

<http://doi.org/10.32864/polymmattech-2020-6-1-85-94>

УДК 678.5

БЕСПЕРОКСИДНАЯ ПРИВИВКА ТРАНС-ЭТИЛЕН-1,2-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ К СМЕСЯМ ПОЛИОЛЕФИНОВ В ДВУХШНЕКОВОМ ЭКСТРУДЕРЕ И СВОЙСТВА ПОЛИАМИДА 6, МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛУЧЕННЫМ ПРОДУКТОМ

Ю. М. КРИВОГУЗ⁺

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

С целью предотвращения нежелательных побочных реакций сшивания макромолекул изучены особенности беспероксидной прививки транс-этилен-1,2-дикарбоновой кислоты (ТЭДК) к смесям линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП) и сополимера этилена с бутеном (СЭБ), а также проанализированы свойства полиамидных композитов, модифицированных полученными привитыми продуктами. Беспероксидную прививку ТЭДК к смеси ЛПЭНП/СЭБ в соотношении 1 : 1, осуществляли методом реакционной экструзии (РЭ), используя экструзионно-грануляционную линию на базе двухшнекового экструдера. Анализировали эффективность прививки (α) мономера, текучесть (ПТР) расплава, морфологию и механические характеристики функционализированных продуктов и полиамидных композитов. Из сравнительной оценки зависимости эффективности прививки ТЭДК к макромолекулам ЛПЭНП/СЭБ смеси от исследуемых факторов следует, что влияние концентрации ТЭДК сказывается в наибольшей степени. Рост концентрации мономера в диапазоне 0,5–5 мас.% позволяет повысить значения α от 0,6% до 4,2% (в 7 раз). В то же время, с увеличением частоты вращения шнека в 4 раза и температуры экструзии на 65 °С значения α увеличиваются на 0,4–0,6%. Показано, что при беспероксидной прививке ТЭДК к ЛПЭНП/СЭБ смеси можно избежать побочных реакций сшивания макромолекул и благодаря этому сохранить близкие к исходным показатели реологических и механических свойств конечных функционализированных продуктов. Беспероксидная прививка ТЭДК к ЛПЭНП/СЭБ, позволяет использовать функционализированные продукты в качестве модификаторов, повышающих ударную вязкость ПА6 в 3,8–10 раз. Основным недостатком беспероксидной прививки ТЭДК к ЛПЭНП/СЭБ является то, что при смешении ПА6 с [ЛПЭНП/СЭБ]-п-ТЭДК из-за малых значений α может снижаться механическая прочность спаев потоков расплава полиамидных композитов по сравнению с исходным ПА6.

Ключевые слова: линейный полиэтилен низкой плотности, сополимер этилена и бутена, транс-этилен-1,2-дикарбоновая кислота, прививка, реакционная экструзия, полиамид.

NON-PEROXIDE OF TRANS-ETHYLENE-1,2-DICARBOXYLIC ACID GRAFTING ONTO POLYOLEFIN BLENDS IN A TWIN EXTRUDER AND PROPERTIES OF POLYAMIDE 6 MODIFIED WITH THE PRODUCED PRODUCT

YU. M. KRIVOGUZ⁺

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

⁺E-mail: yurikriv@tut.by

In order to prevent undesirable side reactions of crosslinking, the specific features of non-peroxide grafting of trans-ethylene-1,2-dicarboxylic acid (TEDA) to mixtures of linear low-density polyethylene (LLDPE) and ethylene butene copolymer (EBC) were studied, as well as analyzed properties of polyamide composites modified with the obtained grafted products. Non-peroxide grafting of TEDA to the LLDPE/EBC mixture in a 1 : 1 ratio was carried out by the method of reactive extrusion (RE) using an extrusion-granulation line based on a twin-screw extruder. We analyzed the efficiency of grafting (α) of the monomer, the melt flow index (MFI) of the melts, the morphology and mechanical characteristics of functionalized products and polyamide composites. From a comparative assessment of the dependence of the grafting efficiency of TEDA onto the macromolecules of LLDPE/EBC mixture on the studied factors, it can be seen that the influence of the concentration of TEDA affects to a greater extent. An increase in the monomer concentration in the range of 0.5–5 wt.% allows increasing the α -value from 0,6% to 4,2% (by 7 times). At the same time, a change in the screw rotational speed by 4 times and extrusion temperature by 65 °C made it possible to increase the α -value by 0.4–0.6%. It has been shown that, when the TEDA is inoculated with LLDPE/EBC mixture, side reactions of macromolecule crosslinking can be avoided and, therefore, rheological and mechanical properties of the final functionalized products are close to the initial ones. Non-peroxide grafting of TEDA to LLDPE/EBC allows the use of functionalized products as modifiers and to increase the impact strength of PA6 by 3.8–10 times. The main disadvantage of the nonperoxide grafting of TEDA onto LLDPE/EBC is that when PA6 is mixed with [LLDPE/EBC]-g-TEDA, the mechanical strength of the junctions of the melt flow of polyamide composites decreases compared to the initial PA6.

Keywords: linear low density polyethylene, ethylene butene copolymer, trans-ethylene-1,2-dicarboxylic acid, grafting, reactive extrusion, polyamide.

Поступила в редакцию 24.02.2020

© Ю. М. Кривогуз, 2020

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. Беспероксидная прививка транс-этилен-1,2-дикарбоновой кислоты к смесям полиолефинов в двухшнековом экструдере и свойства полиамида 6, модифицированного полученным продуктом // Полимерные материалы и технологии. 2020. Т. 6, № 1. С. 85–94. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2020-6-1-85-94>

Citation sample:

Krivoгуз Yu. M. Веспероксидная прививка транс-этилен-1,2-дикарбоновой кислоты к смесям полиолефинов в двухшнековом экструдере и свойства полиамида 6, модифицированного полученным продуктом [Non-peroxide of trans-ethylene-1,2-dicarboxylic acid grafting onto polyolefin blends in a twin extruder and properties of polyamide 6 modified with the produced product]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2020, vol. 6, no. 1, pp. 85–94. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2020-6-1-85-94>

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 // *Macromol. Chem. Phys.*, 1996, vol. 36,

- но. 3, pp. 433–455.
3. 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.
 4. Moad G. The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion // *Progress in Polymer Science*, 1999, vol. 24, pp. 81–142.
 5. Janssen L. P. B. *Reactive Extrusion Systems*. New York: Marcel Dekker, 2004. 245p.
 6. Thompson M. R., Tzoganakis C., Rempel G. L. Alder Ene functionalization of polypropylene through reactive extrusion // *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, vol. 71, pp. 503–516.
 7. Thompson M. R., Tzoganakis C., Rempel G. L. Terminal functionalization of polypropylene via the Alder Ene reaction // *Polymer*, 1998, vol. 39, no. 2, pp. 327–334.
 8. Chandranupap P., Bhattacharya S. N. Reactive processing of polyolefins with MAH and GMA in presence of various additives // *J. Polym. Sci. Pt. A*, 2000, vol. 78, no. 13, pp. 2405–2415.
 9. Pesetskii S. S., Jurkowski B., Krivoguz Yu. M., Olkhov Y. A. Solubility of additives: grafting of itaconic acid onto LDPE by reactive extrusion. II. Effect of stabilizers // *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, vol. 81, pp. 3439–448.
 10. Yang J. H., Yao Z. H., Shi D. Efforts to decrease crosslinking extent of polyethylene in reactive extrusion grafting process // *J. Polym. Sci. Pt. A*, 2001, vol. 79, no. 3, pp. 535–543.
 11. Yung Zhang, Huilin Li. Functionalization of high density polyethylene with maleic anhydride in melt state through ultrasonic initiation // *Polymer Engineering and Science*, 2003, vol. 43, no. 4, pp. 774–782.
 12. Krivoguz Yu. M., Guliyev A. M., Pesetskii S. S. Functionalization of LDPE and mLLDPE via grafting trans-ethylene-1,2-dicarboxylic acid by reactive extrusion // *Express Polymer Letters*, 2010, vol. 4, no. 3, pp. 161–170.
 13. Hu G. H., Lambla M. Fundamentals of reactive extrusion: a overview // *Materials science and technology – A comprehensive treatment*, 1997, vol. 18, pp. 345–400.
 14. Песецкий С. С., Юрковский Б. Реакционная экструзия в технологии функционализированных полимеров и смесевых композиций // *Полимерные композиты-98: труды международной научно-тех. конф. (Гомель, 1998 г.)*. Гомель, 1998. С. 36–42.

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. Pesetskii S. S., Makarenko O. A., Krivoguz Yu. M. Funktsionalizatsiya polipropilena privivkoy polyarnykh monomerov (obzor) [Functionalization of polypropylene by grafting of polar monomers (review)]. *Materialy. Tekhnologii. Instrumenty* [Materials. Technologies. Tools], 2012, vol. 17, no. 2, pp. 25–48.
4. Moad G. The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion. *Progress in Polymer Science*, 1999, vol. 24, pp. 81–142.
5. Janssen L. P. B. *Reactive Extrusion Systems*. New York: Marcel Dekker, 2004. 24 p.
6. Thompson M. R., Tzoganakis C., Rempel G. L. Alder Ene functionalization of polypropylene through reactive extrusion. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, vol. 71, pp. 503–516.
7. Thompson M. R., Tzoganakis C., Rempel G. L. Terminal functionalization of polypropylene via the Alder Ene reaction. *Polymer*, 1998, vol. 39, no. 2, pp. 327–334.
8. Chandranupap P., Bhattacharya S. N. Reactive processing of polyolefins with MAH and GMA in presence of various additives. *J. Polym. Sci. Pt. A*, 2000, vol. 78, no. 13, pp. 2405–2415.
9. Pesetskii S. S., Jurkowski B., Krivoguz Yu. M., Olkhov Y. A. Solubility of additives: grafting of itaconic acid onto LDPE by reactive extrusion. II. Effect of stabilizers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, vol. 81, pp. 3439–3448.
10. Yang J. H., Yao Z. H., Shi D. Efforts to decrease crosslinking extent of polyethylene in reactive extrusion grafting process. *J. Polym. Sci. Pt. A*, 2001, vol. 79, no. 3, pp. 535–543.
11. Yung Zhang, Huilin Li. Functionalization of high density polyethylene with maleic anhydride in melt state through ultrasonic initiation. *Polymer Engineering and Science*, 2003, vol. 43, no. 4, pp. 774–782.
12. Krivoguz Yu. M., Guliyev A. M., Pesetskii S. S. Functionalization of LDPE and mLLDPE via grafting trans-ethylene-1,2-dicarboxylic acid by reactive extrusion. *Express Polymer Letters*, 2010, vol. 4, no. 3, pp. 161–170.
13. Hu G. H., Lambla M. Fundamentals of reactive extrusion: a overview. *Materials science and technology – A comprehensive treatment*, 1997, vol. 18, pp. 345–400.
14. Pesetskii S. S., Jurkowski B. Reaktsionnaya ekstruziya v tekhnologii funktsionalizirovannykh polimerov i smesevykh kompozitsiy [Reaction extrusion in the technology of functionalized polymers and mixed compositions]. *Trudy mezhdunarodnoy nauchno-tekh. konf. «Polimernyye kompozity-98»* [Proceedings of the international scientific and technical conf. “Polymer composites-98”]. Gomel, 1998, pp. 36–42.