

DOI: 10.32864/polymmattech-2019-5-1-26-32

УДК 541.64:539.4:536.4

СВОБОДНОРАДИКАЛЬНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА ПРИВИВКОЙ ВИНИЛОКСИЦИКЛОПРОПАНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИОННОЙ ЭКСТРУЗИИ

Р. З. ШАХНАЗАРЛИ¹, Н. Я. ИЩЕНКО¹⁺, О. А. МАКАРЕНКО², А. М. ГУЛИЕВ¹

¹Институт полимерных материалов НАН Азербайджана, ул. С. Вургун, 124, AZ5004, г. Сумгайыт, Азербайджан

²Институт механики металлополимерных систем имени В. А. Белого НАН Беларуси, ул. Кирова, 32а, 246050, г. Гомель, Беларусь

Изучена прививка винилоксициклопропанкарбоновой кислоты к полипропилену (ПП) в расплаве в условиях реакционной экструзии. Прививку осуществляли в материальном цилиндре конического двухшнекового экструдера (диаметр шнеков 10/22 мм, длина 250 мм, встречное вращение). В качестве инициатора свободнорадикальной прививки использовали пероксид дикумила. Оценивали степень прививки мономера, молекулярно-массовое распределение исходного и функционализированного продуктов с помощью гель-проникающей хроматографии. Деформационно-прочностные характеристики материалов и особенности их термоокислительной деструкции определяли при динамическом нагреве в воздушной среде.

Показано, что на выход привитого продукта определяющее влияние оказывает содержание инициатора и температура. Прививка протекает при участии винильных групп мономера. При прививке мономера деформационно-прочностные характеристики ПП изменяются незначительно, однако резко (более, чем в 25 раз) повышается его адгезионная способность по отношению к алюминию, наблюдается изменение характера молекулярно-массового распределения и некоторое повышение молекулярной массы полимера примерно в 1,2 раза. Функционализация ПП способствует снижению эффективной энергии активации термоокислительной деструкции макромолекул от 158 кДж/моль до 135 кДж/моль.

Ключевые слова: полипропилен, винилоксициклопропанкарбоновая кислота, свободнорадикальная прививка, реакционная экструзия, адгезионная прочность, деформационно-прочностные характеристики, термоокислительная деструкция.

FREE RADICAL FUNCTIONALIZATION OF POLYPROPYLENE BY GRAFTING OF VINILOXYCYCLOPROPANE CARBOXYLIC ACID IN THE CONDITIONS OF REACTION EXTRUSION

R. Z. SHAHNAZARLI¹, N. YA. ISHENKO¹⁺, O. A. MAKARENKO², A. M. GULIYEV¹

¹Institute of Polymer Materials of Azerbaijan National Academy of Sciences, S. Vurgun St., 124, AZ 5004, Sumgayit, Azerbaijan

²V. A. Belyi Metal Polymer Research Institute of National Academy of Sciences of Belarus, Kirov St., 32a, 246050, Gomel, Belarus

The grafting of vinyloxy cyclopropane carboxylic acid to polypropylene (PP) in melt in the conditions of reaction extrusion has been studied. The grafting was carried out in material cylinder of conical two-screw extruder (diameter screws 10/22 mm, length 250 mm, counter rotation). As an initiator of free radical grafting it was used the dicumil peroxide. The degree of grafting of the monomer, molecular-weight distribution of the initial and functionalized products by means of gel-permeating chroma-

⁺ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: nelly1949@yandex.ru

Таблица 1 — Структура и свойства ВОЦПК
Table 1 — Structure and properties of VOCPK acid

Структура	$T_{кип}, ^\circ\text{C}$	n_D^{20}	d^{20}	MR_D		Элементный состав, %					
				расч.	экспер.	расч.			экспер.**		
						С	Н	О	С	Н	О
Транс-изомер	88–93	1,4544	1,1167	31,13	31,07	56,25	6,25	37,5	56,35	6,15	37,5
Цис-изомер		1,4720	1,1580								

Примечания: $T_{кип}^*$ — температура кипения определена при давлении 2 мм.рт.ст.; n_D^{20} — показатель преломления при 20 °С; d^{20} — относительная плотность при 20 °С; MR_D — молекулярная рефракция; ** — состав по данным элементного анализа

в количестве 1,0 г растворяли в 25 мл ксилола при 95 °С, охлаждали до 70 °С и титровали в присутствии индикатора фенолфталеина (1% раствор) 0,1 Н раствором КОН.

Эффективность прививки (α , %) определяли, исходя из значений кислотного числа ($KЧ$), которое вычисляли по формуле:

$$KЧ = \frac{V \cdot \tau \cdot 1000}{g},$$

где V , мл — объем 0,1 Н КОН, израсходованного на титрование; τ , г/мл — титр раствора КОН; g , г — навеска образца.

Характеристическую вязкость $[\eta]$, дл/г определяли на вискозиметре Уббелодде в декалине при 135 °С. Для вычисления молекулярной массы (M_w) использовали уравнение Марка-Куна-Хувинка:

$$[\eta] = K \cdot M_w^\alpha, \quad (1)$$

где ($K = 1,04 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0,8$) [9].

Молекулярно-массовые характеристики определяли методом гель-проникающей хроматографии на хроматографе «Waters» («Waters Corporation», США) в *o*-дихлорбензоле при 140 °С и концентрации раствора 0,05 мас. %.

Механические испытания образцов исходного ПП и фПП осуществляли согласно ГОСТ 11262.

Адгезионную прочность определяли на склейках Al-полимер-Al, отпрессованных при температуре ≈ 190 °С и давлении прессования 3 МПа по сопротивлению на расслаивание под углом 180° согласно методике, описанной в [10]. Толщина алюминиевой фольги — 25 мкм, размеры — 10×20 см. Количество нанесенного на фольгу полимера — 7 мг/см².

Термоокислительную деструкцию исследуемых полимеров изучали методом термогравиметрического (ТГА) и дифференциального термического анализ (ДТА) при нагреве в воздушной среде под атмосферным давлением с помощью дериватографа («МОМ», Венгрия), масса образцов составляла 100 мг, скорость нагрева — 5,0 °С/мин.

Расчет кинетических параметров процесса деструкции ПП и фПП осуществляли методом Фримена-Кэрролла [11].

Результаты и их обсуждение

В табл. 2 представлены данные о соотношении ПП, мономера и инициатора в исходной реакционной смеси и результаты процесса функционализации.

Установлено, что количество вступившего в реакцию мономера зависит от следующих факторов: с повышением температуры увеличивается количество привитого к ПП мономера. Изменение температуры от 165 °С до 180 °С приводит к повышению содержания привитого мономера с 2,0 мас. % до 2,8 мас. % (табл. 2). Изменение количества пероксидного инициатора от 0,3 до 0,5 мас. % приводит вначале к повышению, а затем к снижению содержания привитого мономера. При проведении реакции при температуре 180 °С, концентрации инициатора 0,5 мас. %, мономера 5 мас. % и продолжительности процесса 20 мин увеличивается содержание привитого мономера в 1,2 раза и составляет 4,1 мас. %. Полученные результаты связаны с тем, что введенные в углеводородную цепь ПП полярные группы активизируют соседние звенья основной цепи в реакциях передачи цепи и окисления, что приводит, с одной стороны, к снижению температуры деструкции, а с другой — к уменьшению количества функциональных групп. Ниже приведены схемы возможных химических реакций (рис. 1, 2).

Из схемы присоединения ВОЦПК к ПП, протекающей по свободнорадикальному механизму (рис. 1), следует, что вначале в результате гомолитического распада пероксидного инициатора под действием температуры образуются алкоксильные радикалы, которые, отрывая протон от третичного углерода макромолекулы ПП, генерируют макрорадикалы. Далее эти макрорадикалы взаимодействуют с молекулами ВОЦПК. Образующиеся радикалы впоследствии отрывают протоны от макромолекулы ПП, превращаясь в фПП (ПП-п-ВОЦПК).

Наличие функциональных групп в цепи макромолекулы фПП подтверждено данными ИК-спектроскопии. Протекание реакции прививки наблюдали по изменениям ИК-спектров функционализированных продуктов, где хорошо видно появление характерных полос поглощения карбонильной группы при 1730 см⁻¹. Наряду с этим проявляется также широкая полоса поглощения при 3100–3400 см⁻¹, характерная для ассоциированной карбоксильной группы.

Таблица 2 — Условия и результаты функционализации ПП (время прививки 10 мин)
Table 2 — Conditions and results of PP functionalization (grafting time 10 min)

№ опыта	Содержание компонентов в исходной реакционной смеси, мас. %			T, °C	Содержание привитого мономера, мас. %
	ПП	ВОЦПК	Инициатор		
1	96,7	3	0,3	165	1,7
2	96,6	3	0,4	165	2,0
3	96,5	3	0,5	165	1,8
4	95,6	4	0,4	170	2,2
5	95,6	4	0,4	180	2,8
6	94,5	5	0,4	180	3,4

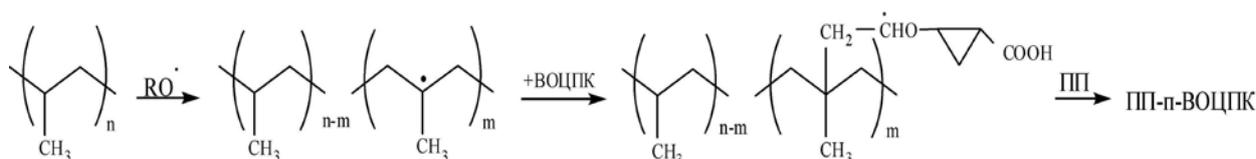


Рисунок 1 — Схема прививки ВОЦПК к макромолекулам ПП
Fig. 1 — Scheme of grafting of VOCPC acid to PP macromolecule

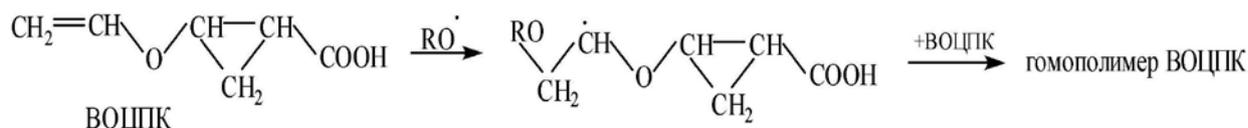


Рисунок 2 — Схема гомополимеризация мономера
Fig. 2 — Scheme of homopolymerization of the monomer

При изучении свойств образцов полученного фПП установлено, что наличие привитых карбоксильных групп в макроцепи ПП приводит к существенному увеличению его адгезионной способности. Результаты испытаний склеек Al-полимер-Al на раздир при скорости 20 мм/мин показали, что для ПП-п-ВОЦПК в зависимости от степени функционализации адгезионная прочность изменяется от 67 г/см до 79 г/см (склейки с исходным ПП разрушаются при усилии 2–3 г/см). Повышение адгезионной прочности соединения фПП к алюминию позволяет считать перспективным использование его в качестве связующего в наполненных композитах.

С накоплением звеньев с привитыми функциональными группами в цепи макромолекулы ПП активизируются реакции передачи цепи и окисления. Поэтому следует ожидать различия в термостабильностях исходного ПП и фПП [12].

Результаты дифференциально-термического анализа показали, что фПП характеризуется существенно пониженной энергией активации деструкции (E_d) и функционализация ПП в расплаве в присутствии пероксида сопровождается дополнительной деструкцией макромолекул. Однако, на прочностных и деформационных свойствах образцов, полученных в условиях эксперимента, это существенно не сказывается (табл. 3).

ГПХ-анализ показал, что исходный ПП характеризуется бимодальным молекулярно-

массовым распределением (ММР) (рис. 3). Наблюдается плечо в области низких значений молекулярной массы: $M_w = (53\div 59) \cdot 10^3$. С целью выявления изменений в структуре ПП, происходящих при переработке, исходный ПП пропускали через материальный цилиндр экструдера в отсутствие ВОЦПК и инициатора. При этом характер кривой ММР несколько изменяется: плечо, связанное с наличием низкомолекулярных фракций ПП, исчезает. После функционализации кривая ММР сужается, а значение M_w полимера значительно возрастает и составляет $(138\text{--}160) \cdot 10^3$. Причем, увеличение времени реакции от 10 мин до 20 мин приводит к повышению M_w фПП.

Таблица 3 — Деформационно-прочностные характеристики ПП и фПП

Table 3 — Deformation and strength characteristics of PP and fPP

Материал	Напряжение, МПа, при:		Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
	100%-ном удлинении	300%-ном удлинении		
ПП	6,1	17,9	34,0	560
ПП/ВОЦПК/Инициатор (96,5/3/0,5)	6,0	18,0	34,3	570
ПП/ВОЦПК/Инициатор (94,5/5/0,5)	6,2	18,6	34,5	560

Сравнительные характеристики процесса термоокислительной деструкции исходного ПП и фПП, полученные после обработки кривых ТГА в интервале 200–500 °С, представлены в табл. 4.

Таблица 4 — Параметры термоокислительной деструкции исходного и функционализованного ($\alpha = 3,4$ мас.%) ПП (скорость нагрева 5 °С/мин)

Table 4 — Parameters of thermal-oxidative degradation of the original and functionalized ($\alpha = 3.4$ wt.%) PP (heating rate 5 °C/min)

Полимер	Температура начала деструкции, °С	Температура максимальной скорости деструкции, °С	Максимальная скорость деструкции, мг/мин	$E_{эф.}$ ($\Delta W = 15-95\%$ превращения), кДж/моль
ПП	200	365	1,19	158
фПП	180	390	1,13	135

Как видно из данных табл. 4, функционализация ПП приводит к снижению начала температуры деструкции, ее максимальной скорости и снижению энергии активации процесса деструкции $E_{эф.}$

Результаты, полученные при динамической термогравиметрии исследуемых полимеров, свидетельствуют о близком характере кривых ТГА и ДТА для ПП и фПП. Обработка термогравиметрических кривых по методу Фримена-Кэррола (рис. 4) свидетельствует о более простом механизме деструкции фПП.

Для реакции разложения полимера с образованием низкомолекулярных продуктов общее уравнение скорости процесса имеет вид:

$$-\frac{dW}{dt} = kW^n, \quad (2)$$

где W — масса вещества, вступившего в реакцию; n — порядок реакции; t — время; k — константа скорости реакции, которая, согласно уравнению Аррениуса, равна:

$$k = A \times \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (3)$$

где A — предэкспоненциальный множитель; E — эффективная энергия активации процесса разложения; R — универсальная газовая постоянная; T — температура.

Тогда уравнение (2) можно представить как:

$$-\frac{dW}{dt} = A \times \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) W^n, \quad (4)$$

После логарифмирования получаем выражение:

$$\ln\left(-\frac{dW}{dt}\right) = \ln A - \frac{E}{RT} + n \ln W. \quad (5)$$

Если предэкспоненциальный множитель A не зависит от температуры и при постоянной скорости нагрева уравнение (5) для двух различных температур будет иметь вид:

$$\Delta \ln\left(\frac{dW}{dT}\right) = n \Delta \ln(W) - \frac{E}{R} \Delta\left(\frac{1}{T}\right), \quad (6)$$

где dW/dT — скорость потери массы образца.

Из зависимостей dW/dT и W от $1/T$ получены зависимости $\Delta W(dW/dT)$ от $\Delta \ln(W)$ для исходного ПП и фПП. Рассчитанные из выражения (6) величины порядка реакции n и энергии активации процесса термической деструкции $E_{эф.}$ имеют значения: $n = 1,06-1,24$, $E_{эф.} = 158$ кДж/моль (для ПП) и 135 кДж/моль (для ПП-п-ВОЦПК). Данные значения n и $E_{эф.}$ получены для реакций, протекающих при потере массы 15–95%. Величина $E_{эф.}$ реакции разложения фПП ниже, чем $E_{эф.}$ исходного ПП, что обусловлено увеличением числа слабых мест для кислородной атаки в структуре ПП-п-ВОЦПК.

Выводы

Проведено свободнорадикальное присоединение винилоксициклопропанкарбоновой кислоты к ПП в условиях реакционной экструзии в присутствии пероксидного инициатора. Показано, что процесс функционализации активно протекает при температуре 180 °С. Параметром, определяющим выход фПП, является количество пероксидного инициатора. Предполагается, что в реакции прививки участвует только винильная группа ВОЦПК. Установлено, что деформационно-прочностные свойства функционализованного ПП практически не отличаются от таковых для исходного полимера, что свидетельствует об отсутствии при прививке глубоких макромолекулярных превращений, обусловленных протеканием процессов деструкции или сшивания полимерной матрицы. Наряду с этим, наблюдается улучшение адгезионной способности фПП к алюминиевой фольге по сравнению с ПП.

Методом ГПХ показано, что молекулярная масса функционализированных продуктов несколько увеличивается и наблюдается уменьшение полидисперсности по сравнению с исходным полимером.

Обработка экспериментальных данных по неизотермической деструкции свидетельствует о том, что величина эффективной энергии активации процесса термоокислительной деструкции фПП (135 кДж/моль) заметно ниже, чем $E_{эф.}$ исходного ПП (158 кДж/моль) вследствие, видимо, увеличения числа слабых мест для кислородной атаки в структуре ПП-п-ВОЦПК.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики (совместный грант № EIF-VGM-3-BRFTF-2+/2017-15/09/4-M-07) и Белорусского Республиканского фонда фундаментальных исследований (совместный грант № Т18А3-001).

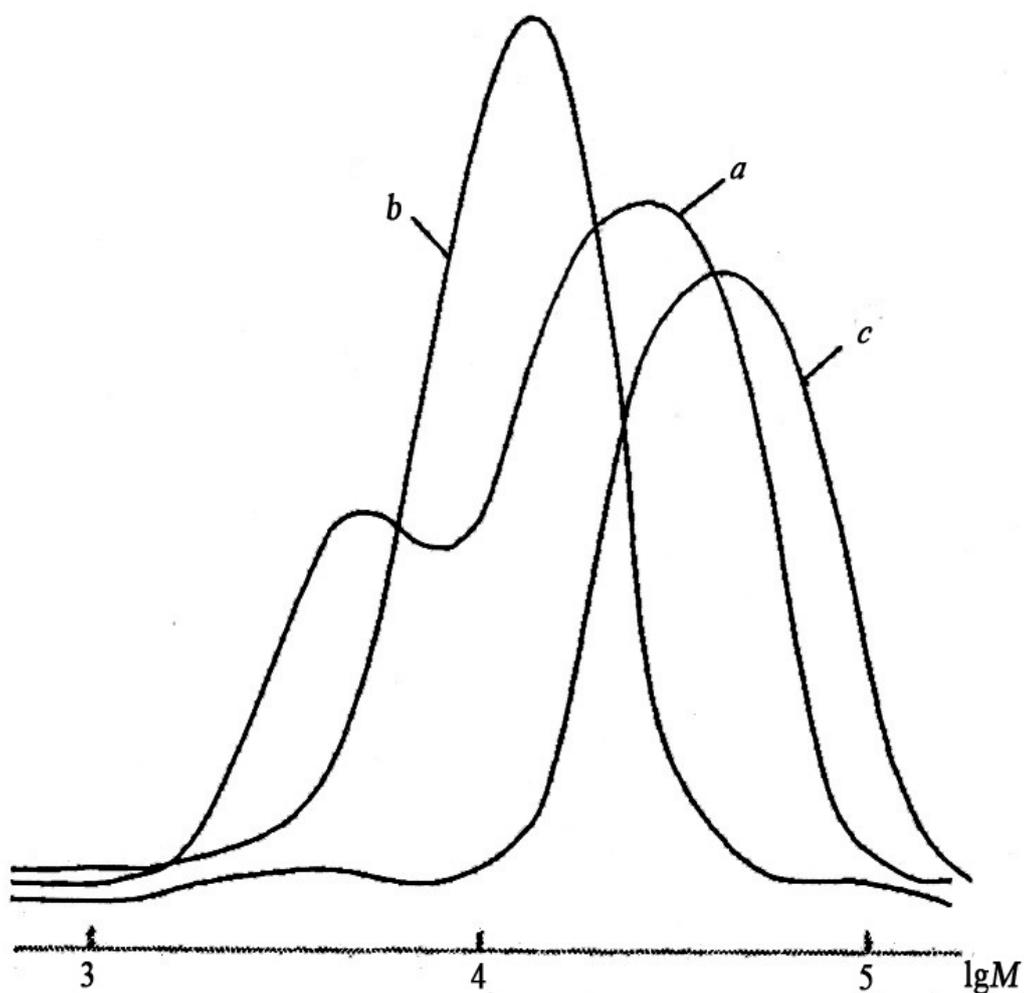


Рисунок 3 — Кривые ГПХ исходного ПП (a), экструдированного ПП (b) и ПП-п-ВОЦПК (c)
 Fig. 3 — GPC curves of the original PP (a), extruded PP (b) and PP-g- VOCPC acid (c)

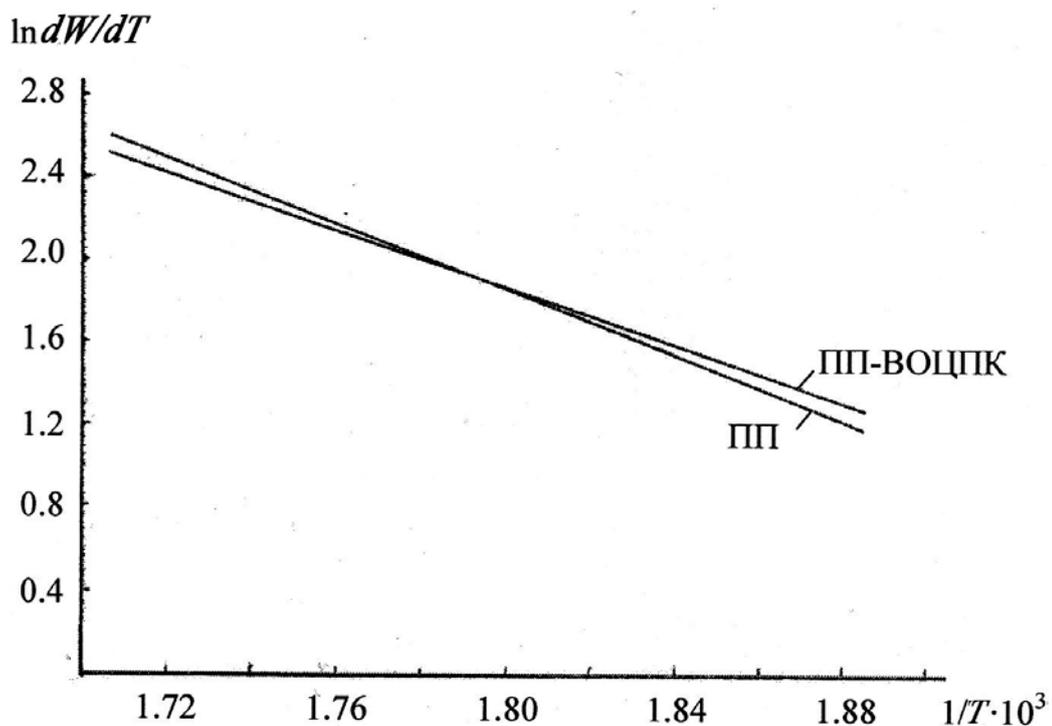


Рисунок 4 — Кинетическая оценка термогравиметрического разложения исходного ПП и фПП ($\beta = 3,4$ мас.%) по Фримену-Кэрролу
 Fig. 4 — The kinetic estimation of the thermogravimetric decomposition of the original PP and fPP ($\beta = 3.4$ wt.%) according to Freeman-Carroll

Обозначения

ВОЦПК — винилоксициклопропанкарбоновая кислота; ГПХ — гель-проникающая хроматография; ДТА — дифференциальный термический анализ; ММР — молекулярно-массовое распределение; ПП — полипропилен; ТГА — термогравиметрический анализ; фПП — функционализированный ПП; d^{20} — относительная плотность при 20 °С; E_0 — энергией активации деструкции; M_W — молекулярная масса; MR_D — молекулярная рефракция; n_D^{20} — показатель преломления при 20 °С; $T_{кип}$, °С — температура кипения; α , % — эффективность прививки.

Литература

1. Krivoguz Yu. M., Guliev 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.
2. Уоллинг Ч., Хойзер Э. Свободнорадикальные реакции присоединения к олефинам с образованием углерод-углеродных связей // *Органические реакции*. М.: Мир, 1966. Т. 13. С. 103–169.
3. Зеленецкий А. Н., Сизова М. Д., Волков В. П., Дубникова И. Л., Егорова Н. А. Механохимическая модификация полиолефинов в твердом состоянии // *Высокомолекулярные соединения. Серия А. Физика полимеров*. 1999. Т. 41, № 5. С. 798–804.
4. Зеленецкий А. Н., Волков В. П., Сизова М. Д., Дубникова И. Л., Егорова Н. А. Исследование молекулярных свойств и специфики поведения растворов полиолефинов, модифицированных методом твердофазной экструзии // *Высокомолекулярные соединения. Серия А. Физика полимеров*. 2001. Т. 43, № 6. С. 1055–1062.
5. 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.
6. Нестеренкова А. И., Осипчик В. С., Осама аль Хело, Кравченко Т. П. Регулирование структуры и свойств полипропилена органобентонитом // *Пластические массы*. 2009. № 2. С. 29–31.
7. Макаренко О. А. Материалы на основе полипропилена, функционализированные в расплаве, и их применение для получения композитов машиностроительного назначения: дисс. канд. техн. наук: 05.16.09. Гомель, 2012. 216 с.
8. Шахназарли Р. З., Гасанова С. С., Гулиев А. М. Циклопропанирование дивинилового эфира этоксикарбонил- и дихлоркарбенами и некоторые превращения полученных аддуктов // *Азербайджанский химический журнал*. 2007. № 1. С. 51–54.
9. Геллер А. А., Геллер Б. Э. Практическое руководство по физико-химии волоконобразующих полимеров. Л.: Химия, 1972. 200 с.
10. Patent USA, 4506056. Gaylord N.G. Maleic anhydride-modified polymers and process for preparation thereof, 1985.
11. Nishizaki H., Yoshida K., Wang J. H. Comparative study of various methods for thermogravimetric analysis of polystyrene degradation // *Journal of Applied Polymer Science*, 1980, vol. 25, pp. 2869–2877.
12. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. М.: Мир, 1988. 446 с.

References

1. Krivoguz Yu. M., Guliev 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.
2. Uolling Ch., Khozyer E. Svobodnoradikal'nye reakcii prisoedineniya k olefinam s obrazovaniem uglerod-uglerodnykh svyazey [Free radical addition reactions to olefins with formation of carbon-carbon bonds]. *Organic reactions*. Moscow: Mir Publ., 1966, vol. 13, pp. 103–169.
3. Zelenetskiy A. N., Sizova M. D., Volkov V. P., Dubnikova I. L., Egorova H. A. Mekhanokhimicheskaya modifikatsiya poliolefinov v tverdom sostoyanii [Mechano-chemical modification of polyolefins in hard state]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A* [Polymer Science. Series A. Polymer Physics], 1999, vol. 41, no. 5, pp. 798–804.
4. Zelenetskiy A. N., Volkov V. P., Sizova M. D., Dubnikova I. L., Egorova H. A. Issledovanie molekulyarnykh svoystv i spetsifiki povedeniya rastvorov poliolefinov, modifitsirovannykh metodom tverdogaznoy ekstruzii [Investigation of molecular properties and specific behavior of solutions of polyolefins modified by a method of solid-phase extrusion]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A* [Polymer Science. Series A. Polymer Physics], 2001, vol. 43, no. 6, pp. 1055–1062.
5. 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.
6. Nesterenkova A. I., Osipchik V. S., Osama al Khelo, Kravchenko T. P. Regulirovanie struktury i svoystv polipropilena organobentonitom [Regulation of structure and properties of polypropylene by organobentonite]. *Plasticheskie massy* [Plastics], 2009, no. 2, pp. 29–31.
7. Makarenko O. A. Materialy na osnove polipropilena, funktsionalizirovannye v rasplave, i ikh primeneniye dlya polucheniya kompozitov mashinostroitel'nogo naznacheniya. Diss. kand. techn. nauk [Materials on the basis of polypropylene functionalized in melt and their application for preparation of composites of machine-building purpose. Cand. eng. sci. diss.]. Gomel, 2012. 216 p.
8. Shahnazarli R. Z., Gasanova S. S., Guliyev A. M. Tsiklopropanirovanie divinilovogo efira etoksikarbonil- i dikhlorkarbenami i nekotorye prevrashcheniya poluchennykh adduktov [Cyclopropanation of divinyl ether of ethoxy carbonyl- and dichlorocarbenes and some conversions of prepared adducts]. *Azerbaydzhanskiy khimicheskiy zhurnal* [Azerbaijan Chemical Journal], 2007, no. 1, pp. 51–54.
9. Geller A. A., Geller B. E. Prakticheskoe rukovodstvo po fiziko-khimii voloknoobrazuyushchikh polimerov [Practical management on physic-chemistry of fiber-forming polymers]. Leningrad: Khimiya Publ., 1972. 200 p.
10. Gaylord N. G. Maleic anhydride-modified polymers and process for preparation thereof. Patent USA, no. 4506056, 1985.
11. Nishizaki H., Yoshida K., Wang J. H. Comparative study of various methods for thermogravimetric analysis of polystyrene degradation. *Journal of Applied Polymer Science*, 1980, vol. 25, pp. 2869–2877.
12. Grassi N., Scott Dzh. *Destruktsiya i stabilizatsiya polimerov* [Destruction and stabilization of polymers]. Moscow: Mir Publ., 1988. 446 p.

Поступила в редакцию 11.03.2019