

УДК 678.541

Мас-спектрометричні дослідження процесу піролізу вторинного поліетилену, модифікованого гексаметилентетраміном

В.Д. Мишак, В.В. Семиног, Т.В. Дмитрієва, В.І. Бортницький

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Методом піролітичної мас-спектрометрії (ПМС) досліджено процеси термодеструкції вторинного поліетилену (ВПЕ), модифікованого гексаметилентетраміном (ГМТА). Введення порошкоподібного ГМТА в полімерну матрицю на основі ВПЕ з метою його механо-хімічної модифікації призводить до структурних змін полімеру-матриці, утворення поперечних хімічних зв'язків між макромолекулами ВПЕ за участю іонних фрагментів розпаду ГМТА, зростання вмісту гель-фракції композицій при збільшенні вмісту ГМТА в них. Вивчено особливості процесу піролізу та температурну залежність зміни інтенсивності виділення летких продуктів термодеструкції досліджуваних зразків, кількісний і якісний склад іонного струму та летких продуктів.

Ключові слова: вторинний поліетилен, гексаметилентетрамін, модифікація, композити, піролітична мас-спектрометрія.

Проблема забруднення навколишнього середовища промисловими і побутовими полімерними відходами зумовлює розвиток наукових досліджень зі створення композиційних матеріалів на їх основі.

У загальній масі полімерних відходів найбільшу питому вагу займають поліолефіни, зокрема поліетилен (ПЕ), при цьому під впливом різних зовнішніх факторів він зазнає значних структурно-хімічних змін, які утруднюють його вторинну переробку та знижують його фізико-механічні характеристики. Аналіз тенденцій розвитку фундаментальних і прикладних досліджень у галузі полімерного матеріалознавства та отримання полімерних матеріалів з комплексом цінних фізико-механічних і хімічних властивостей показує, що найбільш перспективний шлях використання полімерних відходів – це створення нових модифікованих матеріалів на їх основі [1–6]. У зв'язку з цим актуальне проведення досліджень з метою розробки шляхів і методів модифікації вторинних термопластів, зокрема ВПЕ, які дають змогу покращити його технологічні та експлуатаційні характеристики, і композиційних матеріалів на його основі. Один з перспективних напрямів модифікації ВПЕ – введення компатибілізаторів, полімерних добавок з функціональними групами та ін. Нашими попередніми дослідженнями [7, 8] була показана можливість отримання композитів на основі ВПЕ з покращеними фізико-механічними властивостями за рахунок використання модифікуючої добавки ГМТА. Проте механізм модифікуючої дії ГМТА на структуру

ВПЕ не був до кінця встановлений.

Виходячи з вище зазначеного, метою роботи було методом піролітичної мас-спектрометрії (ПМС) дослідити та проаналізувати структурні зміни, що відбуваються у ВПЕ при його механо-хімічній модифікації ГМТА, отримати інформацію щодо хімічної будови модифікованого ВПЕ за складом продуктів його термодеструкції, питомої інтенсивності та якісного складу летких продуктів піролізу, що дає можливість пояснити механізм процесу модифікації ВПЕ і важливо та актуально при пошуку нових підходів до створення модифікованих полімерних матеріалів на основі полімерних відходів, з використанням вже існуючих хімічних продуктів.

Експериментальна частина.

Об'єктами дослідження були зразки композицій на основі ВПЕ, механо-хімічно модифіковані за допомогою хімічно активної сполуки – гексаметилентетраміну (ГМТА) – $C_6H_{12}N_4$ (ГОСТ 1381-82). Для приготування композицій використовували вторинний (із сільськогосподарської плівки) поліетилен низької густини (ВПЕ) у вигляді гранул (ТУ 63-178-84-81), які попередньо були подрібнені до частинок розміром менше 2 мм. Вміст модифікуючої добавки в композиціях змінювали від 0,1 до 30,0 %. Попередньо приготовлені наважки гранул ВПЕ і порошкоподібного ГМТА змішували за відповідних пропорцій та інтенсивно перемішували. Механічну суміш ВПЕ-ГМТА подавали в одношнековий лабораторний екструдер з діаметром шнека 25 мм і

відношенням довжини шнека до його діаметра ($L : D$), рівним 15, який має зону завантаження, з примусовим охолодженням і три зони з регульованим тепловим режимом. Температура в зонах нагрівання становила 135, 155 і 165 °С відповідно. Композиції піддавали двократному формуванню та дії теплових та зсувних деформацій. Отриманий екструдат подрібнювали і формували з нього методом прямого пресування зразки для досліджень.

Вивчення складу летких продуктів та інтенсивності їх виділення при піролізі досліджуваних зразків проводили методом ПМС на мас-спектрометрі МХ-1321, який дає змогу оцінювати хімічні перетворення в органічних речовинах за складом продуктів їх піролізу [9,10], забезпечує визначення компонентів газових сумішей в діапазоні масових чисел 1–4000, що програмується в області температур 25–400 °С. Перед проведенням досліджень зразки вакуумували за тиску $1,33 \cdot 10^{-4}$ Па протягом 30 хв. за температури 25 °С безпосередньо у вічку мас-спектрометра. Такий тиск підтримували і під час експерименту. Швидкість нагрівання становила 6 ± 1 °С/хв. Точність визначення температури зразка ± 1 °. Обробку мас-спектрів летких продуктів термодеструкції проводили за спеціально розробленою комп'ютерною програмою, значення інтенсивності виділення для кожного леткого компонента розраховували як площу інтегральної кривої під відповідними максимумами (піками) мас-спектрів.

Ступінь зшивання ВПЕ оцінювали за результатами визначення вмісту гель-фракції. Для цього точну наважку зразка запаковували у фільтрувальний папір (5 паралельних вимірювань на 1 зразок) і екстрагували в *o*-ксилолі за температури кипіння протягом 16 год. Екстраговані зразки протягом дня сушили на повітрі, а пізніше – в вакуумі за температури 70–100 °С до постійної ваги. Вміст гель-фракції оцінювали за формулою:

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

де: X – вміст гель-фракції, %; m_1 – маса зразка з папером після екстракції, г; m_p – маса паперу до екстракції, г; m_s – маса зразка до екстракції.

Результати досліджень і їх обговорення.

Вибір ГМТА для модифікації вторинного ПЕ зумовлений широким використанням його як модифікуючої добавки і прискорювача процесів вулканізації (донор метиленових груп, які беруть участь у реакціях поліконденсації та утворенні нових функціональних груп) у виробництві еластомерних матеріалів, його доступністю, низькою вартістю. Ідея використання його як модифікуючої добавки до ВПЕ полягала у можливості отримання структурно зшитих матеріалів із покращеними фізико-механічними характеристиками за рахунок утворення активних сполук (іонних фрагментів) із ГМТА в процесі його термо-механо-хімічної активації із ВПЕ, які здатні вступати в реакції взаємодії

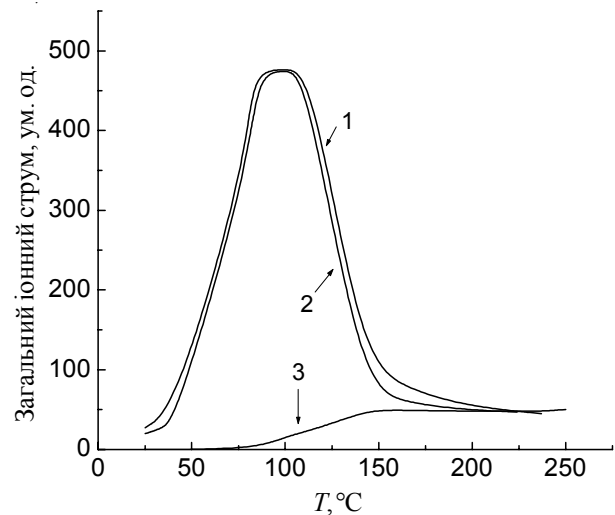


Рис. 1. Температурна залежність загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції: ГМТА (1); ГМТА прогрітого (2); ВПЕ+1 % мас. ГМТА (3)

із функціональними групами, що наявні на поверхні ВПЕ і в макромолекулах полімеру, за простою і відносно дешевою економічно обґрунтованою технологією.

Методом ПМС були досліджені зразки композиції ВПЕ+1 % мас. ГМТА та зразки вихідного ГМТА і ГМТА, обробленого етиловим спиртом та прогрітого у термошафі за температури 160 °С протягом 30 хв, що дає змогу оцінити структурні особливості їх термічного розпаду за складом продуктів їх термодеструкції. Вивчали температурну залежність зміни інтенсивності виділення летких продуктів термодеструкції досліджуваних зразків (загальний іонний струм (J) і склад іонних фрагментів, що утворюються при піролізі. Інтенсивність (I) виділення окремих летких продуктів (іонних фрагментів) відображали в умовних одиницях.

На рис. 1 наведені термограми досліджуваних зразків. Як видно з рисунка, вихідний ГМТА (крива 1) і ГМТА прогрітий (крива 2) розкладаються за однакового температурного діапазону (40–170 °С) з максимумом виділення летких компонентів у діапазоні 85–115 °С і максимумом загального іонного струму 474 ум. од.

Термодеструкція зразка ВПЕ, модифікованого 1 % мас. ГМТА (крива 3), починається приблизно за температури 100 °С і повільно підвищується до 150 °С. Загальний іонний струм в діапазоні температур 150–250 °С становить 50 ум. од.

Мас-спектри летких продуктів, що утворюються при термодеструкції зразків ГМТА, ВПЕ та його композицій з ГМТА, наведені на рис. 2.

У спектрограмах летких продуктів, що утворюються при термодеструкції зразків ГМТА (рис. 2 а–г) за температури 80 і 140 °С, спостерігали достатньо інтенсивний іонний фрагмент з $m/z=140$, який характерний для іонного фрагмента $N(CH_2-N=CH_2)_3$ вихідного ГМТА. За температури 25 °С вміст вихідного ГМТА в

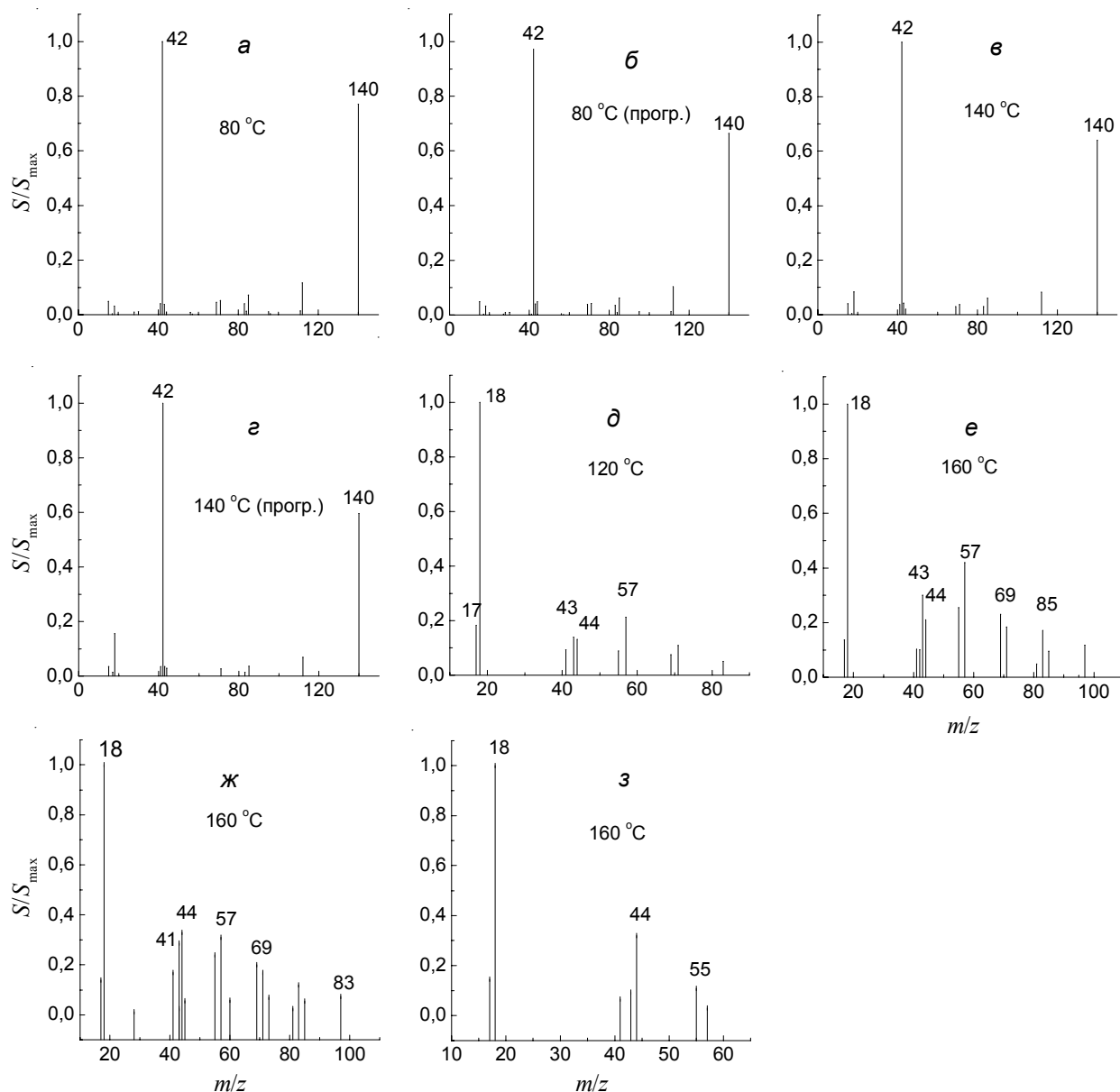
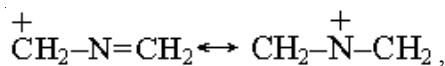


Рис. 2. Мас-спектри летких продуктів термодеструкції зразків: ГМТА (а, б); ГМТА прогрітого (в, г); ВПЕ+1 % мас. ГМТА (д, е); ВПЕ+3 % мас. ГМТА (ж) та ВПЕ (з) за різних температур

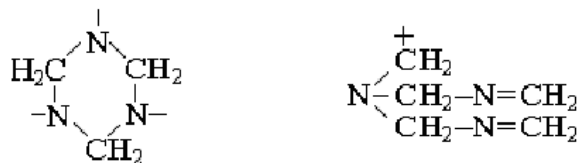
продуктах піролізу становить 28 % мас., за 140 °C – 30 % мас. При підвищенні температури від 80 до 140 °C спостерігали утворення іонізованої форми ГМТА з $m/z=141$ (1,45 %). Як видно з мас-спектрів, основний вклад в іонний струм вносить осколковий іон з $m/z=42$:



який має максимальну інтенсивність у спектрах ГМТА (за температури 25 °C його вміст становить 40,1 %, а за 140 °C – 46,8 %). Азотетинові ($\text{CH}_2=\text{N}-\text{CH}_2$) групи термостабільні.

Спостерігали також утворення іонних фрагментів з молекулярними масами 28, що відповідає сполукам зі структурою типу метиленіміну – $\text{N}=\text{CH}_2$, а також

84 та 112:



З мас-спектрів ВПЕ, модифікованого 1 % мас. ГМТА (рис. 2д, е), видно, що наявні фрагменти з $m/z=17$ з комбінацією атомів NH_3 та OH , а найбільш інтенсивний іонний фрагмент, знятий за температури 120 і 160 °C, – молекулярний іон з $m/z=18$ з комбінацією атомів, відповідно – NH_4 , H_2O . При піролізі зразка встановлено, що основні фрагменти, які наявні в летких продуктах – це молекулярні іони з $m/z=41$ – 44 , 57 , 69 , 71 і 85 ,

Таблиця 1. Вірогідний склад іонних фрагментів і питома інтенсивність їх виділення (*I*) в мас-спектрах при піролізі вихідного ГМТА, ГМТА прогрітого ВПЕ і ВПЕ, модифікованого 1 % мас. ГМТА

Пік <i>m/z</i>	Іонний фрагмент	<i>I</i> ·10 ⁴ , ум. од.					
		ГМТА		ГМТА прогр.		ВПЕ+1%ГМТА	
		80 °C 24 піку	140 °C 14 піків	80 °C 24 піку	140 °C 12 піків	120 °C 10 піків	160 °C 15 піків
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 ₂ O	0,25	0,08	0,21	0,27	0,58	0,43
28	C ₂ H ₄ , CO, NCH ₂	0,07	-	0,06	-	-	-
30	CH ₂ NH ₂ , HCHO	0,08	-	0,06	-	-	-
41	C ₃ H ₅ , C ₂ H ₂ NH	0,31	0,09	0,25	0,06	0,05	0,04
42	C ₃ H ₆ , CNO, CH ₂ NCH ₂	7,90	2,40	7,30	1,70	-	0,04
43	C ₃ H ₇ , CH ₂ NHCH ₂ , CH ₂ CHO, CONH	0,30	0,10	0,29	0,06	0,08	0,13
44	CH ₂ CHOH, CO ₂ , CH ₃ CHO, (CH ₃) ₂ NH	0,03	0,05	0,016	0,05	0,08	0,09
57	C ₄ H ₉ , C ₃ H ₅ O, C ₃ H ₅ NH ₂	-	-	0,005	-	0,12	0,12
69	C ₅ H ₉ , CH ₂ C(CH ₃)CO	0,36	0,07	0,28	-	0,04	0,10
71	HOCCNCHO	0,41	0,09	0,30	0,05	0,06	0,08
84	N ₃ (CH ₂) ₃	0,10	0,15	0,06	-	-	-
85	C ₅ H ₉ O, C ₆ H ₁₃	0,57	0,15	0,46	0,06	-	0,04
95	C ₇ H ₁₁	-	-	-	-	-	0,03
112	N ₃ (CH ₂) ₅	0,92	0,20	0,75	0,12	-	-
140	N ₄ (CH ₂) ₆ , C ₆ H ₁₂ N ₄	6,06	1,56	4,80	1,01	-	-

що дає можливість ідентифікувати молекули вуглекислого газу, пропілену, бутану, пентену, гептену та їхні іонні фрагменти. Це відбувається за рахунок термо-механо-хімічної деструкції ВПЕ. При піролізі модифікованого ВПЕ в мас-спектрах наявний максимум (пік) з *m/z*=42, який можна віднести як до іонного фрагмента C₃H₆, так і до осколкового іона CH₂NCH₂, що утворюється при піролізі ГМТА. Іонного фрагмента в мас-спектрі з *m/z*=140 не виявлено, що може свідчити про те, що ГМТА під дією температурного поля і зсувних деформацій розпадається на реакційноздатні іонні фрагменти, які прореагували в процесі механо-хімічної модифікації з реакційноздатними групами, наявними у ВПЕ.

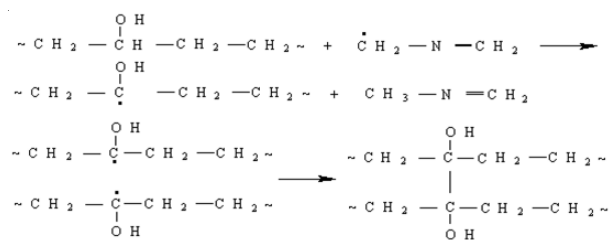
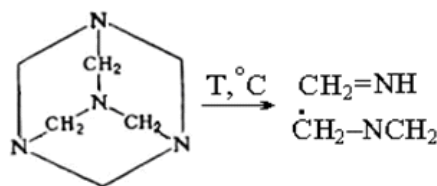
Вірогідний склад іонних фрагментів і питома інтенсивність їх виділення (*I*) в мас-спектрах при піролізі досліджуваних зразків наведені в табл. 1.

У літературі відсутні роботи, присвячені механізму модифікації ВПЕ за допомогою ГМТА. Аналізуючи отримані результати ІЧ-спектроскопії (які описані в роботах [7, 11], літературні дані [12] і отримані результати мас-спектрометрії, зшивання поліетилену реакційноздатними іонними фрагментами, що утворюються при руйнуванні ГМТА, може відбуватися з утворенням вуглець-вуглецевих поперечних зв'язків між макроланцюгами поліетилену. Один із можливих механізмів модифікуючої дії ГМТА на ВПЕ може бути поданий з такою схемою:

1) ГМТА під дією температурних полів і зсувних деформацій розпадається з утворенням цілого ряду іон-фрагментів, зокрема азометинів. Азометини, що

утворюються, надзвичайно реакційноздатні і можуть реагувати як з поліетиленовою матрицею за нижче наведеною схемою, так і з функціональними групами на поверхні ВПЕ з утворенням різних за своїм складом структурних фрагментів (табл. 1);

2) Взаємодія іон-фрагментів ГМТА з макроланцюгами ВПЕ супроводжується утворенням вільних радикалів. Міграція радикала по полімерному ланцюгу ВПЕ і поява нових спричиняє до утворення пар радикалів у безпосередній близькості один до одного, що приводить до рекомбінації їх з утворенням поперечних вуглець-вуглецевих зв'язків між макроланцюгами поліетилену:



Таблиця 2. Вплив модифікуючої добавки ГМТА на вміст гель-фракції композицій на основі ВПЕ

Композиція, №	Склад композиції ВПЕ/ГМТА, % мас.	Вміст гель-фракції, %
1	100,0/0,0	1,93
2	99,8/0,2	14,49
3	99,5/0,5	30,47
4	99,0/1,0	36,28
5	80,0/20,0	36,27
6	70,0/30,0	42,17

3) Наявність значної кількості іон-фрагментів ГМТА в композиції поліетилену і наявність у ньому ненасичених груп також збільшує кількість вузлів зшивання, якими є ненасичені групи, здатні до взаємодії з іон-фрагментами, та участі в подальших перетвореннях.

У результаті перебігу таких процесів у фазі модифікованого полімеру утворюються зшиті структури, а наявність на поверхні ВПЕ реакційноздатних груп (карбоксильних, карбонільних, естерних та альдегідних) щодо продуктів розпаду ГМТА, істотно інтенсифікує процеси гелеутворення [12]. Підтвердженням зростання долі зшитих структур у композиціях на основі ВПЕ з ГМТА свідчать результати вимірювань вмісту

гель-фракції в них (табл. 2).

Як видно з таблиці, вміст гель-фракції в полімері інтенсивно зростає при збільшенні вмісту модифікуючої добавки ГМТА від 0 до 0,5 % мас. Подальше збільшення вмісту ГМТА до 20 та 30 % мас. призводить до зростання вмісту гель-фракції від 36,27 до 42,17 % відповідно, що свідчить про зростання вмісту зшитих структур у композиціях.

Отже, на основі результатів, отриманих методом ПМС і вимірювання вмісту гель-фракції композицій на основі ВПЕ, модифікованих ГМТА, встановлено, що механо-хімічна модифікація ВПЕ хімічно-активною сполукою ГМТА, у досліджуваному інтервалі концентрацій, супроводжується розпадом його на хімічно-активні іонні фрагменти, які надзвичайно реакційноздатні та можуть реагувати як з поліетиленовою матрицею, так і з функціональними групами на поверхні ВПЕ з утворенням різних за своїм складом структурних фрагментів. У результаті перебігу таких процесів у фазі модифікованого полімеру утворюються зшиті структури, які впливають на термічні та фізико-механічні властивості композицій. Отримані результати досліджень можуть бути основою технологічного процесу отримання композиційних матеріалів з використанням вторинного поліетилену як полімеру-матриці.

Література

1. Гуль В.Е. Повышение эффективности использования вторичных полимерных материалов. // Пласт. 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 Є.П., Лебедев Є.В. Використання відходів біосировини та відходів термопластичних полімерів для створення частково біодеградуєчих полімерних композицій. // Наук. вісн. Нац. аграр. ун-ту. - 2004. - **73**, ч.2. - С. 251-258.
4. Evstatiev M., Fakirov S., Krasteva B., Fridrich K., Covas J., and Cunha A. Recycling of poly(ethylene terephthalate) as polymer-polymer composites. // J. Polymer Engineering and Sci. - 2002. - **42**, N. 4. - P. 826-835.
5. Bledzki A.K., Sperber V.E. Recycling of plastic materials - Development, Advantage, Future. // 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 Є.В., Штомпель В.І., Остапюк С.М., Семиног В.В. Вивчення впливу модифікуючої дії гексаметилентетраміну на структурні особливості та властивості вторинного поліетилену. // Полімер. журн. - 2005. - **27**, № 3. – С. 154-160.
8. Мишак В.Д., Лебедев Є.В., Бровко О.О., Привалко Е.Г., Семиног В.В. Дослідження в'язкопружних, теплофізичних, термомеханічних властивостей модифікованого вторинного поліетилену. // Полімер. журн. - 2005. - **27**, № 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 Є.В., Грищенко В.К., Баранцова А.В., Сировец А.П. Влияние модифицирующих добавок на структуру и свойства вторичного полиэтилена. // Полімер. журн. - 2010. - **32**, № 2. – С. 144-152.
12. Титорский И.А., Потанов Е.Э., Шварц А.Г. Химическая модификация эластомеров. - М.: Химия, 1993. - 384 с.

Надійшла до редакції 28 листопада 2015 р.

Масс-спектрометрические исследования процесса пиролиза вторичного полиэтилена, модифицированного гексаметилентетрамином

В.Д. Мишак, В.В. Семиног, Т.В. Дмитриева, В.І. Бортницький

*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 при участии ионных фрагментов распада ГМТА, возрастанию содержания гель-фракции композиций при возрастании содержания ГМТА в них. Изучены особенности процесса пиролиза и температурная зависимость изменения 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.

Mass-spectrometric studies of the pyrolysis process of secondary polyethylene modified hexamethylenetetramine

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

*Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine*

Pyrolysis mass-spectrometry (PMS) has been employed to investigate a process of thermal destruction of the secondary polyethylene (SPE) modified hexamethylenetetramine (GMTA). The introduction of powdered GMTA in the polymer matrix on the basis of SPE, with a view to its mechano-chemical modification leads to structural changes in the polymer matrix. The formation of cross chemical bonds between macromolecules in SPE with the participation of the ionic fragments of the destruction of GMTA, high content of gel-fraction compositions, with increasing content of GMTA in them. The peculiarities of the pyrolysis process and the temperature dependence of the emission rate of volatile products of thermal destruction of the samples, the quantitative and qualitative composition of the ion current and volatile products were studied.

Key words: secondary polyethylene, hexamethylenetetramine, modification, composites, pyrolysis mass spectrometry.