

УДК 678.541

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНОМ

В. Д. МИШАК, В. В. СЕМИНОГ⁺, Т. В. ДМИТРИЕВА, В. И. БОРТНИЦКИЙ

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, 48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина.

Методом пиролитической масс-спектрометрии (ПМС) исследованы процессы термодеструкции вторичного полиэтилена (ВПЭ), модифицированного гексаметилентетрамином (ГМТА). Введение порошкообразного ГМТА в полимерную матрицу на основе ВПЭ с целью его механо-химической модификации приводит к структурным изменениям полимера-матрицы, образованию поперечных химических связей между макромолекулами ВПЭ с участием ионных фрагментов распада ГМТА, увеличению содержания гель-фракции композиций при росте содержания ГМТА в них. Изучены температурные зависимости интенсивности выделения летучих продуктов термодеструкции исследуемых образцов, количественный и качественный состав ионного тока и летучих продуктов.

Ключевые слова: вторичный полиэтилен, гексаметилентетрамин, модификация, композиты, пиролитическая масс-спектрометрия.

Введение

Проблема загрязнения окружающей среды промышленными и бытовыми полимерными отходами предопределяет развитие научных исследований по вопросам создания композиционных материалов на их основе.

В общей массе полимерных отходов наибольший объём занимают полиолефины, в частности, ВПЭ. Под воздействием различных внешних факторов он подвергается значительным структурно-химическим изменениям, которые затрудняют его вторичную переработку и снижают физико-механические характеристики. Анализ тенденций развития фундаментальных и прикладных исследований в области полимерного материаловедения и получения полимерных материалов с комплексом ценных физико-механических и химических свойств показывает, что наиболее перспективным путем использования полимерных отходов является создание на их основе новых модифицированных материалов [1–6]. В связи с этим, актуальным является проведение исследований с целью разработки путей и методов модификации вторичных термопластов, в частности, ВПЭ, которые дают возможность улучшить его технологические и эксплуатационные характеристики, а также композиционных материалов на его основе. Одним из перспективных направлений модификации ВПЭ является введение

компатибилизаторов, полимерных добавок с функциональными группами и др. Нашими предыдущими исследованиями [7, 8] была показана возможность получения композитов на основе ВПЭ с улучшенными физико-механическими свойствами, за счёт использования в качестве модифицирующей добавки ГМТА. Однако механизм модифицирующего действия ГМТА на структуру ВПЭ не был до конца установлен.

Исходя из сказанного, целью работы было исследование методом ПМС структурных изменений, происходящих в ВПЭ при его механо-химической модификации ГМТА, получение информации относительно химического строения модифицированного ВПЭ по составу продуктов его термодеструкции. Это даёт возможность объяснить механизм процесса модификации ВПЭ и является важным и актуальным с точки зрения поиска новых подходов к созданию модифицированных полимерных материалов на основе полимерных отходов.

Материалы и методы исследований

Объектами исследования являлись образцы композиций на основе ВПЭ, которые были механо-химически модифицированы с помощью химически-активного соединения – гексаметилентетрамина – $C_6H_{12}N_4$ (ГОСТ 1381-82). Для приготовления композиций использовали вторичный (из сельско-

хозяйственной пленки) полиэтилен низкой плотности в виде гранул (ТУ 63-178-84-81), которые предварительно были измельчены до частиц размером меньше 2 мм. Содержание модифицирующей добавки в композициях меняли в пределах от 0,1 до 10 % масс. Предварительно приготовленные навески гранул ВПЭ и порошкообразного ГМТА смешивали в соответствующих пропорциях и интенсивно перемешивали. Механическую смесь ВПЭ-ГМТА подавали в одношнековый лабораторный экструдер с диаметром шнека 25 мм и отношением длины шнека к его диаметру ($L/D = 15$), который имеет зону загрузки с принудительным охлаждением и три зоны с регулируемым тепловым режимом. Температура в зонах нагрева составляла: I зона – 135 °С, II зона – 155 °С, III зона – 165 °С. Композиции и исходный ВПЭ подвергались двукратному экструдированию; полученный экструдат измельчали и формировали из него образцы для исследований методом прямого прессования.

Изучение состава летучих продуктов и интенсивности их выделения при нагреве исследуемых образцов проводили методом пиролитической масс-спектрометрии (ПМС) на масс-спектрометре МХ-1321, который дает возможность оценивать химические превращения в органических веществах по составу продуктов их термической деструкции [9, 10], обеспечивая определение компонентов газовых смесей в диапазоне массовых чисел 1–4000, что программируется в области температур 25–400 °С. Перед проведением исследований образцы вакуумировали ($1,33 \cdot 10^{-4}$ Па) на протяжении 30 минут при температуре 25 °С непосредственно в ячейке масс-спектрометра. Такое давление поддерживали и во время эксперимента. Скорость нагрева составляла (6 ± 1) °С/мин. Точность определения температуры образца ± 1 °С. Обработку масс-спектров летучих продуктов термодеструкции проводили по специально разработанной компьютерной программе, значения интенсивности выделения для каждого летучего компонента рассчитывались как площадь интегральной кривой под соответствующими максимумами (пиками) масс-спектров.

Степень сшивки ВПЭ оценивали по результатам определения содержания гель-фракции. Для этого точную навеску образца заворачивали в фильтровальную бумагу (5 параллельных измерений на 1 образец) и экстрагировали в о-ксилоле при температуре кипения на протяжении 16 часов. Экстрагированные образцы на протяжении дня сушились на воздухе, а позже – в вакууме при 70–100 °С до постоянного веса. Содержание гель-фракции оценивали по формуле:

$$X = \frac{m_1 - m_p}{m_s} \cdot 100\%,$$

где X – содержание гель-фракции, %; m_1 – масса образца с бумагой после экстракции, г; m_p – масса бумаги до экстракции, г; m_s – масса образца до экстракции, г.

Выбор ГМТА для модификации ВПЭ обусловлен его широким использованием в качестве модифициру-

ющей добавки и ускорителя вулканизирующих процессов (донор метиленовых групп, которые участвуют в реакциях поликонденсации и образования новых функциональных групп) в производстве эластомерных материалов, его доступностью, низкой стоимостью. Идея его использования в качестве модифицирующей добавки к ВПЭ заключалась в возможности получения структурно сшитых материалов с повышенными физико-механическими характеристиками, за счет образования активных соединений (ионных фрагментов) из ГМТА [12] в процессе его термо-механо-химической активации с ВПЭ, которые способны вступать в реакции взаимодействия с функциональными группами, присутствующими в макромолекулах полимера по простой и относительно дешевой экономически обоснованной технологии.

Методом ПМС исследованы образцы композиции ВПЭ+1 мас.%. ГМТА, образцы исходного ГМТА и ГМТА обработанного этиловым спиртом и прогретого в термошкафу при температуре 160 °С на протяжении 30 минут для оценки термической стабильности образцов в условиях, приближенных к условиям модифицирования в экструдере и особенностей электронной фрагментации исходного и термообработанного ГМТА в масс-спектрометре. Изучали температурную зависимость интенсивности выделения летучих продуктов термодеструкции исследуемых образцов (общий ионный ток (J)) и состав ионных фрагментов, образующихся при электронной фрагментации. Интенсивность (I) выделения отдельных летучих продуктов (ионных фрагментов) выражали в условных единицах (усл.ед.).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены термограммы исследуемых образцов. Как видно из рисунка, исходный ГМТА (кривая 1) и ГМТА прогретый (кривая 2) возгоняются в условиях вакуума в одном температурном диапазоне (40–170 °С) с максимальным давлением паров при 85–115 °С и максимумом общего ионного тока 474 усл. ед.

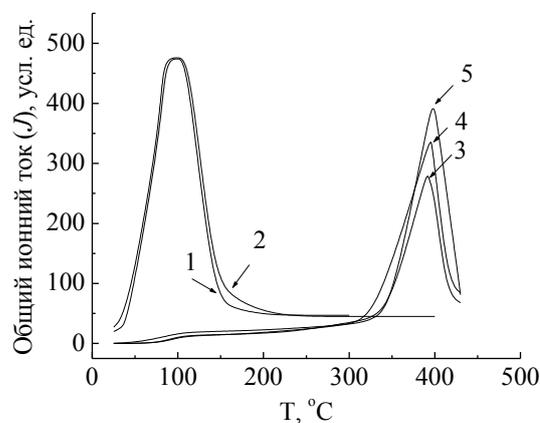


Рис. 1 – Температурная зависимость общего ионного тока образцов ГМТА (1), прогретый ГМТА (2), ВПЭ (3), ВПЭ + 1 мас.%. ГМТА (4), ВПЭ + 3 мас.%. ГМТА (5)

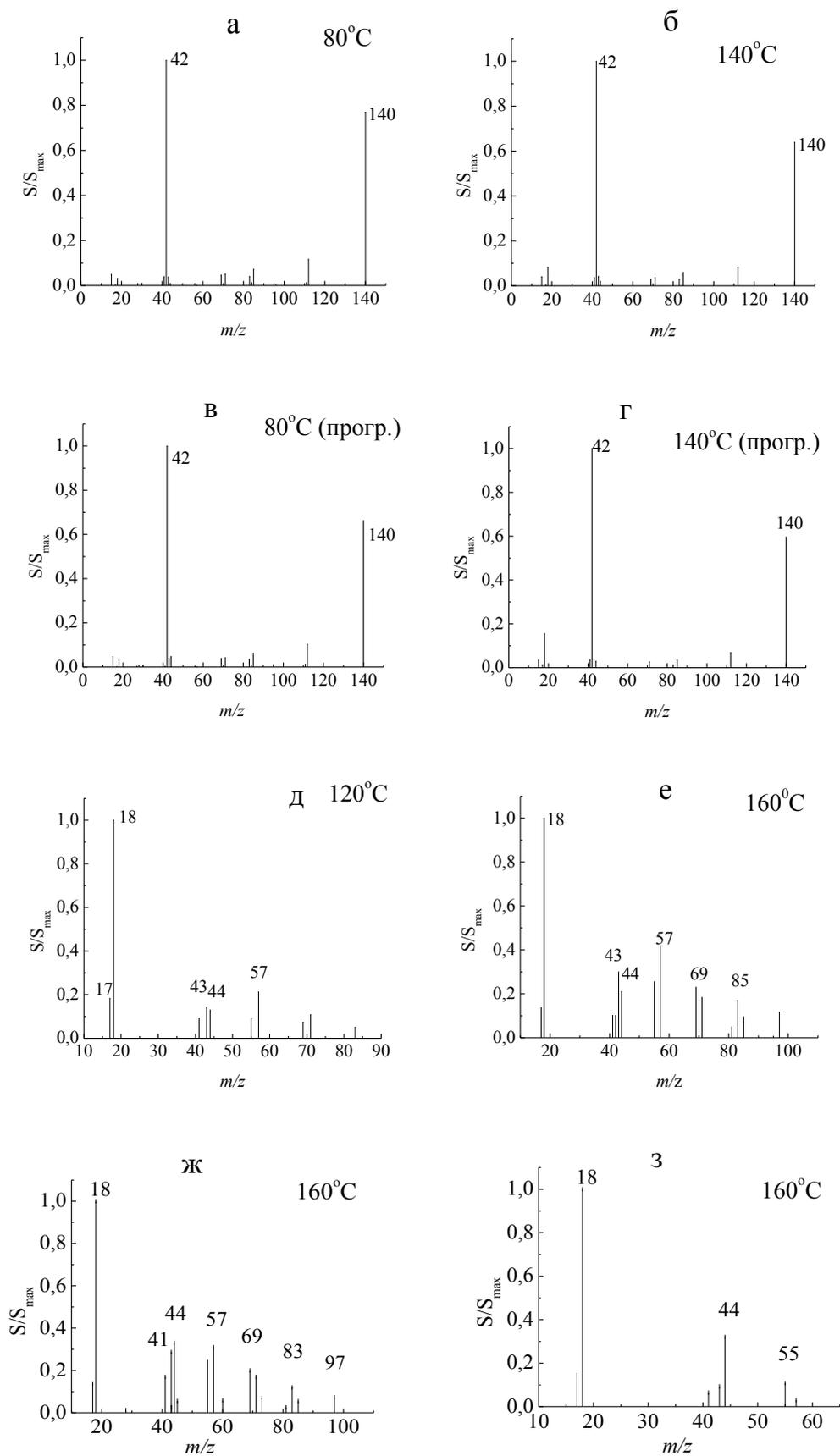
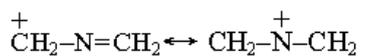


Рис. 2 – Масс-спектры образцов: ГМТА (а, б), прогретый ГМТА (в, г), и летучих продуктов термодеструкции ВПЭ+1 мас.% ГМТА (д, е), ВПЭ+3 мас.% ГМТА (ж) и ВПЭ (з) при различных температурах

Термодеструкция образца ВПЭ, модифицированного 1 мас.% ГМТА (кривые 4, 5) начинается примерно при температуре 100 °С и медленно повышается до 150 °С. Общий ионный ток в диапазоне температур 150–250 °С составляет 50 усл. ед.

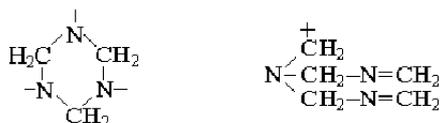
Масс-спектры образцов ГМТА и продуктов, выделяющихся при термообработке ВПЭ и его композиций с ГМТА, приведены на рис. 2.

В масс-спектрах ГМТА (рис. 2 а–г) при температуре 80 и 140 °С, наблюдается достаточно интенсивный пик молекулярного иона исходного ГМТА $N(CH_2-N=CH_2)_3$ с $m/z=140$. При температуре 80 °С его доля в общем ионном токе составляет 28 %, при 140 °С – 30 %. При повышении температуры от 80 до 140 °С, наблюдается образование протонированного молекулярного иона M^{+1} ГМТА с $m/z=141$ (1,45 %). Как видно из масс-спектров основной вклад в ионный ток вносит осколочный ион с $m/z=42$:



который имеет максимальную интенсивность в спектрах ГМТА (при температуре 80 °С его содержание составляет 40,1 %, а при 140 °С – 46,8 %).

Наблюдается также образование ионных фрагментов с m/z 28, что соответствует соединениям со структурой типа метиленимина $-N=CH_2$, и m/z 84 и 112, предполагаемая структура которых показана ниже:



Из масс-спектров ВПЭ модифицированного 1 % мас. ГМТА (рис. 2 д, е) видно, что в нем присутствуют

фрагменты с $m/z=17$ с комбинацией атомов NH_3 , OH , а наиболее интенсивным ионным фрагментом при температуре 120 и 160 °С является $m/z=18$, соответственно – NH_4 , H_2O . В масс-спектрах также присутствуют ионы с $m/z=41$ – 44 , 57 , 69 , 71 , 85 , что позволяет допустить присутствие среди летучих продуктов углекислого газа, пропилена, бутана, пентена, гептена и их ионных фрагментов, образовавшихся в ходе термо-механо-химической деструкции ВПЭ. При термической деструкции модифицированного ВПЭ в масс-спектрах наблюдается пик с $m/z=42$, который можно отнести как к ионному фрагменту C_3H_6 , так и к осколочному иону CH_2NCH_2 , присутствующих в масс-спектре ГМТА. Молекулярного иона с $m/z=140$ в масс-спектре не выявлено, что может свидетельствовать о том, что ГМТА под действием температурного поля и сдвиговых деформаций разрушается на реакционноспособные ионные радикалы, которые прореагировали в процессе механо-химической модификации с реакционноспособными группами, присутствующими в ВПЭ.

Вероятный состав ионных фрагментов и удельная интенсивность их выделения (I) в масс-спектрах при нагревании исследуемых образцов приведены в таблице 1.

В литературе отсутствуют работы, посвященные механизму модификации ВПЭ с помощью ГМТА. Анализируя полученные результаты ИК-спектроскопии, которые описаны в работах [7, 11], литературные данные [12] и полученные результаты масс-спектрометрии, сшивание полиэтилена реакционноспособными ионными фрагментами, может проходить с образованием углерод-углеродных поперечных связей между макроцепями полиэтилена.

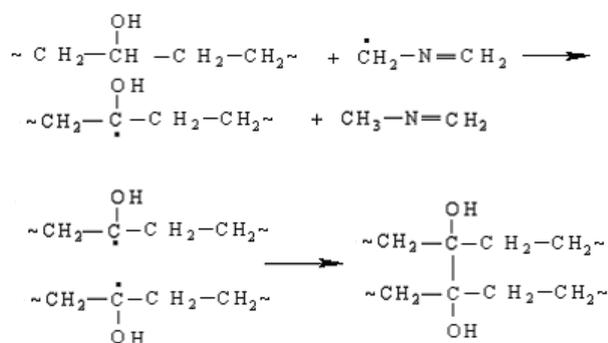
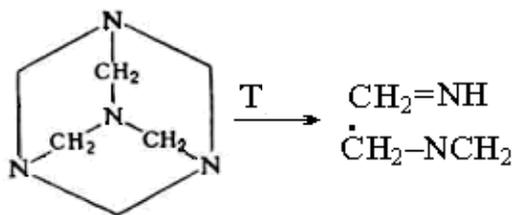
Таблица 1 – Вероятный состав ионных фрагментов и удельная интенсивность их выделения (I) в масс-спектрах при нагреве исходного ГМТА, ГМТА (прогретого) и ВПЭ, модифицированного 1 мас.% ГМТА.

Пик m/z	Ионный фрагмент	$I \cdot 10^4$, усл. ед.					
		ГМТА		ГМТА прогр.		ВПЭ+1 мас.% ГМТА	
		80 °С 24 пика	140 °С 14 пиков	80 °С 24 пика	140 °С 12 пиков	120 °С 10 пиков	160 °С 15 пиков
15	CH_3	0,39	0,09	0,35	0,06	–	–
17	NH_3 , OH	0,02	0,01	0,02	0,02	0,11	0,06
18	NH_4 , H_2O	0,25	0,08	0,21	0,27	0,58	0,43
28	C_2H_4 , CO , NCH_2	0,07	–	0,06	–	–	–
30	CH_2NH_2 , $HCHO$	0,08	–	0,06	–	–	–
41	C_3H_5 , C_2H_2NH	0,31	0,09	0,25	0,06	0,05	0,04
42	C_3H_6 , CNO , CH_2NCH_2	7,9	2,4	7,3	1,7	–	0,04
43	C_3H_7 , CH_2NHCH_2 , CH_2CHO , $CONH$	0,3	0,10	0,29	0,06	0,08	0,13
44	CH_2CHOH , CO_2 , CH_3CHO , $(CH_3)_2NH$	0,03	0,05	0,016	0,05	0,08	0,09
57	C_4H_9 , C_3H_5O , $C_3H_5NH_2$	–	–	0,005	–	0,12	0,12
69	C_5H_9 , $CH_2C(CH_3)CO$	0,36	0,07	0,28	–	0,04	0,1
71	$HOCHCHO$	0,41	0,09	0,3	0,05	0,06	0,08
84	$N_3(CH_2)_3$	0,1	0,15	0,06	–	–	–
85	C_5H_9O , C_6H_{13}	0,57	0,15	0,46	0,06	–	0,04
95	C_7H_{11}	–	–	–	–	–	0,03
112	$N_3(CH_2)_5$	0,92	0,2	0,75	0,12	–	–
140	$N_4(CH_2)_6$, $C_6H_{12}N_4$	6,06	1,56	4,8	1,01	–	–

Один из возможных механизмов модифицирующего действия ГМТА на ВПЭ может быть представлен по следующей схеме:

1) Под действием температурных полей и сдвиговых деформаций ГМТА распадается с образованием ион-фрагментов, в частности азометинов, которые являются чрезвычайно реакционноспособными и могут реагировать как с полиэтиленовой матрицей по ниже приведенной схеме, так и с функциональными группами ВПЭ, с образованием различных по своему составу структурных фрагментов и низкомолекулярных продуктов (табл.1);

2) Взаимодействие ионных фрагментов ГМТА с макроцепями ВПЭ сопровождается образованием свободных радикалов. Миграция радикала по полимерной цепи ВПЭ и появление новых, приводит к образованию пар радикалов в непосредственной близости друг возле друга, что приводит к их рекомбинации с образованием поперечных углерод-углеродных связей между макроцепями полиэтилена:



3) Наличие значительного количества ион-фрагментов ГМТА в композиции полиэтилена и наличие в нем ненасыщенных групп также увеличивает количество узлов сшивания, которыми являются ненасыщенные группы, способные к взаимодействию с ион-фрагментами и участию в дальнейших преобразованиях.

В результате протекания таких процессов в фазе модифицированного полимера образуются сшитые структуры, а наличие в ВПЭ реакционноспособных групп (карбокисильных, карбонильных, эфирных, альдегидных) по отношению к продуктам распада ГМТА, существенно интенсифицирует процессы гелеобразования [12]. Подтверждением роста доли сшитых структур в композициях на основе ВПЭ с ГМТА свидетельствуют результаты измерений содержания гель-фракции в них (табл. 2).

Таблица 2. Влияние модифицирующей добавки ГМТА на содержание гель-фракции композиций на основе ВПЭ.

Композиция, №	Состав композиций ВПЭ/ГМТА, мас. %	Содержание гель-фракции, %
1	100/0	1,93
2	99,8/0,2	14,49
3	99,5/0,5	30,47
4	99/1	36,28
5	90/10	37,60

Как видно из таблицы содержание гель-фракции в полимере интенсивно возрастает при увеличении содержания модифицирующей добавки ГМТА от 0 до 1,0 % масс. Дальнейшее увеличение содержания ГМТА до 10 мас. % и выше не приводит к существенному росту содержания гель-фракции, что свидетельствует об оптимальных концентрациях модифицирующей добавки ГМТА в пределах 0,5–1 % масс.

Выводы

На основе результатов, полученных методом ПМС и измерения содержания гель-фракции композиций на основе ВПЭ, модифицированных ГМТА, установлено, что механо-химическая модификация ВПЭ химически-активным соединением – ГМТА, в исследуемом интервале концентраций, сопровождается его распадом на химически-активные ионные фрагменты, которые могут реагировать как с полиэтиленовой матрицей, так и с функциональными группами на поверхности ВПЭ с образованием различных по своему составу структурных фрагментов. В результате протекания таких процессов образуются сшитые структуры, которые влияют на термические и физико-механические свойства композиций. Полученные результаты исследований могут послужить основой технологического процесса получения композиционных материалов с использованием вторичного полиэтилена в качестве матричного полимера.

Обозначения

ВПЭ – вторичный полиэтилен; ГМТА – гексаметилентетрамин; ПМС – пиролизическая масс-спектрометрия.

Литература

1. Гуль В.Е. Повышение эффективности использования вторичных полимерных материалов // Пластич. массы. – 1986. – №6. – С. 8–10.
2. Платэ Н.А. О некоторых перспективных направлениях современной науки о полимерах // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1990. – 32, № 9. – С. 1795.
3. Мишак В.Д., Мамуня С.П., Лебедев С.В. // Наук. вісн. Нац. Аграр. ун-ту, – 73, ч.2. – 2004. –С. 251–258.
4. Evstatiev M., Fakirov S., Krasteva B., Fridrich K., Covas J., and Cunha A. // J.Polymer Engineering and Sci.. – 2002. 42, N. 4. – P.826–835.
5. Bledzki A.K., Sperber V.E. // Proceed of 2 Mid-European Conference “Plastics Recycling. Science – Industry”, Poland, Torun. – 2003. – P. 49–60.
6. Сирота А.Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. – Л.: Химия, 1984. – 152 с.

7. Мишак В.Д., Лебедев С.В., Штомпель В.И., Остапюк С.М., Семиног В.В. // Полімер. журн., – 2005. – № 3. – С 154–160.
8. Мишак В.Д., Лебедев С.В., Бровко О.О., Привалко Е.Г., Семиног В.В. // Полімер. журн., – 2005. – № 4. – С 278–285
9. Хмельницький Р.А., Лукашенко И.М., Бродський Е.С. Пиролитическая масс-спектрокопия высокомолекулярных соединений. – М.: Химия, 1980. – 280 с.
10. Бейнон Дж. Масс-спектрокопия и ее применение в органической химии. / Пер.с англ. – М.: Мир, 1964. – 701с.
11. Мишак В.Д., Семиног В.В. Лебедев С.В., Грищенко В.К., Баранцова А.В., Сировец А.П. // Полімер. журн., – 2010. – № 2. – С. 144–152.
12. Турской И.А., Потапов Е.Э., Шварц А.Г. Химическая модификация эластомеров. – М.: Химия, 1993. – 384 с.

Myshak V.D., Seminog V.V., Dmytrieva T.V., Bortnitsky V.I.

Mass-spectrometric studies of recycled polyethylene modified with hexamethylenetetramine.

Pyrolysis mass-spectrometry (PyMS) has been employed to investigate a process of thermal degradation of the recycled polyethylene (rPE), which was modified using hexamethylenetetramine (HMTA). Introduction of powdered HMTA into the rPE polymer matrix with a view of mechano-chemical modification, leads to structural changes in the polymer matrix, to the formation of chemical crosslinks between macromolecules of rPE with the participation of the ionic fragments of HMTA decomposition, and to high content of gel-fraction of compositions, with increasing of content of HMTA in them. The peculiarities of the thermal degradation and the temperature dependence of the emission rate of volatile products, the quantitative and qualitative composition of the ion current and volatile products were studied.

Keywords: recycled polyethylene, hexamethylenetetramine, modification, composites, pyrolysis mass spectrometry.

Поступила в редакцию 18.04.2016.

© В. Д. Мишак, В. В. Семиног, Т. В. Дмитриева, В. И. Бортницкий, 2016.