП в присутствии сероуксусной системы в интервале температур 120–190°C. Соотношение СКЭПТ:ПП варьировали от 100:0 до 100:100. На кривой вулканизации наблюдали три периода, соответствующих основным стадиям вулканизации (рис. 14): первый — индукционный период, второй — период формирования сетки, третий — период перевулканизации. Показано, что

Таблица 3. Влияние природы вулканизирующей системы на свойства ТПЭ на основе СКЭПТ:ПП = 60:40 мас.%.⁶²

Показатель	Вулканизирующая система		
	серная	диметилалкилфенол	пероксид
D , усл. ед.	43	44	39
σ_b , МПа	24.3	25.6	15.9
$\sigma_{e=100\%}$, МПа	8.00	9.72	8.07
e_b , %	530	350	450
H , %	194	109	225
e'_{∞} , %	43	24	32

Примечание. Приняты следующие обозначения: D — твердость по Shore; $\sigma_{e=100\%}$ — напряжение при удлинении 100%; H — набухание в масле; e'_{∞} — остаточное удлинение при сжатии (22 ч, 100°C).

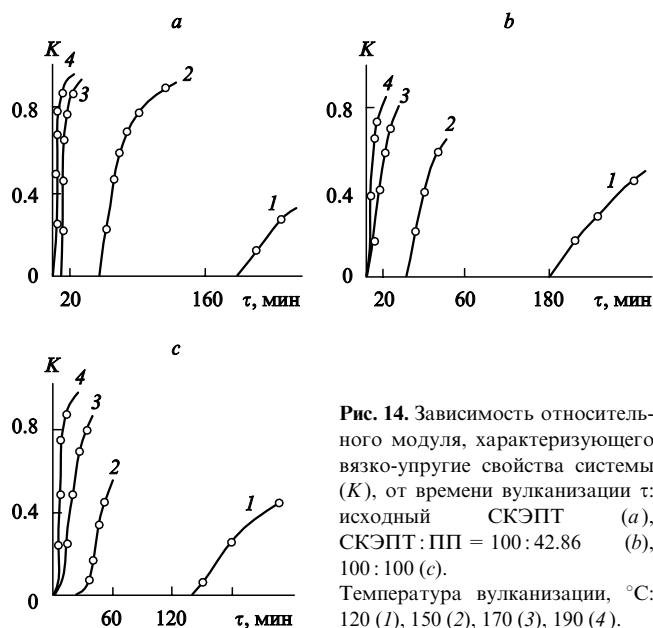


Рис. 14. Зависимость относительного модуля, характеризующего вязко-упругие свойства системы (K), от времени вулканизации τ : исходный СКЭПТ (а), СКЭПТ:ПП = 100:42.86 (б), 100:100 (с). Температура вулканизации, °C: 120 (1), 150 (2), 170 (3), 190 (4).

эффективная энергия активации реакции для исходного эластомера и смесей меняется мало. Она составляет 7.11–11.17 для смесей и 8.85 ккал·моль⁻¹ для эластомера. В то же время индукционный период и константа скорости реакции меняются.

В общем виде кривую вулканизации иллюстрирует рис. 15. Для степени сшивания q на второй стадии можно записать в первом приближении линейное соотношение:⁶⁴

$$q = w_{\max}(\tau - \tau_i). \quad (4)$$

Здесь w_{\max} — максимальная скорость вулканизации, τ — время вулканизации, τ_i — индукционный период. Чтобы приготовить материал с однородным субмикроскопическим распределением дисперсной фазы, необходимо выполнение условия (см. неравенство (1))

$$\tau_m < \tau_i. \quad (5)$$

Время достижения предельной степени сшивания (τ_∞) можно определить из соотношения (4)

$$\tau_\infty = \tau_i + \frac{q_\infty}{w_{\max}}, \quad (6)$$

где q_∞ — предельная степень сшивания.

Деструкция заметно не влияет на структуру материала при

$$\tau_f < \tau_d, \quad (7)$$

где τ_d — индукционный период деструкции.

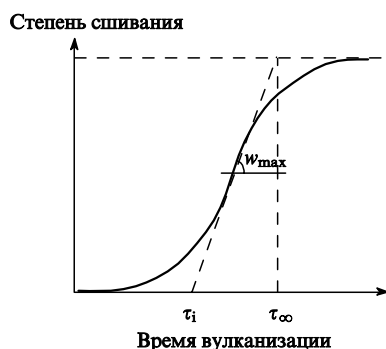


Рис. 15. Кривая вулканизации (общая схема).

За время τ_f необходимо достичь предельной степени сшивания, поэтому

$$\tau_\infty \ll \tau_f. \quad (8)$$

Исходя из неравенств (5)–(8), критерий выбора оптимальных температурно-временных условий динамической вулканизации можно записать следующим образом:

$$\tau_m \leq \tau_i \leq \tau_\infty \ll \tau_f < \tau_d. \quad (9)$$

С учетом этих соотношений, а также критериев

$$\tau_i \geq \frac{R^2}{6D}, \quad (10a)$$

$$w_{\max} \geq \frac{1}{l/V - \tau_i} \quad (10б)$$

или

$$w_{\max} \geq \frac{1}{\tau_d - \tau_i}, \quad (10в)$$

где R — радиус экструдера, D — эффективная константа диффузии, выбирают вулканизирующие агенты и температурно-временной режим формирования ТПЭ.⁶⁴ Данные условия справедливы, когда вулканизирующие агенты вводят в исходный эластомер до смешения.

Проблема последовательности введения компонентов в экструдер-реактор является весьма актуальной. Например, варьируя последовательность введения технического углерода в ТПЭ, можно изменять удельное сопротивление конечного продукта от $3.7 \cdot 10^{13}$ до 2.5 Ом·см.

Знание последовательности введения компонентов и применение критериев (10a)–(10в) позволило разработать процесс динамической вулканизации в одну стадию.⁶⁵

2. Структура и свойства термопластичных эластомеров

Термопластичные эластомеры представляют собой двухфазную систему, в которой сшитые частицы эластомера размером ~ 1 – 2 мкм равномерно распределены в полимерной матрице.^{49, 50, 53}

В работе⁶⁵ динамическую вулканизацию проводили либо в смесителе фирмы «Brabender», либо в двухшнековом экструдере фирмы «Berstorff» (Германия). С учетом критериев формирования ТПЭ (10a)–(10в) были выбраны температурно-временные условия проведения динамической вулканизации, тип и последовательность смешиваемых элементов. В табл. 4 представлены результаты механических и

Таблица 4. Влияние состава ТПЭ на его механические и реологические характеристики.

Состав ТПЭ		E_0 , МПа	E_{100} , МПа	σ_b , МПа	ε_b , %	ПТР ^a	D	ε_∞ , %
[ПП], об. %	[СКЭПТ], об. %							
40	60	100	67	4.5	5.7	270	20.2	86
35	65	100	55	3.8	5.9	345	17.5	80
30	70	100	42	3.6	6.2	380	11.1	69
25	75	100	36	3.4	7.8	452	2.3	65
30	70	20	58	4.4	12.8	685	0.8	80
30	70	30	52	4.2	9.7	500	4.3	72
30	70	40	47	3.9	8.2	446	6.2	69

Примечание. Приняты следующие обозначения: M — содержание масла (мас. частей на 100 мас. частей эластомера), E_0 — начальный модуль упругости, E_{100} — модуль упругости при 100%-ном растяжении, D — твердость по Шору (в усл. ед.), ε_∞ — остаточное удлинение при растяжении.

^a Дано в г за 10 мин.

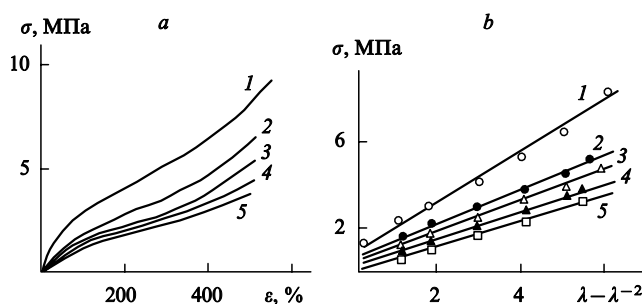


Рис. 16. Диаграммы растяжения σ – ε (a) и σ – $(\lambda - \lambda^{-2})$ (b). Значения λ при скорости растяжения $2.4 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ приведены для разных температур, °C: 20 (1), 50 (2), 75 (3), 100 (4) и 125 (5).

реологических испытаний ТПЭ, полученных при варьировании компонентов в смеси. Видно, что с увеличением содержания ПП возрастают жесткость и остаточное удлинение ТПЭ, т.е. его свойства как эластомера ухудшаются. В то же время реологические характеристики (ПТР) улучшаются. С увеличением содержания масла реологические характеристики улучшаются, а прочностные ухудшаются. Аналогичные результаты приведены и в работе⁴⁹.

3. Деформация термопластичных эластомеров

Механизм деформации ТПЭ еще недостаточно изучен.⁶⁶ До сих пор не ясно, почему механические свойства ТПЭ при комнатной температуре определяются свойствами дисперсной фазой, а не матрицы.^{67, 68}

На рис. 16 представлены диаграммы растяжения ТПЭ в координатах σ – ε при скорости растяжения $2.4 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ и различных температурах.⁶⁶ Подобную форму диаграмм наблюдали и при других скоростях растяжения. Все образцы растягивались без формирования «шейки». Диаграммы σ – ε при $\varepsilon > 3\%$ хорошо спрямляются в координатах σ – $(\lambda - \lambda^{-2})$, где $\lambda = 1 + \varepsilon$ (рис. 16,b). При малых удлинениях ($\varepsilon < 3\%$) наблюдали резкий рост (скачок) σ . Полученные результаты можно описать уравнением

$$\sigma = \sigma_0 + G(\lambda - \lambda^{-2}). \quad (11)$$

Здесь σ_0 — величина скачка; G — модуль, определяемый по тангенсу наклона прямой.

Таким образом, напряжение является суммой двух составляющих: напряжения, которое быстро возрастает с деформацией и достигает значения σ_0 , и напряжения, которое линейно зависит от $\lambda - \lambda^{-2}$. Оказалось, что величина скачка σ_0 линейно уменьшается с повышением температуры и не зависит от скорости растяжения (рис. 17). При $T \rightarrow 145^\circ\text{C}$ величина $\sigma_0 \rightarrow 0$. Это значение температуры соответствует началу плавления ПП. Поэтому было предположено, что σ_0 определяется

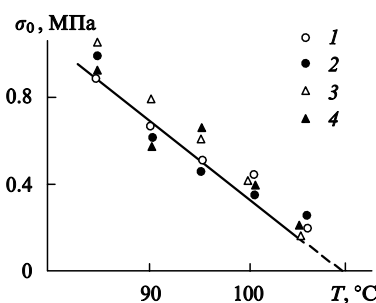


Рис. 17. Температурная зависимость скачка σ_0 при скоростях растяжения, с^{-1} : $2.4 \cdot 10^{-4}$ (1), $2.4 \cdot 10^{-3}$ (2), $2.4 \cdot 10^{-2}$ (3) и $9.5 \cdot 10^{-2}$ (4).

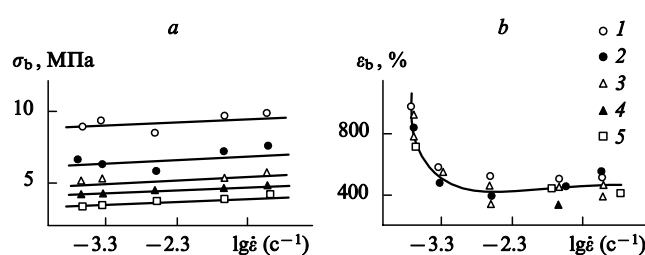


Рис. 18. Зависимости предельной прочности при растяжении (a) и предельного удлинения (b) от $\lg \dot{\varepsilon}$ при температурах 20 (1), 50 (2), 75 (3), 100 (4) и 125°C (5).

растяжением ПП. Модуль G увеличивается с ростом скорости растяжения и уменьшается с повышением температуры.[†]

На рис. 18 представлена зависимость предельной прочности σ_b и предельного удлинения ε_b при растяжении от скорости деформации $\dot{\varepsilon}$ и температуры. Видно, что ε_b не зависит от температуры. С ростом $\dot{\varepsilon}$ предельное удлинение резко уменьшается и затем изменяется незначительно. Предел прочности σ_b линейно зависит от $\lg \dot{\varepsilon}$. При этом зависимости, полученные для различных температур, параллельны друг другу. Наклон графиков σ_b – $\lg \dot{\varepsilon}$ очень мал, т.е. σ_b слабо зависит от скорости растяжения.

Исходя из полученных результатов, были предложены структурная модель ТПЭ и механизм их деформации.⁶⁶ Домены сшитого СКЭПТ связаны некоторым числом ПП-цепей при большом содержании ПП в смеси и эластомерных цепей при большом содержании СКЭПТ. В пространстве между эластомерными доменами и цепями, связывающими домены, находятся масло и сферолиты ПП (рис. 19). На начальной стадии деформируется ПП-матрица. Это определяет начальный скачок σ_0 . На последующих стадиях ПП-матрица деформируется совместно с дисперсной СКЭПТ-фазой.

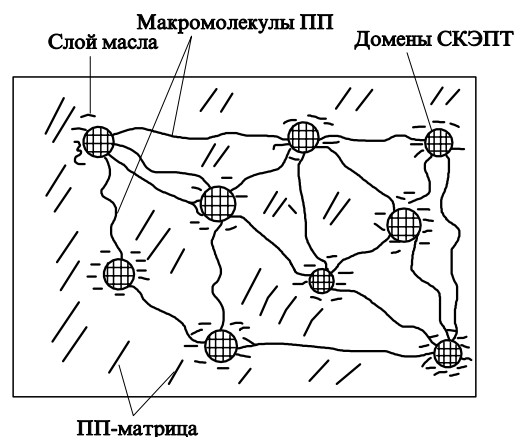


Рис. 19. Схема структуры ТПЭ.

4. Переработка термопластичных эластомеров

Возможность переработки ТПЭ определяется их реологическими свойствами. В работе⁶⁹ показано, что расплав ТПЭ ведет себя подобно расплавам наполненных полимеров или пластиков, модифицированных каучуками.

[†] Аналогичные результаты для других типов ТПЭ получены в работе: S.I.Volfson, R.R.Grabdrashitov, K.S.Minsker. *Russian Polymer News*, 5(3), 1 (2000).

Схема 1



Благодаря своим свойствам ТПЭ могут перерабатываться теми же способами, что и термопластичные полимеры: литьевое формование, формование раздувом, экструзия, каландрирование, формование листовых термопластов. Сравнение процессов производства изделий из каучука и ТПЭ (схема 1) позволяет выявить основные преимущества ТПЭ: легкость переработки, возможность повторного формования, многократный возврат отходов в технологический цикл и др.

Режим переработки ТПЭ определяется составом ТПЭ и условиями его получения. В работе⁷⁰ исследовали структуру образцов ТПЭ, полученных литьем под давлением, в зависимости от радиуса образца. Оказалось, что поверхностные слои высокоориентированы. Снижение температуры переработки приводит к формированию неупорядоченной смектической структуры в некоторых ТПЭ. При этом меняется соотношение СКЭПТ:ПП в слоях из-за ориентации ПП-фазы.

Одним из преимуществ ТПЭ по сравнению с исходным компонентом ПП является рост верхней границы интервала работоспособности материала в сторону более высоких температур. В работе⁷¹ показано, что при 280°C термоокислительная стабильность смесей ПП с каучуками различной природы выше, потеря массы в ~5–20 раз меньше, чем индивидуального ПП (рис. 20). Термостабильность смесей не зависит от соотношения компонентов и не определяется

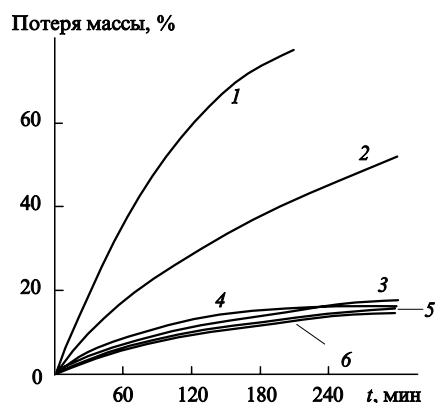


Рис. 20. Изотермические кривые ТГА при 280°C на воздухе для ПП (1), СКЭПТ (4) и смеси ПП:СКЭПТ состава 95:5 (2), 20:80 (3), 50:50 (5), 80:20 мас.% (6).

термостабильностью исходного каучука (полиизопренового СКИ-3, бутадиен-нитрильного СКН-40, СКЭПТ). Установлено, что стабилизирующий эффект возрастает в ряду систем ПП–СКН-40 < ПП–СКИ-3 < ПП–СКЭПТ, при этом стабилизирующий эффект не зависит от степени вулканизации эластомера.

Замена традиционных резин на ТПЭ позволит уменьшить загрязнение окружающей среды при их переработке. Данные материалы являются одними из наиболее перспективных материалов XXI в., их области применения интенсивно расширяются.

VII. Твердофазные процессы в экструдере

Работы по изучению твердофазных процессов в экструдере были начаты в Институте химической физики им. Н.Н.Семёнова академиком Н.С.Ениколюпином.⁷² Преимуществами твердофазного метода модификации полимеров по сравнению с существующими способами являются его большая эффективность, экологическая чистота и значительное удешевление конечного продукта.

1. Модификация полиолефинов

При исследовании твердофазной модификации изотактического ПП и полиэтилена низкой плотности под действием малеиновой кислоты и ее производных (ангидрида и натриевых солей) в экструдере было найдено, что процесс прививки слабо зависит от присутствия радикального инициатора азоизобутиронитрила (АИБН).^{73–77} Количество привитого соединения определяется интенсивностью механической обработки и общей затратой механической энергии. Наилучший результат (~1.5 мас.%) получен при использовании в экструдере набора кулачков, обеспечивающих максимальные степень сжатия и напряжения сдвига материала. При обработке частицы ПП пластически деформируются и разрушаются.⁷⁸

Механические свойства полиолефинов, модифицированных в твердом состоянии, не отличаются от свойств исходных полимеров. Адгезия к алюминиевой фольге у модифицированных полиолефинов возрастает в десятки раз даже при незначительной степени прививки (0.1–0.2 мас.%).^{79,80} При модификации в твердом состоянии полиолефины в меньшей степени подвержены деструкции, чем при модификации в расплаве.

2. Модификация полисахаридов

Интерес к природным полимерам, в частности, к полисахаридам, обусловлен необходимостью их рационального использования, а также созданием новых экологически чистых способов переработки. Самыми распространенными природными полисахаридами являются целлюлоза и хитин, содержащийся в панцирях ракообразных, насекомых, грибах.

Природную целлюлозу широко используют при производстве искусственных волокон, пленок, а также в текстильной промышленности.

Большой интерес к хитину и его дезацетилованному производному хитозану обусловлен пленко- и волокнообразующими свойствами этих полисахаридов, а также их биологической активностью. Хитин и его производные — перспективные материалы для использования в биотехнологических процессах с применением иммобилизованных ферментов, для создания ионообменных мембран, используемых при ультрафильтрации и диализе, в качестве сорбентов и ионообменных смол. Комплексообразующую способность указанных полимеров и их производных, содержащих ионогенные группы, можно использовать для селективного извлечения из морской воды ряда металлов.

В систематических исследованиях твердофазной модификации природных полисахаридов под совместным действием высокого давления и сдвиговых деформаций, проведенных на оборудовании различного типа,⁸¹ установлено, что в таких условиях полимеры переходят в состояние пластического течения, сопровождающегося структурными изменениями. При этом значительно повышается реакционная способность полимеров. В этих условиях были получены три наиболее распространенных производных целлюлозы: щелочная целлюлоза, карбоксиметилцеллюлоза и ацетат целлюлозы, а также хитозан из хитина и некоторые его производные.

3. Модификация целлюлозы

Образование щелочной целлюлозы при действии концентрированных растворов едкого натра на целлюлозу (мерсеризация целлюлозы) является одной из основных стадий технологического процесса получения вязкого волокна. В промышленности этот процесс осуществляют путем обработки листовой целлюлозы 18%-ным водным раствором NaOH при отношении объема жидкости к массе целлюлозы 20–40. Это отношение задается, исходя из необходимости полного и равномерного набухания целлюлозы. Большой объем сточных вод значительно ухудшает экологические показатели данного процесса.

При проведении мерсеризации в экструдере предварительно измельченную листовую целлюлозу обрабатывают растворами щелочи при минимальном объеме целлюлозы. Образующаяся щелочная целлюлоза в зависимости от исходной концентрации щелочи различается по степени замещения гидроксильных групп, по степени полимеризации и некоторым другим характеристикам.

В результате совместного действия сдвиговых напряжений и давления на смесь целлюлозы со щелочью можно получать щелочную целлюлозу с заданными характеристиками и улучшенными свойствами (за счет повышения однородности продукта). При этом используют минимальное количество жидкости, поэтому исключена стадия удаления избытка раствора щелочи. Расход воды сокращается в 10 раз и в 3 раза уменьшается расход щелочи по сравнению с соответствующими расходами воды и щелочи в традиционных методах модификации целлюлозы, что в значительной степени улучшает экологические показатели процесса.

Среди многочисленных производных целлюлозы важное значение имеет карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ). Водорастворимую КМЦ широко применяют в пищевой, косметической, фармацевтической и нефтеперерабатывающей промышленности.

Обычно КМЦ получают при действии на целлюлозу монохлоруксусной кислоты (МХУК) в присутствии едкого натра в водной или водно-органической среде. При этом одновременно протекает побочная реакция — омыление МХУК, снижающая эффективность ее использования на ~50%.

Изменение соотношения между этими реакциями может быть осуществлено путем исключения из реакционного объема воды или другой дисперсионной среды, т.е. при проведении процесса в твердой фазе в условиях сдвиговых деформаций.⁸²

Выход КМЦ возрастает, если увеличить начальное содержание МХУК и щелочи в смеси. Симбатно изменяется степень замещения, достигающая значения 0.94. Степень полезного использования МХУК при данном способе получения КМЦ составляет 60–70% (по сравнению с 50% при обычном способе) и снижается с увеличением содержания МХУК в исходной смеси. Порошковая целлюлоза обладает повышенной реакционной способностью по сравнению с грубодисперсной, получаемая из нее КМЦ имеет более высокие значения степени замещения и растворимости.

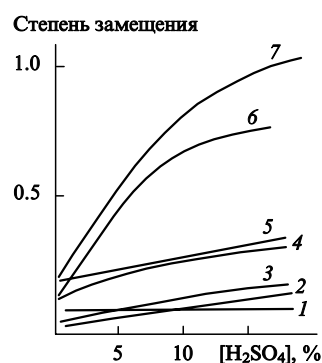


Рис. 21. Влияние концентрации H_2SO_4 на степень замещения гидроксильных групп целлюлозы при ацетилировании в обычных условиях (продолжительность ацетилирования 4 ч, $20^\circ C$) (1–3) и в условиях пластического течения ($p = 1$ ГПа) (4–7). 1, 5 — целлюлоза : $CH_3COOH = 1:3$; 2, 7 — целлюлоза : CH_3COOH (лед) = $1:3$; 3, 6 — целлюлоза : $(CH_3CO)_2O = 1:1.5$; 4 — целлюлоза : CH_3COOH (лед) = $1:1.5$.

Ацетаты целлюлозы используют при получении искусственного волокна, киноплёнки, лаков, пластмасс, поэтому масштабы производства ацетатов целлюлозы достаточно велики. Обычно ацетилирование целлюлозы проводят при $35–40^\circ C$ в течение 4–6 ч, используя в качестве ацетилирующего агента уксусный ангидрид, а в качестве катализатора — кислоты, например серную кислоту. Известно, что ацетаты целлюлозы высокой степени замещения не могут быть получены действием на целлюлозу уксусной кислоты. Основным фактором, препятствующим этерификации гидроксильных групп целлюлозы уксусной кислотой, является сильное межмолекулярное взаимодействие в твердой целлюлозе, обусловленное образованием водородных связей.

На рис. 21 приведена зависимость степени замещения гидроксильных групп от концентрации H_2SO_4 в смеси при ацетилировании целлюлозы различными ацетилирующими агентами в нормальных условиях и в условиях совместного действия высокого давления и сдвиговых деформаций. При проведении ацетилирования уксусной кислотой в нормальных условиях образуются ацетаты целлюлозы с низкой степенью замещения. При обработке целлюлозы уксусным ангидридом образуются ацетаты с более высокими значениями степени замещения.⁸³

При проведении процесса в условиях пластического течения под давлением наблюдаются более высокие, чем в условиях обычного опыта, значения степени замещения при использовании всех ацетилирующих агентов.

4. Делигнификация древесины

Древесина представляет собой многокомпонентную полимерную систему. Существующая химическая переработка древесины с целью получения целлюлозы имеет ряд недостатков. В процессе переработки около половины вещества древесины теряется и образуется большое количество токсичных стоков и выбросов, очистка которых представляет серьезные трудности. Если модифицировать процесс переработки древесины на древесную массу так, чтобы выход конечного продукта составил 90–95%, то вредные выбросы можно значительно сократить.⁸⁴

В работе⁸⁵ исследовали модельные процессы делигнификации древесины и мерсеризации целлюлозы с использованием наковален Бриджмена. Образцы подвергали совместному действию высоких давлений и деформации сдвига. Оказалось, что данные процессы в указанных условиях протекают безактивационно. В работе⁸⁶ приведено значение

энергии активации для делигнификации древесины при щелочной варке — $32 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$.

При проведении делигнификации в экструдере были получены продукты, имеющие волокнистое строение, поскольку совместное воздействие на древесину давления и сдвиговых деформаций приводит к реализации пластического течения преимущественно по границам прочных жестких волокон, в результате чего происходит разрыв межволоконных связей и расщепление древесины. Механические свойства таких продуктов лучше, чем продуктов, полученных традиционными способами.

5. Получение хитозана и его производных

Хитин обладает меньшей реакционной способностью по сравнению с целлюлозой. Это связано с особенностями его молекулярной и надмолекулярной структуры, с наличием в хитине сильных водородных связей и менее активной поверхности.

Хитозан обычно получают путем длительной обработки хитина концентрированным раствором гидроксида натрия при повышенных температурах. Существующая технология его производства недостаточно эффективна и характеризуется высокими расходами энергии, а также требует больших избытков водных растворов щелочей, которые затем необходимо утилизировать со сточными водами. Показано,⁸⁷ что при размоле хитина и хитозана в среде растворителя в экструдере происходит частичное разрушение кристаллической структуры, что значительно повышает их реакционную способность в процессе этерификации и несколько снижает ММ.

В работе⁸⁸ было исследовано дезацетилирование хитина в температурном диапазоне 25–200°C. Увеличение избытка NaOH способствует повышению степени дезацетилирования и растворимости получаемых продуктов. Для получения практически полностью дезацетилированного продукта с растворимостью 90% достаточно пятикратного молярного избытка едкого натра, в то время как при традиционных способах получения хитозана используют не менее 10 молей NaOH на 1 моль хитина. Повышение степени дезацетилирования и растворимости продукта может быть достигнуто при увеличении времени пребывания реакционной системы в экструдере. При повышении температуры с 25 до 200°C и молярном отношении хитозан : щелочь, равном 1 : 5, степень дезацетилирования возрастала от 0.33 до 0.98, при этом значительно снижалась ММ.

Традиционные способы получения карбоксиметилловых эфиров хитина и хитозана не слишком удобны из-за длительности и многостадийности процессов, а также большого расхода реагентов.⁸⁹

Представленный в работе⁹⁰ твердофазный метод получения карбоксиметилловых эфиров хитина и хитозана позволяет улучшить экологические показатели процесса за счет отсутствия растворителей и сократить продолжительность реакции с нескольких часов до нескольких минут. Реакцию проводили в двухшнековом экструдере фирмы «Berstorff». На первой стадии экструдировали смесь хитина и твердого едкого натра при различном соотношении компонентов. Получаемый на выходе щелочной хитозан смешивали с алкилирующим реагентом, например с МХУК, в виде раствора в изопропанол или с твердым монохлорацетатом натрия и вновь подавали в экструдер (вторая стадия). Время пребывания в экструдере составляло 3–5 мин.

Влияние условий проведения реакции на свойства получаемых продуктов можно проследить по данным, представленным в табл. 5. Видно, что с увеличением содержания МХУК и щелочи возрастает степень замещения, достигая максимального значения 1.4.

Образец, полученный из хитозана в одну стадию (см. табл. 5, образец 1), имеет сравнительно большую степень карбоксиметилирования (0.9) при меньшем расходе МХУК.

Таблица 5. Влияние условий проведения реакций на свойства получаемых продуктов.

Номер образца	А	T _{реакции} , °C		Р	М · 10 ⁻³ (см. ^а)	x ₁ + x ₂	z
		ста- дия 1	ста- дия 2				
1	1 : 4.25 : 2.0	Отсутств.	80	48	—	0.90	0.10
2	1 : 2.60 : 2.3	Отсутств.	80	20	47	0.40	0.62
3	1 : 4.80 : 2.3	180	120	30	5	0.51	0.32
4	1 : 5.25 : 2.5	100	100	70	82	0.70	0.35
5	1 : 5.25 : 2.5	200	100	68	6	0.68	0.29
6	1 : 8.40 : 2.9	120	120	65	70	1.02	0.25
7	1 : 8.40 : 4.0	80	60	70	90	1.40	0.20
8	1 : 2.60 : 2.3	100	100	46	62	0.65	0.45
9	1 : 4.40 : 4.0	100	100	58	45	0.87	0.27

Примечание. Приняты следующие обозначения: А — мольное соотношение хитин : NaOH : МХУК, Р — растворимость в воде (в мас. %), x₁, x₂ и z — степени замещения по О-карбоксиметильным, N-карбоксиметильным и N-ацетильным группам соответственно. Образец 1 получен из хитозана, образцы 2–9 — из хитина. При получении образцов 4–7 МХУК вносили в виде 40%-ного раствора в изопропанол; при получении образцов 8, 9 алкилирующий агент — твердый монохлорацетат натрия.

^а Молекулярная масса растворимой части конечного продукта.

Молекулярная масса резко понижается с увеличением температуры. Это общая закономерность для полимеров, модифицированных в экструдере твердофазным способом.

В работе⁸² исследовали твердофазные реакции хитозана с высшей жирной кислотой (стеариновой) и двухосновными карбоновыми кислотами (щавелевой, малоновой и янтарной) в двухшнековом экструдере. Время пребывания реакционной системы в экструдере составляло 3–5 мин.

Продукты взаимодействия хитозана с высшими жирными кислотами, сочетающие в себе свойства полимерных веществ (пленко-, волокнообразующие, загущающие и т.д.) и поверхностно-активных веществ, могут представлять интерес как амфифильные материалы для приготовления твердых и гидрогелевых мембран. Также актуальной является задача модификации хитозана липофильными соединениями с целью повышения его поверхностной активности и способности не только загущать, но и стабилизировать пищевые и косметические композиции, содержащие масла и жиры.

Присоединение стеариновой кислоты к хитозану происходит преимущественно по ионному механизму. Взаимодействие хитозана с двухосновными карбоновыми кислотами происходит за счет присоединения к нему остатков карбоновых кислот как ионными связями, так и ковалентными. Исследование реакции хитозана с ангидридами фталевой, янтарной и малеиновой кислот показало,⁸⁹ что присоединение последних происходит преимущественно по аминогруппам хитозана, причем степень превращения возрастает с повышением температуры.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 00-03-33099).

Литература

1. *Полимерные смеси*. (Под ред. Д.Пола, С.Ньюмена). Мир, Москва, 1981
2. В.Н.Кулезнев. *Смеси полимеров*. Химия, Москва, 1980
3. L.A.Utracki. *Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology*. Hanser Publishers, Munich; Vienna; New York, 1989
4. А.О.Баранов, А.В.Котова, А.Н.Зеленецкий, Э.В.Прут. *Успехи химии*, **66**, 972 (1997)
5. *Reactive Extrusion: Principles and Practice*. (Ed. M.Xanthos). Hanser Publishers, Munich, 1992

6. В.Е.Гуль, М.С.Акутин. *Основы переработки пластмасс*. Химия, Москва, 1985
7. Р.В.Торнер. *Теоретические основы переработки полимеров*. Химия, Москва, 1977
8. З.Тадмор, К.Гогос. *Теоретические основы переработки полимеров*. Химия, Москва, 1984
9. А.Я.Малкин, В.П.Бегисhev. *Химическое формование полимеров*. Химия, Москва, 1991
10. Н.А.Платэ, А.Д.Литманович, В.В.Яшин, И.В.Ермаков, Я.В.Кудрявцев, Е.Н.Говорун. *Высокомол. соединения*, **39А**, 8 (1997)
11. Н.А.Платэ, А.Д.Литманович, О.В.Ноа. *Макромолекулярные реакции*. Химия, Москва, 1977
12. А.Д.Литманович. *Докл. АН СССР*, **240**, 111 (1978)
13. А.Д.Литманович. *Eur. Polym. J.*, **16**, 269 (1980)
14. А.Д.Литманович, В.О.Черкезян. *Eur. Polym. J.*, **20**, 1041 (1984)
15. А.Д.Литманович, В.О.Черкезян. *Высокомол. соединения*, **27А**, 1865 (1985)
16. В.О.Черкезян, А.Д.Литманович. *Высокомол. соединения*, **28А**, 820 (1986)
17. Е.Н.Говорун. Дис. канд. физ.-мат. наук. МГУ, Москва, 1997
18. Л.В.Кудрявцев. Дис. канд. физ.-мат. наук. МГУ, Москва, 1997
19. G.-H.Hu, J.T.Lindt, M.Lambla. *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1039 (1992)
20. A.Ya.Malkin. *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 1035 (1980)
21. G.-H.Hu, S.Triouleyre, M.Lambla. *Polymer*, **38**, 545 (1997)
22. Х.Краммерс, К.Вестертерп. *Химические реакторы. Расчет и управление ими*. Химия, Москва, 1967
23. Y.-J.Sun, G.-H.Hu, M.Lambla. *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 1043 (1995)
24. Д.А.Франк-Каменецкий. *Диффузия и теплопередача в химической кинетике*. Наука, Москва, 1967
25. Дж.Мэнсон, Л.Сперлинг. *Полимерные смеси и композиты*. Химия, Москва, 1979
26. G.Moad. *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 81 (1999)
27. G.-H.Hu, Y.-J.Sun, M.Lambla. *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1039 (1996)
28. Y.-J.Sun, G.-H.Hu, M.Lambla, H.K.Kotlar. *Polymer*, **37**, 4119 (1996)
29. G.-H.Hu, J.-J.Flat, M.Lambla. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **75**, 135 (1993)
30. S.H.P.Bettini, J.A.M.Agnelli. *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 247 (1999)
31. S.H.P.Bettini, J.A.M.Agnelli. *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 256 (1999)
32. J.Garcia-Martinez, O.Laguna, E.Collar. *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 483 (1998)
33. J.Garcia-Martinez, A.Cofrades, S.Areso, O.Laguna, O.Collar. *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 931 (1998)
34. J.Garcia-Martinez, O.Laguna, S.Areso, O.Collar. *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 2837 (1999)
35. L.Assoun, S.C.Manning, R.B.Moore. *Polymer*, **39**, 2571 (1998)
36. M.R.Thompson, C.Tzoganakis, G.L.Rempel. *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 503 (1999)
37. C.Rosales, R.Perera, M.Ichazo, J.Conzalez, H.Rojas, A.Sanchez, A.Diaz Barrios. *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 161 (1998)
38. C.Rosales, R.Perera, J.Conzalez, M.Ichazo, H.Rojas, A.Sanchez. *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 2549 (1999)
39. M.G.Lachtermacher, A.Rudin. *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 2077 (1995)
40. M.G.Lachtermacher, A.Rudin. *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 2433 (1995)
41. K.J.Kim, B.K.Kim. *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 981 (1993)
42. M.Mehrabzadeh, S.Kasali, M.Khosravi. *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 1 (1998)
43. D.Carlson, L.Nie, R.Narayan, P.Dybois. *J. Appl. Polym. Sci.*, **72**, 477 (1999)
44. B.Guo, C.-M.Chan. *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 1827 (1999)
45. J.-P.Chiou, K.-C.Chiou, F.-C.Chang. *Polymer*, **37**, 4099 (1996)
46. R.A.Kudva, H.Keskkula, D.R.Paul. *Polymer*, **39**, 2447 (1998)
47. C.F.Ou, M.S.Chao, S.L.Huang. *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 2727 (1999)
48. M.Gaztelumendi, J.Nazabal. *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 185 (1998)
49. A.Y.Coran. In *Thermoplastic Elastomers: A Comprehensive Review*. (Eds N.R.Legge, G.Holden, H.G.Schroeder). Hanser Publishers, Munich; Vienna; New York, 1987. P. 133
50. J.Karger-Kocsis. In *Polymer Blends and Alloys*. (Eds G.O.Shonaike, G.P.Simon). Marcel Dekker, New York, 1999. P. 125
51. Э.В.Прут. *Высокомол. соединения*, **36А**, 601 (1994)
52. N.R.Legge. *Rubber Chem. Technol.*, **62**, 529 (1989)
53. Э.В.Прут. В кн. *IV сессия Международной школы повышения квалификации «Инженерно-химическая наука для передовых технологий»*. НИФХИ им. Л.Я.Карпова, Москва, 1998. С. 94
54. Н.Грасси, Дж.Скотт. *Деструкция и стабилизация полимеров*. Мир, Москва, 1988
55. О.П.Кузнецова, Л.М.Чепель, Г.М.Трофимова, Д.Д.Новиков, А.Н.Зеленецкий, Э.В.Прут. *Высокомол. соединения*, **39Б**, 1706 (1997)
56. Л.С.Шибряева, А.А.Веретенникова, А.А.Попов, Т.А.Гугуева, А.А.Канаузова. *Высокомол. соединения*, **41А**, 695 (1999)
57. C.S.Ha, S.C.Kim. *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 2211 (1988)
58. C.S.Ha, S.C.Kim. *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 317 (1989)
59. S.George, N.R.Neelakantan, K.T.Varughese, S.Thomas. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **35**, 2309 (1997)
60. Т.А.Гугуева, А.А.Канаузова, С.В.Резниченко. *Каучук и резина*, (4), 7 (1998)
61. M.D.Ellul, P.S.Ravishankar. *PMSE Symp., ACS Meeting*, **79**, 90 (1998)
62. S.Abdou-Sabet. *PMSE Symp., ACS Meeting*, **79**, 86 (1998)
63. A.Sengupta, B.V.Konar. *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1231 (1997)
64. Э.В.Прут. *Хим. физика*, **17** (9), 67 (1998)
65. Пат. 2069217 РФ; *Бюл. изобрет.*, (32), 168 (1996)
66. Л.В.Компаниец, Н.А.Ерина, Л.М.Чепель, А.Н.Зеленецкий, Э.В.Прут. *Высокомол. соединения*, **39А**, 1219 (1997)
67. S.Kawabata, S.Kitawaki, H.Arisawa, Y.Yamashita, X.Guo. *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, **50**, 245 (1992)
68. Y.Kikuchi, T.Fukui, T.Okada, T.Inoue. *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, **50**, 261 (1992)
69. O.Chung, A.J.Coran, J.L.White. *SPE ANTEC Tech. Pap.*, **43**, 3455 (1997)
70. M.Cakmak, S.Cronin. *PMSE Symp., ACS Meeting*, **79**, 113 (1998)
71. В.К.Скачкова, Н.А.Ерина, Э.В.Прут. *Высокомол. соединения*, **42А**, 1563 (2000)
72. Н.С.Ениколопян. *Докл. АН СССР*, **283**, 897 (1985)
73. Н.С.Ениколопов, М.Д.Сизова, Л.О.Бунина, С.Н.Зеленецкий, В.П.Волков, Н.Ю.Артемьева. *Высокомол. соединения*, **36А**, 608 (1994)
74. В.П.Волков, Л.О.Бунина, М.Д.Сизова, С.Н.Зеленецкий, Н.Ю.Артемьева, Н.А.Егорова, В.П.Никольская, Е.С.Оболонкова, А.Б.Гильман, С.Л.Котова. *Пласт. массы*, (3), 25 (1997)
75. А.Н.Зеленецкий, Л.О.Бунина, Е.С.Оболонкова, В.П.Волков. *Пласт. массы*, (7), 19 (1999)
76. Л.О.Бунина, В.П.Волков, Е.С.Оболонкова. *Пласт. массы*, (7), 13 (1999)
77. Л.О.Бунина, В.П.Волков, Е.С.Оболонкова. *Пласт. массы*, (7), 22 (1999)
78. А.Н.Зеленецкий, М.Д.Сизова, В.П.Волков, Н.Ю.Артемьева, Н.А.Егорова, В.П.Никольская. *Высокомол. соединения*, **41А**, 798 (1999)
79. V.P.Volkov, A.N.Zelenetskii, M.D.Cizova, N.Yu.Artem'eva, N.A.Egorova, V.P.Nikol'skaya. In *The 1st International Conference «Polymer Modification, Degradation and Stabilization»*. Univ. Palermo, Palermo, Italy, 2000. P. 7
80. В.П.Волков, А.Н.Зеленецкий, М.Д.Сизова, Л.О.Бунина, Л.В.Владимиров, Н.А.Егорова. В кн. *Второй Всероссийский Каргинский симпозиум «Химия и физика полимеров в начале XXI в.»*. ИПФХ РАН, Черноголовка, 2000. С. Ц14
81. С.З.Роговина, Т.А.Акопова. *Высокомол. соединения*, **36А**, 593 (1994)
82. С.З.Роговина, Т.А.Акопова, Г.А.Вихорева, В.А.Жорин, А.С.Гольбрайх, Н.С.Ениколопян. *Высокомол. соединения*, **32Б**, 182 (1990)
83. С.З.Роговина, Л.С.Сахоненко, В.А.Жорин, М.А.Трунова. *Высокомол. соединения*, **31Б**, 127 (1989)
84. С.З.Роговина, Т.А.Акопова, Г.А.Вихорева, И.Н.Горбачева, С.Н.Зеленецкий. *Высокомол. соединения*, **40Б**, 1389 (1998)
85. Е.А.Балашова. Дис. канд. хим. наук. ИХФ АН СССР, Москва, 1988
86. Е.А.Балашова, Л.С.Сахоненко, С.З.Роговина, Н.С.Ениколопян. *Докл. АН СССР*, **302**, 1134 (1988)
87. С.З.Роговина, В.А.Жорин, Д.П.Шашкин. *Высокомол. соединения*, **31А**, 1255 (1989)

88. Т.А.Акопова, С.З.Роговина, Г.А.Вихорева, С.Н.Зеленецкий, Л.С.Гольбрайх, Н.С.Ениколопан. *Высокомолекулярные соединения*, **33Б**, 735 (1991)
89. С.З.Роговина, Г.А.Вихорева, Т.А.Акопова, И.Н.Горбачева, С.Н.Зеленецкий. *Высокомолекулярные соединения*, **39А**, 941 (1997)
90. Т.А.Акопова, С.З.Роговина, Г.А.Вихорева, А.Н.Зеленецкий. *Высокомолекулярные соединения*, **37Б**, 1797 (1995)

CHEMICAL MODIFICATION AND BLENDING OF POLYMERS IN AN EXTRUDER REACTOR

E.V.Prut, A.N.Zelenetskii

N.N.Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

4, Ul. Kosygina, 117977 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)938-2156

N.S.Enikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials, Russian Academy of Sciences

70, Ul. Profsoyusnaya, 117393 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)420-2229

Chemical modification and blending of polymers occurring in an extruder reactor are discussed. The relationships between the times of blending and chemical reaction and the residence time of the system in the extruder reactor, influencing the reaction kinetics and the structure of the materials produced, are analysed. The mechanisms of grafting of low-molecular-mass compounds to polymers, reactions between the polymer terminal groups, transesterification and exchange reactions are considered. Factors affecting the mechanism of dynamic vulcanisation and the properties of thermoplastic elastomers are elucidated. Solid-phase reactions of polysaccharides in the extruder are discussed. The most topical lines of research into the chemical modification and blending of polymers are noted.

Bibliography — 90 references.

Received 4th September 2000