

<http://doi.org/10.32864/polymmattech-2021-7-3-40-47>

УДК 620.22:678.6

ОСОБЕННОСТИ СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОЙ ПРИВИВКИ ТРАНС-ЭТИЛЕН-1,2-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ К СМЕСЯМ ПЭВП/ЭПДК В ДВУХШНЕКОВОМ ЭКСТРУДЕРЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ ПРОДУКТОВ

Ю. М. КРИВОГУЗ⁺, О. А. МАКАРЕНКО

Институт механики металлополимерных систем имени В. А. Белого НАН Беларуси, ул. Кирова, 32а, 246050, г. Гомель, Беларусь

*Исследовано влияние соотношения полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и этиленпропилендиенового каучука (ЭПДК) в смесях ПЭВП/ЭПДК на эффективность прививки (α) транс-этилен-1,2-дикарбонической кислоты (ТЭДК) и реологические характеристики функционализированных смесей (ПЭВП/ЭПДК)-*n*-ТЭДК. Прививку ТЭДК к смесям ПЭВП/ЭПДК в присутствии 1,3-бис(трет-бутилпероксиизопротил)бензола (Perk-14) осуществляли в двухшнековом экструдере «ТSSK-35/40» ($D = 35$ мм; $L/D = 40$).*

*Установлено, что добавки ЭПДК к ПЭВП приводят к снижению ПТР и росту вязкости (η) конечных функционализированных продуктов. Наиболее резкое снижение ПТР и существенный рост η для смесей (ПЭВП/ЭПДК)-*n*-ТЭДК наблюдаются в интервале концентраций ЭПДК 50–100 мас.%. При этом функционализованная смесь (ПЭВП/ЭПДК)-*n*-ТЭДК, в которой содержание ЭПДК составляет 50 мас.%, характеризуется наиболее высоким значением энергии активации вязкого течения $E_a = 98,5$ кДж·моль⁻¹, по сравнению с другими смесевыми системами, подвергнутыми функционализации.*

Показано, что главным результатом влияния ЭПДК на прививку ТЭДК является рост значений α при увеличении концентрации данного компонента в ПЭВП/ЭПДК смеси. Причиной этого является повышенная химическая активность ЭПДК, по сравнению с ПЭВП, благодаря наличию в структуре ЭПДК большего количества реакционных центров, включающих этильные звенья, третичные атомы углерода и ненасыщенные фрагменты диенового мономера.

*На основании сравнительного анализа ИК-спектров привитых полимеров ПЭВП-*n*-ТЭДК, ЭПДК-*n*-ТЭДК и (ПЭВП/ЭПДК)-*n*-ТЭДК установлено, что в ПЭВП/ЭПДК смесях ТЭДК прививается как к макромолекулам ПЭВП, так и к макромолекулам ЭПДК.*

Ключевые слова: полиэтилен высокой плотности, этиленпропилендиеновый каучук, смесь полиолефинов, транс-этилен-1,2-дикарбоническая кислота, пероксидный инициатор, прививка, реакционная экструзия, реологические свойства.

SPECIFIC FEATURES OF FREE-RADICAL GRAFTING OF TRANS-ETHYLENE-1,2-DICARBOXYLIC ACID ONTO HDPE/EPDM BLENDS IN TWIN-SCREW EXTRUDER AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF THE OBTAINED PRODUCTS

YU. M. KRIVOGUZ⁺, O. A. MAKARENKO

V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of National Academy of Sciences of Belarus, Kirov St., 32a, 246050, Gomel, Belarus

⁺ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: yurikriv@tut.by

The effect of the ratio of high density polyethylene (HDPE) and ethylene propylene diene rubber (EPDM) in HDPE/EPDM blends on the grafting efficiency (α) of trans-ethylene-1,2-dicarboxylic acid (TEDA) and the rheological characteristics of functionalized mixtures (HDPE/EPDM)-g-TEDA. Grafting of TEDA onto HDPE/EPDM blends in the presence of 1,3-bis (tert-butylperoxyisopropyl)benzene (Perk-14) was carried out in a twin-screw extruder TSSK-35/40 ($D = 35$ mm; $L/D = 40$).

It was found that the addition of EPDM to HDPE leads to a decrease in the MFI and an increase in the viscosity (η) of the final functionalized products. The sharpest decrease in MFI and a significant increase in values of η for mixtures (HDPE/EPDM)-g-TEDA is observed in the range of EPDM concentrations of 50–100 wt%. In this case, the functionalized blend ((HDPE/EPDM)-g-TEDA, in which the EPDM content is 50 wt%, is characterized by the highest value of the activation energy of viscous flow ($E_a = 98.5$ kJ·mol⁻¹) in comparison with other functionalized blend systems.

It is shown that the main result of the effect of EPDM on TEDA grafting is an increase in values of α with an increase in the concentration of this component in the HDPE/EPDM blend. The reason for this is the increased chemical activity of EPDM compared to HDPE, due to the presence in the structure of EPDM of a larger number of reaction centers, including ethyl units, tertiary carbon atoms and unsaturated fragments of the diene monomer.

Based on a comparative analysis of the IR-spectra of HDPE-g-TEDA, EPDM-g-TEDA and (HDPE/EPDM)-g-TEDA, it was found that TEDA is grafted onto both HDPE macromolecules and EPDM in HDPE/EPDM blends.

Keywords: high density polyethylene, ethylene propylene diene rubber, polyolefin mixture, trans-ethylene-1,2-dicarboxylic acid, peroxide initiator, grafting, reaction extrusion, rheological properties.

Поступила в редакцию 27.07.2021

© Ю. М. Кривогуз, О. А. Макаренко, 2021

Для приобретения полного текста статьи, обращайтесь в [редакцию журнала](#)
Full text of articles can be purchased from the editorial office

Адрес редакции: ул. Кирова, 32а, 246050, г. Гомель, Беларусь
Телефон/факс: +375 (232) 34 06 36 / 34 17 11

Address: Kirov St., 32a, 246050, Gomel, Belarus
Phone: +375 (232) 34 06 36. Fax: +375 (232) 34 17 11

E-mail: polmattex@gmail.com
Web: <http://mpri.org.by/izdaniya/pmt/>

Образец цитирования:

Кривогуз Ю. М., Макаренко О. А. Особенности свободнорадикальной прививки транс-этилен-1,2-дикарбоновой кислоты к смесям ПЭВП/ЭПДК в двухшнековом экструдере и реологические свойства полученных продуктов // Полимерные материалы и технологии. 2021. Т. 7, № 3. С. 40–47. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2021-7-3-40-47>

Citation sample:

Krivoguz Yu. M., Makarenko O. A. Osobennosti svobodnoradikal'noy privivki trans-etilen-1,2-dikarbonovoy kisloty k smesyam PEVP/EPDK v dvukhshnekovom ekstrudere i reologicheskie svoystva poluchennykh produktov [Specific features of free-radical grafting of trans-ethylene-1,2-dicarboxylic acid onto HDPE/EPDM blends in twin-screw extruder and rheological properties of the obtained products]. *Polymer Materials and Technologies*, 2021, vol. 7, no. 3, pp. 40–47. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2021-7-3-40-47>

Литература

1. Mike Chung T. C. Functionalization of Polyolefins. San Diego : Academic press, 2002. 274 p.
2. Jois Y. H. R., Harrison J. B., Rev J. M. S. Modification of polyolefins: an overview // Journal of Macromolecular Science, Part C, 1996, vol. 36, is. 3, pp. 433–455.

3. *Polymer Blends Handbook* / eds.: Utracki L. A., Wilkie Ch. 2nd ed. New York [et al.] : Springer Science, 2014. XXIII, 2378 p.
4. Кулезнев В. Н. Смеси и сплавы полимеров. СПб. : НОТ, 2013. 216 с.
5. Datta S., Lohse D. J. *Polymeric Compatibilizers. Uses and Benefits in Polymer Blends*. Munich : Hanser Publishers, 1996. 542 p.
6. Песецкий С. С., Макаренко О. А., Кривогуз Ю. М. Функционализация полипропилена прививкой полярных мономеров (обзор) // *Материалы. Технологии. Инструменты*. 2012. Т. 17, № 2. С. 25–48.
7. Hu G. H., Lambla M. *Fundamentals of reactive extrusion: a overview // Materials science and technology – A comprehensive treatment*, 1997, vol. 18, pp. 345–400.
8. Janssen L. P. B. *Reactive Extrusion Systems*. New York : Marcel Dekker, 2004. 245p.
9. Moad G. The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion // *Progress in Polymer Science*, 1999, vol. 24, pp. 81–142.
10. Hu G. H., Flat J. J., Lambla M. *Free-Radical Grafting of Monomers onto Polymers by Reactive Extrusion: Principles And Applications // Reactive Modifiers for Polymers* / ed. S. Al-Malaika. London : Thomson Science & Professional, 1997, pp. 1–83.
11. Rzaev Z. M. O. Graft copolymers of maleic anhydride and its isostructural analogues: high performance engineering materials // *International Review of Chemical Engineering*, 2011, vol. 3, no. 2, pp. 153–215.
12. Jurkowski B., Pesetskii S. S., Krivoguz Yu. M. Functionalization of olefinic polymer and copolymer in the melt // *Polyolefin Blends* / eds: D. Nwabunma and T. Kyu. Hoboken, New Jersey : Wiley and Sons Inc., 2008, ch. 10, pp. 269–303.
13. Pesetskii S. S., Jurkowski B., Krivoguz Y. M., Tomczyk T., Makarenko O. A. PP/LDPE Blends Produced by Reactive Processing. I. Grafting Efficiency and Rheological and High-Elastic Properties of [PP/LDPE]-g-IA Melts // *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, vol. 102, pp. 5095–5104.
14. Калинин Э. Л., Сасковцева М. Б. Свойства и переработка термопластов. Ленинград : Химия, 1983. 288 с.
15. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. Москва : Химия, 1977. 400 с.
16. Chaoqin Li, Yong Zhang, Yinxi Zhang. Melt grafting of maleic anhydride onto low-density polyethylene/polypropylene blends // *Polymer Testing*, 2003, vol. 22, is. 2, pp. 191–195. doi: 10.1016/S0142-9418(02)00079-X

References

1. Mike Chung T. C. *Functionalization of Polyolefins*. San Diego: Academic press, 2002. 274 p.
2. Jois Y. H. R., Harrison J. B., Rev J. M. S. Modification of polyolefins: an overview. *Macromol. Chem. Phys.*, 1996, vol. 36, no. 3, pp. 433–455.
3. *Polymer Blends Handbook*. Eds.: Utracki L. A., Wilkie Ch. 2nd ed. New York [et al.] : Springer Science, 2014. XXIII, 2378 p.
4. Kuleznev V. N. *Smes i splavy polimerov* [Blends and alloys of polymers]. Saint-Petersburg : Nauchnye osnovy i tekhnologii Publ., 2013. 216 p.
5. Datta S., Lohse D. J. *Polymeric Compatibilizers. Uses and Benefits in Polymer Blends*. Munich : Hanser Publishers, 1996. 542 p.
6. Pesetskii S. S., Makarenko O. A., Krivoguz Yu. M. Funktsionalizatsiya polipropilena privivkoy polyarnykh monomerov (obzor) [Functionalization of polypropylene by grafting of polar monomer (Review)]. *Materialy, tekhnologii, instrumenty* [Materials. Technologies. Tools], 2012. vol. 17, no. 2, pp. 25–48.
7. Hu G. H., Lambla M. *Fundamentals of reactive extrusion: a overview. Materials science and technology – A comprehensive treatment*, 1997, vol. 18, pp. 345–400.
8. Janssen L. P. B. *Reactive Extrusion Systems*. New York: Marcel Dekker, 2004. 245p.
9. Moad G. The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion. *Progress in Polymer Science*, 1999, vol. 24, pp. 81–142.
10. Hu G. H., Flat J. J., Lambla M. *Free-Radical Grafting of Monomers onto Polymers by Reactive Extrusion: Principles And Applications. Reactive Modifiers for Polymers*. Ed. S. Al-Malaika. London : Thomson Science & Professional, 1997, pp. 1–83.
11. Rzaev Z. M. O. Graft copolymers of maleic anhydride and its isostructural analogues: high performance engineering materials. *International Review of Chemical Engineering*, 2011, vol. 3, no. 2, pp. 153–215.
12. Jurkowski B., Pesetskii S. S., Krivoguz Yu. M. Functionalization of olefinic polymer and copolymer in the melt. *Polyolefin Blends*. Eds: D. Nwabunma and T. Kyu. Hoboken, New Jersey : Wiley and Sons Inc., 2008, ch. 10, pp. 269–303.
13. Pesetskii S. S., Jurkowski B., Krivoguz Y. M., Tomczyk T., Makarenko O. A. PP/LDPE Blends Produced by Reactive Processing. I. Grafting Efficiency and Rheological and High-Elastic Properties of [PP/LDPE]-g-IA Melts. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, vol. 102, pp. 5095–5104.
14. Kalinchev E. L., Sakovtseva M. B. *Svoistva i pererabotka termoplastov* [Properties and processing of thermoplastics]. Leningrad : Khimiya Publ., 1983. 288 p.
15. Vinogradov G. V., Malkin A. Y. *Reologia polimerov* [Rheology of polymers]. Moscow : Khimiya Publ., 1977. 400 p.
16. Chaoqin Li, Yong Zhang, Yinxi Zhang. Melt grafting of maleic anhydride onto low-density polyethylene/polypropylene blends. *Polymer Testing*, 2003, vol. 22, is. 2, pp. 191–195. doi: 10.1016/S0142-9418(02)00079-X