

DOI: 10.32864/polymmattech-2019-5-4-33-45

УДК 678.742.4; 620.22

## ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПОЛИБУТЕНА, СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА С БУТЕНОМ И ИХ СМЕСЕЙ ПРИВИВКОЙ ТРАНС-ЭТИЛЕН-1,2-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ В ПРОЦЕССЕ РЕАКЦИОННОЙ ЭКСТРУЗИИ

Ю. М. КРИВОГУЗ<sup>1+</sup>, О. А. МАКАРЕНКО<sup>1</sup>, А. М. ГУЛИЕВ<sup>2</sup>, С. С. ПЕСЕЦКИЙ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт механики металлополимерных систем имени В. А. Белого НАН Беларуси, ул. Кирова, 32а, 246050, Гомель, Беларусь

<sup>2</sup>Институт полимерных материалов НАН Азербайджана, ул. С. Вургун, 124, AZ 5004, Сумгайыт, Азербайджан

*Выполнены сравнительные исследования свободнорадикальной прививки транс-этилен-1,2-дикарбонической кислоты (ТЭДК) к полибутену (ПБ), сополимеру этилена и бутена (СЭБ) и смесям ПБ/СЭБ. Прививку, инициируемую 1,3-бис-(трет-бутил-пероксиизопротил)бензолом (Perk-14), осуществляли в расплаве в двухшнековом экструзионном реакторе-смесителе. Определяли эффективность прививки ( $\alpha$ ), показатель текучести расплавов материалов (ПТР), их термические характеристики, релаксационные и механические свойства. Установлено, что ТЭДК более активно присоединяется к макромолекулам СЭБ, чем к ПБ. При прививке мономера к ПБ одновременно протекает побочный процесс деструкции макромолекул, а в случае СЭБ преобладающей побочной реакцией является их сшивание. Показано, что на ход реакции прививки ТЭДК и побочные процессы помимо концентрации ингредиентов заметное влияние оказывает частота вращения шнеков. Как для ПБ, так и СЭБ, с ростом частоты вращения шнеков значения  $\alpha$  снижаются, а также замедляются побочные процессы. Установлено, что при функционализации смесей ПБ/СЭБ наиболее сильное влияние на значения  $\alpha$  и ПТР оказывает соотношение полимерных компонентов в исходной реакционной смеси. Во всем концентрационном диапазоне для смесей ПБ/СЭБ характерны более высокие значения  $\alpha$  (30–37%) и низкий ПТР (5–24 г/10 мин) по сравнению ПБ. Поскольку для ПБ и СЭБ при прививке характерны противоположные побочные реакции (соответственно  $\beta$ -распад и рекомбинация макрорадикалов), то регулирование степени деструкции и сшивания, а также эффективностью прививки может производиться варьированием соотношения полимерных компонентов в их смеси. Методом релаксационной спектроскопии установлено, что ПБ и СЭО термодинамически несовместимы в их функционализированных смесях. Однако, судя по их формуемости при переработке и деформационному поведению при испытаниях методом растяжения образцов, можно констатировать реализацию технологической совместимости компонентов.*

**Ключевые слова:** полибутен, сополимер этилена и бутена, транс-этилен-1,2-дикарбоническая кислота, пероксидный инициатор, прививка, реакционная экструзия.

## FUNCTIONALIZATION OF POLYBUTENE, A COPOLYMER OF ETHYLENE AND BUTENE AND THEIR MIXTURES BY GRAFTING OF TRANS-ETHYLENE-1,2-DICARBOXYLIC ACID DURING THE REACTIVE EXTRUSION PROCESS

YU. M. KRIVOGUZ<sup>1+</sup>, O. A. MAKARENKO<sup>1</sup>, A. M. GULIEV<sup>2</sup>, S. S. PESETSKII<sup>1</sup>

<sup>1</sup>V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of National Academy of Sciences of Belarus, 32a, Kirov St., 246050, Gomel, Belarus

<sup>2</sup>Institute of Polymer Materials National Academy of Sciences of Azerbaijan, S. Vurgun St., 124, AZ 5004, Sumgayit, Azerbaijan

<sup>+</sup>Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: otde15mpri@tut.by

*Comparative studies of the free radical grafting of trans-ethylene-1,2-dicarboxylic acid (TEDA) onto polybutene (PB), ethylene butene copolymer (EBC) and PB/EBC mixtures were performed. The grafting initiated by 1,3-bis-(tert-butyl-peroxyisopropyl) benzene (Perk-14) was carried out in the melt in a twin-screw extrusion reactor-mixer. The efficiency of grafting ( $\alpha$ ), the melt flow indexes (MFIs), their thermal behavior according, and relaxation and mechanical properties were analyzed. It has been established that TEDA is more actively attached to EBC macromolecules than to PB. When a monomer is grafted to PB, a side process of macromolecule destruction occurs simultaneously, and in the case of EBC, their predominant side reaction is crosslinking. It was shown that, in addition to the concentration of ingredients, the screw rotation speed has a noticeable effect on the TEDA grafting and side reaction. For both PB and EBC, with increasing the screw rotation speed, the values of  $\alpha$  decrease and side processes slow down. It has been established that the ratio of polymer components in the initial reaction mixture has the strongest effect on  $\alpha$  and MFI values for functionalized PB/EBC mixtures. PB/EBC mixtures are characterized by higher  $\alpha$  (30–37%) values and low MFI (5–24 g/10 min) compared to PB. Since PB and EBC during grafting are characterized by opposite adverse reactions ( $\beta$ -scission and recombination of macroradicals, respectively), the degree of destruction and crosslinking, as well as the grafting efficiency, can be controlled by varying the ratio of polymer components in their mixture. By the method of relaxation spectrometry, it was found that PB and EBC are thermodynamically incompatible in their functionalized mixtures. However, judging by their formability during processing and deformation behavior during tests by the method of tensile specimens, it was stated the technological compatibility of the components.*

**Keywords:** polybutene, ethylene butene copolymer, trans-ethylene-1,2-dicarboxylic acid, peroxide initiator, grafting, reactive extrusion.

## Введение

В настоящее время все больший интерес проявляется к углубленному изучению полимеров, промышленное производство которых начато относительно недавно и поэтому они недостаточно исследованы. К ним, в частности, относятся полибутен-1 (ПБ) и сополимеры этилена с бутеном (СЭБ).

ПБ [1–5] пока еще производится в относительно небольшом количестве, порядка 60 тыс. тонн в год [4], но он находит все более широкое применение в трубной и упаковочной промышленности. ПБ выделяется среди других полиолефинов (ПО) высокой гибкостью, сочетающейся с превосходными показателями сопротивления ползучести под воздействием внутреннего давления в широком диапазоне температур [1]. Все ПО материалы под воздействием постоянной нагрузки в течение длительного периода времени проявляют склонность к ползучести. Эту пластическую деформацию при низкой температуре можно подавить, создав в полимерной структуре трехмерную сеть, например, путем химического сшивания макромолекул, что требует дополнительных затрат. В ПБ исключительные показатели внутреннего сопротивления ползучести достигаются за счет уникальной физической структуры, образуемой сочетанием кристаллитов и созданием дополнительных межцепных зацеплений вследствие «перепутывания» макромолекул в результате образования кристаллической структуры. Вследствие этого, выполнять дополнительное сшивание полимера, проводить сополимеризацию или изменять состав материала не требуется. В своей простейшей гомополимерной форме ПБ-1 благодаря его свойствам является идеальным материалом для систем напорных трубопроводов горячего и холодного водоснабжения, идеально пригодным для водоснабжения, прежде всего, высотных зданий [6].

К относительно новым ПО относятся также сополимеры этилена с бутеном (СЭБ). Их получают с использованием технологии, называемой *INSITE TECHNOLOGY*, которая была разработана фирмой «Dow». Эта технология предполагает проведение полимеризации в растворе в присутствии металлоценовых катализаторов. СЭБ обладают характеристиками, значительно отличающимися от ПО, полученных на катализаторах Циглера-Натта. По своим свойствам они относятся к полиолефиновым термоэластопластам. Причем, температура их стеклования в зависимости от молекулярной структуры может быть весьма низкой и достигать  $-60^\circ\text{C}$  и ниже. Эти продукты также выпускаются в относительно в небольшом количестве. Например, фирма «Dow» производит их под торговым названием *Engage* в объеме, примерно, 200 тыс. тонн в год [7].

Одной из важных особенностей молекулярной структуры ПБ и СЭБ является отсутствие полярных функциональных групп. Вследствие этого ПБ и СЭБ обладают плохой адгезией к полярным материалам и неудовлетворительной совместимостью с гетероцепными и полярными полимерами. Устранение данного недостатка возможно за счет направленной функционализации макромолекул путем свободнорадикальной прививки полярных мономеров к макроцепям. Хорошо известно, что функционализация ПО является эффективным методом химической модификации, который позволяет расширить их применение [8]. Из всех возможных способов функционализации ПО наиболее эффективным для практического применения является метод прививки полярных мономеров в расплаве полимера в процессе реакционной экструзии (РЭ) [8–15]. Однако к настоящему времени глубокие систематические исследования функционализации ПБ и СЭБ, проводимые данным способом,

крайне ограничены. В частности, в работах [16, 17] изучена свободнорадикальная прививка малеинового ангидрида (МА) и глицидилметакрилата (ГМА) к ПБ в присутствии стирольных сомономеров. Поскольку в данных работах прививка МА и ГМА к ПБ осуществлялась в смесителе типа Нааке, реохорде или реометре, то невозможно по результатам этих исследований сделать корректные выводы о ходе процесса функционализации ПБ в экструзионных реакторах, моделирующих реальную технологию РЭ. Что касается исследований функционализации СЭБ методом РЭ, то они, по имеющимся сведениям, в доступной научной литературе не были представлены.

В связи с тем, что в структуре ПБ и СЭБ присутствуют идентичные бутеновые звенья, представляет научный интерес провести сравнительные исследования функционализации этих полимеров в условиях РЭ. Весьма актуальными являются также исследования, направленные на изучение особенностей функционализации смесей ПБ/СЭБ, поскольку может быть выявлена возможность при этом варьировать в нужном направлении свойства привитых продуктов за счет изменения состава. Какие-либо исследования в этой области, по нашим данным, также отсутствуют в открытой научной печати.

**Цель работы** — установить особенности функционализации ПБ, СЭБ и смесей (ПБ/СЭБ) в расплаве в процессе РЭ, оценить параметры, характеризующие термическое поведение и механические, в том числе динамические механические свойства получаемых материалов.

### Материалы и методы исследования

Объектами исследования служили изотактический ПБ полибутен-1 марки *Toppyl PB 0110M* («Lyondell Basell», Швейцария) и СЭБ марки *Engage 7447* («DOW», США). Свойства данных компонентов представлены в табл. 1.

Для функционализации ПО в качестве прививаемого мономера использовали:

– транс-этилен-1,2-дикарбоновую кислоту (ТЭДК) квалификации «ч», поставщик (ОАО «Камтэкс», Россия);

– свободнорадикальный инициатор — 1,3-бис(трет-бутилпероксиизопрропил) бензол *Perk-14*, («Akzo Nobel», Нидерланды); концентрация активного кислорода 9 мас.%, период полураспада при 200 °С — 0,31 мин.

Функционализацию (прививку мономера к макромолекулам ПО) осуществляли в двухшнековом

экструдере «TSSK-35/40» («Zhangjiagang Jorbin Machinery Co.», КНР), шнеки которого снабжены специальными смесительными элементами ( $D = 35$  мм,  $L/D = 40$ , количество независимых секций нагрева материального цилиндра — 10). Общий вид шнеков и схема расположения их отдельных секций № 1–10 подробно описаны в работе [18].

Температуру в зонах реакции принимали равной 220 °С. Соотношение полимерных компонентов в смеси ПБ/СЭБ варьировали от 0 до 75 мас.%. Концентрация ТЭДК во всех экспериментах была постоянной и составляла 1,0 мас.%, содержание *Perk-14* изменяли в пределах от 0,05 мас.% до 0,3 мас.%. Стренги расплава, выходящего через фильеру из материального цилиндра экструдера, охлаждали в водяной ванне, гранулировали на измельчителе роторного типа, подсушивали в термошкафу на воздухе для удаления влаги с поверхности гранул. Полученный гранулят использовали для анализа реологического поведения расплавов и изготовления экспериментальных образцов.

В качестве параметров, характеризующих ход реакций прививки и побочных процессов, использовали соответственно показатель эффективности прививки ( $\alpha$ ) и показатель текучести расплава (*ИТП*). Значения  $\alpha$ , как и в работе [18], определяли на пленочных образцах толщиной  $\approx 40$  мкм методом абсорбционной ИК-спектроскопии, основанном на анализе содержания прививаемого мономера в функционализированных ПБ, СЭБ и ПБ/СЭБ до и после экстрагирования (отмывки) пленок в ацетоне:

$$\alpha = A_{\tau} / A_0 \cdot 100\% ,$$

где  $A_0$ ,  $A_{\tau}$  — интегральные интенсивности карбонильного поглощения (площади полос поглощения) в интервале волновых чисел 1600–1875  $\text{см}^{-1}$  до и после экстракции пленок при температуре 40 °С, длительность отмывки составляла 24 ч соответственно.

ИК-спектры снимали на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием «Nicolet 5700» («Thermo Electron Corporation», США). Запись спектров осуществляли при разрешении 4  $\text{см}^{-1}$  и количестве сканирований 60 [18]. Для исключения ошибок, обусловленных разнотолщинностью пленочных образцов, при обработке ИК-спектров оптическую плотность полос поглощения относили к оптической плотности полосы, взятой в качестве внутреннего стандарта, при 4325  $\text{см}^{-1}$  (скелетные колебания связи C–C). Математическую обработку ИК-спектров проводили с помощью компьютерной программы *OMNIC* (версия 7.1), которая содержит функции

Таблица 1 — Показатели свойств полимерных компонентов, используемых в экспериментах  
Table 1 — Properties of polymer components used in experiments

Материал	Концентрация звеньев бутена, мас.%	Плотность, $\text{г/см}^3$	<i>ИТП</i> , $\text{г/10 мин}$	$T_{\text{пл}}$ , °С	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %
ПБ	100	0,914	0,63	127	30	25
СЭБ	28	0,865	5,00	35	3,3	1000

построения базовых линий и расчета интегральных интенсивностей полос поглощения. При определении интегральных интенсивностей их средние арифметические значения получали по результатам анализа девяти образцов (относительная ошибка единичного измерения не превышала 8,0%).

Реологическое поведение полимерных расплавов оценивали по значениям  $ИПР$ , который определяли на приборе «5 МРСА» («RAY-RAN TEST EQUIPMENT Ltd.», Великобритания) в соответствии с ГОСТ 11645, при температуре 190 °С, нагрузке 50 Н, диаметре капилляра 2,095 мм и длительности выдержки материала в плавильном цилиндре 4 мин.

Для проведения термического анализа использовали синхронный термоанализатор «STA 449 F3 Jupiter» («NETZSCH-Gerätebau GmbH», Германия), совмещенный с ИК-Фурье спектрометром («BRUKER Optics», США). Термограммы снимали в токе азота при скорости нагрева 4 °С/мин. Величину  $T_{нд}$  (температура начала деструкции) определяли как абсциссу точки пересечения касательных, проведенных к кривой ТГ на ее начальном участке и участке с максимальным наклоном.

Исследования методом релаксационной спектроскопии (РС) проводили с использованием образцов в виде пластин размером 50x4x1 мм. Их изготавливали на лабораторной литьевой машине поршневого типа с объемом впрыска 5 см<sup>3</sup> при температуре расплава 190 °С и температуре формирующих элементов формы 40 °С. Динамические механические (релаксационные) свойства материалов изучали на основании анализа температурных зависимостей тангенса угла механических потерь ( $tg\delta$ ) и динамического модуля сдвига ( $G'$ ) образцов. Испытания проводили при использовании обратного крутильного маятника конструкции ИММС НАН Беларуси при частоте 1 Гц; точность измерений температуры составляла  $\pm 0,1$  °С,  $tg\delta \pm 3\%$ ,  $G' \pm 1\%$  [19].

Образцы типа 5 для испытаний методом растяжения и ударного нагружения изготавливали литьем под давлением на термопластавтомате «EN-30» («Cheng Heng Industrial Co.», Тайвань) при температуре литья

180 °С и формы — 40 °С. Испытания на растяжение проводили по ГОСТ 11262 на универсальной испытательной машине «Instron 5567» («Instron», Великобритания). Ударную вязкость по Шарпи определяли на образцах без надреза и с острым надрезом согласно ГОСТ 4647 на маятниковом копре «PIT 550J» («Shenzhen Wance Testing Machine Co. Ltd.», КНР) при температуре 23 °С.

## Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 1, а, б представлены результаты исследования влияния концентрации *Perk-14* на эффективность прививки ТЭДК к ПБ и СЭБ, а также  $ИПР$  функционализированных продуктов — ПБ-п-ТЭДК и СЭБ-п-ТЭДК. Рассмотрим вначале особенности функционализации ПБ. Как видно на рис. 1, а, при фиксированной концентрации ТЭДК с увеличением содержания *Perk-14* от 0,05 мас.% до 0,3 мас.% эффективность прививки ТЭДК к ПБ возрастает с 14,0% до 30%. Очевидно, что повышение содержания *Perk-14* способствует формированию большего количества макрорадикалов, что вызывает рост значений  $\alpha$ . Подобная зависимость свойственна не только для прививки ТЭДК к ПО. Она типична при прививке, инициируемой различными пероксидами, таких мономеров как малеиновый ангидрид, глицидилметакрилат, итаконовая кислота и др. [16–18]. Выход привитого продукта при этом определяется эффективной концентрацией первичных свободных радикалов, которые при атаке макромолекул генерируют макрорадикалы, взаимодействующие с мономером, что собственно и приводит к прививке последнего [10]. Однако, при определенной концентрации инициатора эффективность прививки обычно, вследствие протекания конкурирующих побочных реакций, стерических и других факторов достигает некоторого максимального значения и остается относительно стабильной при последующем росте содержания пероксида [10, 11, 20–22]. В частности, как следует из рис.1, а, увеличение [*Perk-14*] до 0,1 мас.% приводит к росту значений  $\alpha$  до 20%, в тоже время при дальнейшем повышении содержания инициатора от 0,1 мас.% до 0,3 мас.% эффективность

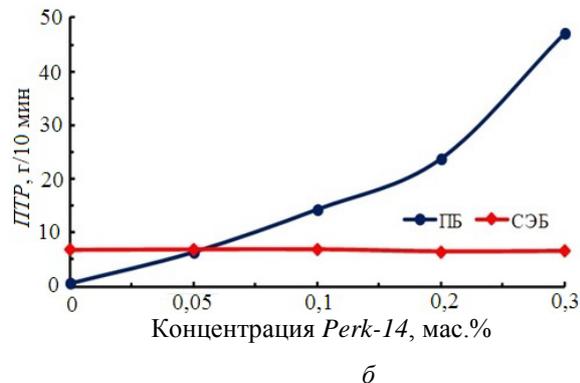
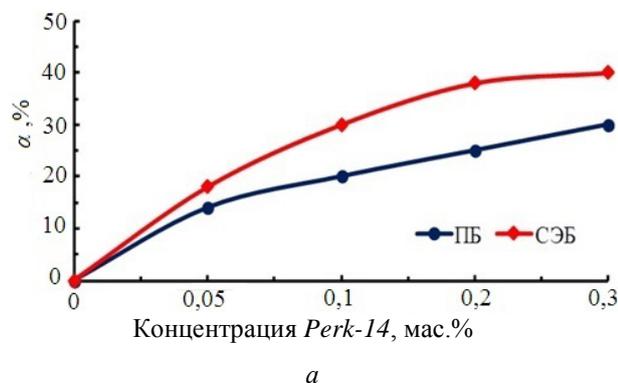


Рисунок 1 — Влияние концентрации пероксида *Perk-14* на эффективность прививки ТЭДК (а) и  $ИПР$  (б) ПБ-п-ТЭДК и СЭБ-п-ТЭДК. [ТЭДК] = 1 мас.%.  
Fig. 1 — Effect of *Perk-14* peroxide concentration on the grafting efficiency of TEDA (a) and  $MFI$  (b) of PB-g-TEDA and EBC-g-TEDA. [TEDA] = 1 wt.%

прививки возрастает лишь на 10% (от 20% до 30%). При этом, как следует из рис. 1, б, во всем интервале концентраций [*Perk-14*] (0,05–0,30 мас.%) наблюдается непрерывный и относительно резкий рост текучести расплава ПБ-п-ТЭДК.

В диапазоне относительно малых концентраций *Perk-14* (до 0,1 мас.%), когда наиболее активно протекает прививка ТЭДК к ПБ, *ПТР* растет менее интенсивно, чем при повышенной концентрации инициатора (рис. 1, б). Следовательно, *Perk-14* более активно инициирует реакции деструкции макромолекул, чем реакции прививки ТЭДК к ПБ. Данный факт можно объяснить тем, что реакции деструкции являются мономолекулярными, а реакции прививки бимолекулярны [8, 10, 11]. Для того чтобы произошла прививка, необходимо столкновение молекулы ТЭДК с образовавшимся при взаимодействии с продуктами распада свободнорадикального инициатора реакционно-активным макрорадикалом ПБ (рис. 2). В высоковязкой реакционной среде, которой является расплав полимера, это происходит относительно медленно. В то же время для протекания реакций деструкции в акте столкновения необходимости нет, поскольку процесс идет по механизму β-распада третичных макрорадикалов отдельно взятой макромолекулы (рис. 2).

Характер концентрационной зависимости α при функционализации СЭБ, в целом аналогичен таковому для ПБ, однако уровень значений данного параметра существенно более высокий во всем интервале [*Perk-14*] (рис. 1). Очевидно, что с повышением [*Perk-14*] увеличивается концентрация макрорадикалов СЭБ, к которым присоединяются молекулы ТЭДК, что и обуславливает рост значений α.

Наряду с прививкой мономера, при функционализации макромолекулы СЭБ подвергаются деструкции или сшиванию (рис. 3).

На рис. 1, б показано влияние [*Perk-14*] на *ПТР* СЭБ-п-ТЭДК. Значения *ПТР* для СЭБ-п-ТЭДК, в отличие от ПБ-п-ТЭДК, относительно стабильны во всем диапазоне концентраций инициатора. Причиной этого является тот факт, что конкурирующие побочные реакции деструкции и сшивания макромолекул СЭБ-п-ТЭДК уравнивают друг друга. Лишь при содержании *Perk-14* до ≥0,2 мас.% наблюдается

некоторое превалирование процесса сшивания, фиксируемое по снижению значений *ПТР* (рис. 1, б).

Причиной существенно более высоких значений эффективности прививки для СЭБ-п-ТЭДК по сравнению с ПБ-п-ТЭДК являются различия в их молекулярной структуре (рис. 4). ПБ состоит из бутиленовых звеньев, содержащих третичные атомы углерода. СЭБ содержит метиленовые фрагменты, разделяющие бутиленовые звенья.

Метиленовые последовательности включают в себя вторичные атомы углерода. Хорошо известно [8, 10, 11–14, 19–22], что третичные макрорадикалы, образованные отщеплением водорода от третичных атомов углерода, менее активны в реакциях присоединения мономера по сравнению со вторичными макрорадикалами. Они склонны к реакциям β-распада. Таким образом, изучение особенностей функционализации ПБ и СЭБ подтверждает тот факт, что к макромолекулам ПО, содержащим в своей структуре вторичные атомы углерода, свободнорадикальная прививка ненасыщенных мономеров протекает более активно, чем в случае ПО, содержащих третичные атомы углерода.

Данные о влиянии частоты вращения шнеков на α и *ПТР* функционализированных продуктов, представленные на рис. 5, свидетельствуют о том, что варьирование этого параметра в большей степени сказывается на свойствах ПБ-п-ТЭДК, чем СЭБ-п-ТЭДК.

Частота вращения шнека является важным технологическим параметром, который определяет время пребывания реакционной смеси в зоне реакции, а, следовательно, и время реакции, степень сдвиговых воздействий на расплав и гомогенизации (диспергирования) компонентов в расплаве. Как следует из рис. 5, а, с ростом частоты вращения шнека эффективности прививки ТЭДК к ПБ снижается. Наиболее высокое значение α достигнуто при минимальной частоте вращения — 150 об/мин. С увеличением частоты вращения шнеков до максимальной — 450 об/мин наблюдается также заметное снижение текучести ПБ-п-ТЭДК, что свидетельствует о замедлении процессов деструкции макромолекул (рис. 5, б). Полученные данные свидетельствуют о необходимости оптимизации

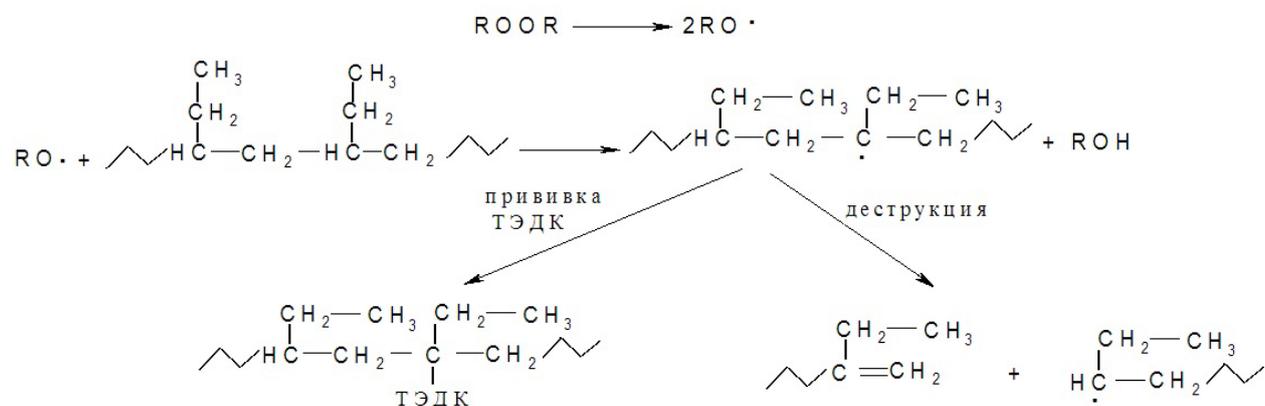


Рисунок 2 — Схемы возможных реакций, протекающих при функционализации ПБ  
 Fig. 2 — Schemes of possible reactions that occur during the functionalization of the PB

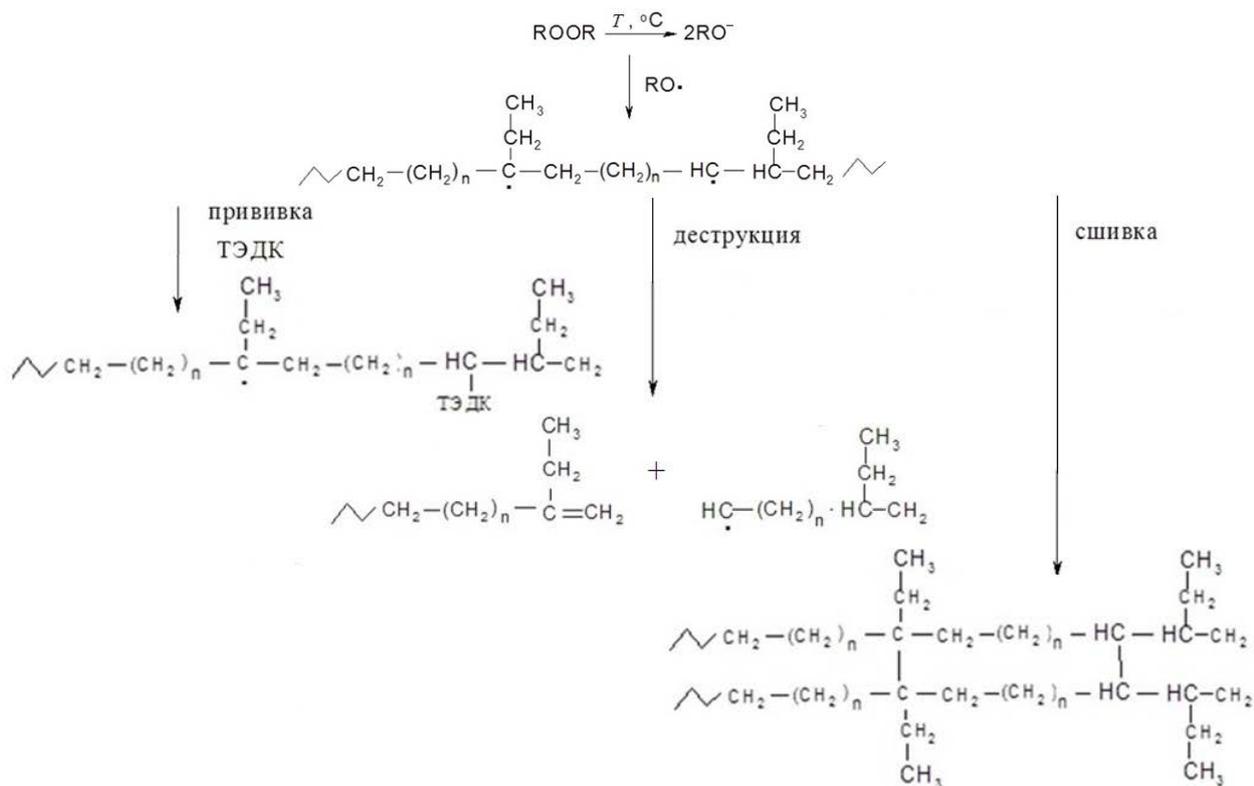


Рисунок 3 — Схемы возможных реакций, протекающих при функционализации СЭБ  
 Fig. 3 — Schemes of possible reactions that occur during the functionalization of EBC

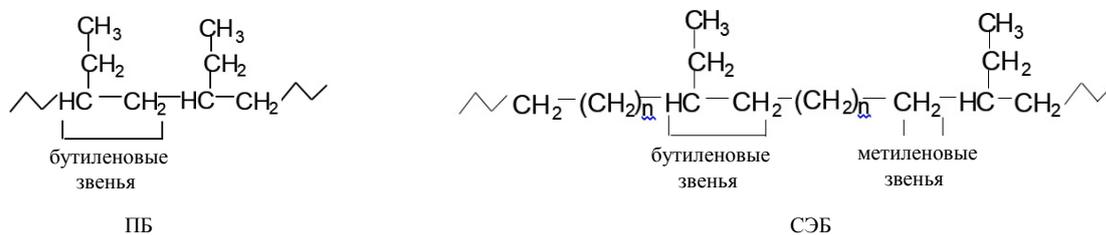


Рисунок 4 — Химическая структура ПБ и СЭБ  
 Fig. 4 — The chemical structure of the PB and EBC

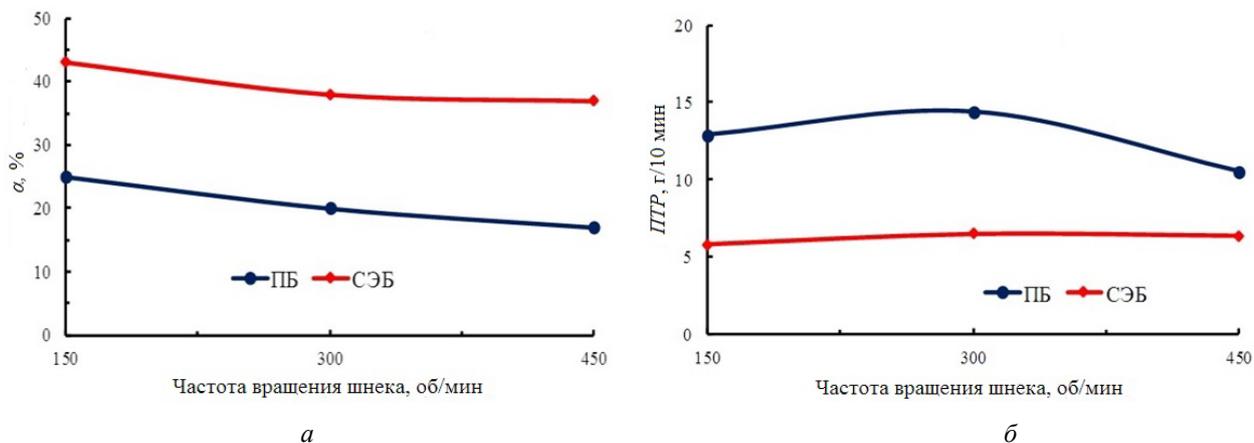


Рисунок 5 — Зависимость эффективности прививки ТЭДК (а) и ПТР (б) ПБ-п-ТЭДК ([ТЭДК] = 1 мас.%, [Perk-14] = 0,1 мас.%) и СЭБ-п-ТЭДК ([ТЭДК] = 1 мас.%, [Perk-14] = 0,2 мас.%) от частоты вращения шнека  
 Fig. 5 — Dependence of the grafting efficiency of TEDA (a) and MFI (б) PB-g-TEDA ([TEDA] = 1 wt.%, [Perk-14] = 0.1 wt.%) and EBC-g-TEDA ([TEDA] = 1 wt.%, [Perk-14] = 0.2 wt.%) on the screw speed

значений параметров, определяющих полноту протекания реакций прививки и побочных процессов, независимо от состава реакционной смеси при функционализации ПБ.

В случае функционализации СЭБ, с увеличением частоты вращения шнека наблюдается незначительное снижение эффективности прививки ТЭДК к СЭБ, но при этом подавляются побочные процессы, о чем свидетельствуют относительно стабильные значения *ПТР* (рис. 5, б). Следовательно, при функционализации СЭБ определяющее влияние на выход привитого продукта и ход побочных процессов оказывают рецептурные факторы, что может быть следствием протекания упомянутых процессов с более высокими скоростями, чем в случае прививки мономера к ПБ.

На рис. 6 представлены данные, характеризующие ход реакции прививки ТЭДК к смесям ПБ/СЭБ с различной фазовой структурой (при условии отсутствия взаимной растворимости компонентов, что будет показано ниже). Согласно [23] при [СЭБ] = 25 мас.% он должен образовывать дисперсную фазу, при 75%-ной концентрации — дисперсионную среду, а при равном соотношении компонентов обе фазы в смеси должны быть непрерывны. Видно, что процесс прививки ТЭДК к смесям ПБ/СЭБ протекает с существенно более высоким выходом ( $\alpha = 30\text{--}37\%$ ) привитого продукта, по сравнению с чистым ПБ, и носит экстремальный характер с выраженным максимумом при равном соотношении компонентов. С ростом концентрации СЭБ *ПТР* монотонно снижается без проявления признаков резких изменений при смене фазовой структуры смесей.

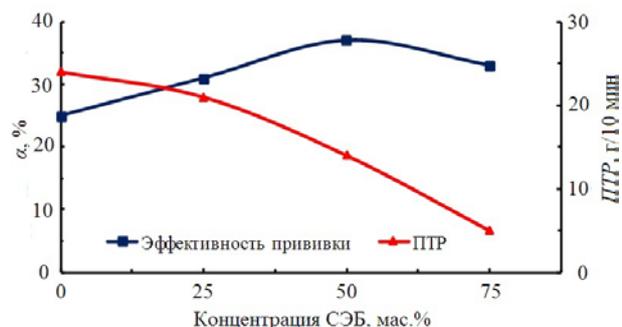


Рисунок 6 — Влияние концентрации СЭБ на эффективность прививки ТЭДК и *ПТР* ПБ/СЭБ-п-ТЭДК. [ТЭДК] = 1 мас.%, [Perk-14] = 0,2 мас.%

Fig. 6 — Effect of the concentration of EBC on the grafting efficiency of TEDA and *MFI* of PB/EBC-g-TEDA. [TEDA] = 1 wt.%, [Perk-14] = 0.2 wt.%

Характер наблюдаемых зависимостей при прививке ТЭДК к смесям ПБ/СЭБ, может быть объяснен с позиций, свободнорадикальных процессов, протекающих в расплавах ПБ и СЭБ при пероксидном иницировании функционализации, которые представлены на рис. 2 и 3. Действие пероксидного инициатора состоит в формировании макрорадикалов путем отрыва атома водорода от полимерного субстрата свободными радикалами, образовавшимися в ходе их распада. Образовавшиеся макрорадикалы мо-

гут участвовать в целом ряде последующих химических реакций: химической прививке мономера, сшивке макромолекул, их деструкции и др. Склонность макрорадикала к участию в той или иной реакции определяется его химическим строением.

Макрорадикалы ПБ образуются в результате реакции переноса водорода, в основном, от третичных атомов углерода полимерной цепи, которые могут участвовать либо в реакции  $\beta$ -распада, приводящей к деструкции макромолекул, либо присоединении мономера. Вероятной причиной более низких значений эффективности прививки характерных как для исходного ПБ, так и для ПБ/СЭБ смесей с большим содержанием ПБ (75 мас.%), является более высокая скорость реакций  $\beta$ -распада макрорадикала ПБ, чем скорость присоединения к нему мономера. На интенсивное протекание реакций  $\beta$ -распада указывают высокие значения *ПТР* функционализированного ПБ и ПБ/СЭБ смесей с содержанием ПБ 75 мас.% по сравнению с этим показателем для исходного ПБ.

В случае СЭБ макрорадикалы, формируемые с участием вторичных атомов углерода и содержащие лишь относительно небольшое количество третичных атомов углерода, подобных препятствий для реакций прививки не имеют. В результате этого наблюдаются более высокие значения показателя эффективности прививки ТЭДК к макромолекулам смеси ПБ/СЭБ, по сравнению с ПБ, а также ее увеличение при повышении концентрации СЭБ. Кроме взаимодействия с мономером, макрорадикалы СЭБ участвуют в реакциях рекомбинации, приводящих к сшиванию, разветвлению или удлинению макромолекул, что проявляется в повышении вязкости и снижении *ПТР*.

Полученные данные свидетельствуют о том, что одним из эффективных приемов регулирования степени деструкции и сшивки, а также эффективностью прививки является варьирование соотношения компонентов в реакционной смеси.

#### Термический анализ материалов.

Из данных табл. 2 и рис. 7, а, в видно, что термостабильность, определяемая, прежде всего, по значениям  $T_{hd}$  и  $T_{5\%}$ , зависит от химического состава материала. Так, при переходе от ПБ к СЭБ величина  $T_{hd}$  возрастает на 45,6 °С, а  $T_{5\%}$  — на 58,9 °С. При переходе от ПБ-п-ТЭДК к СЭБ-п-ТЭДК величина  $T_{hd}$  возрастает на 28,7 °С, а  $\Delta T_{5\%}$  — на 31,5 °С. По мере повышения концентрации СЭБ в функционализированной смеси (ПБ/СЭБ)-п-ТЭДК термостабильность расплавов возрастает, что обусловлено увеличением содержания более термостабильного компонента — СЭБ. При этом функционализированный ПБ более термостабилен по сравнению с исходным полимером, а функционализированный СЭБ — напротив, менее термостабилен. Термостабильность функционализированных смесей ПБ с СЭБ, содержащих от 25 мас.% до 75 мас.% СЭБ, превосходит термостабильность индивидуального ПБ, но уступает термостабильности индивидуального СЭБ.

Таблица 2 — Плавление и термостабильность материалов в токе азота по данным динамической термогравиметрии  
 Table 2 — Melting and thermal stability of materials in a nitrogen stream according to dynamic thermogravimetric data

Материал	$T_{пл}$ , °C	$\Delta H_{пл}$ , Дж/г	$T_{но}$ , °C	$T_{5\%}$ , °C	$T_{10\%}$ , °C	$T_{50\%}$ , °C	$T_{од}$ , °C
ПБ	127,3	78	375,7	363,5	382,7	420,4	445,7
ПБ-п-ТЭДК	121,8; 161,6	56,5; 6,5	390,1	384,6	399,0	426,7	448,5
СЭБ	–	–	421,3	422,4	430,2	449,8	469,7
СЭБ -п-ТЭДК	–	–	418,8	425,3	448,0	471,6	
(ПБ/СЭБ-25%) -п-ТЭДК	122,1; 159,6	26,5; 0,3	401,5	398,2	408,7	432,7	455,8
(ПБ/СЭБ-50%) -п-ТЭДК	119,6; 159	11,4	401,2	397,1	409,1	435,5	460,7
(ПБ/СЭБ-75%) -п-ТЭДК	117,6	2,05	409,7	408,1	418,7	442,1	464,9

Примечание:  $T_{пл}$  и  $\Delta H_{пл}$  – температура и теплота плавления материалов,  $T_{но}$  – температура начала деструкции;  $T_{5\%}$ ,  $T_{10\%}$ ,  $T_{50\%}$  – температура потери 5%, 10% и 50% массы;  $T_{од}$  – температура окончания деструкции

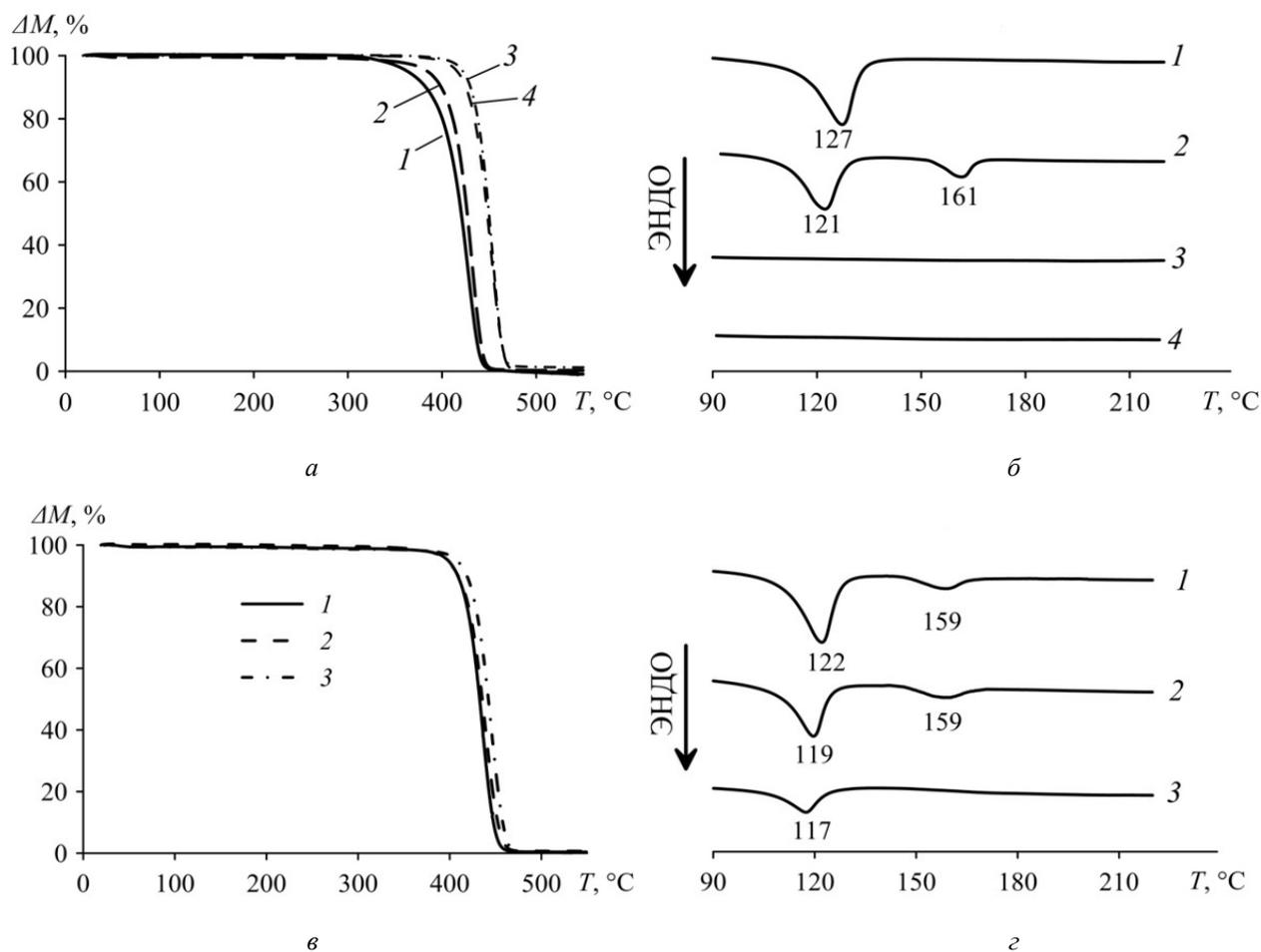


Рисунок 7 — Кривые ТГ (а, в) и ДТА (б, г) исходных и функционализированных ПБ (а, б – 1, 2) и СЭБ (а, б – 3, 4), а также смесей (ПБ/СЭБ)-п-ТЭДК (в, г) при концентрации СЭБ 25 мас.% – 1, 50 мас.% – 2 и 75 мас.% – 3  
 Fig. 7 — TG (a, в) and DTA (б, г) curves of initial and functionalized PB (a, б – 1, 2) and EBC (a, б – 3, 4), as well as mixtures (PB/EBC)-g-TEDA (в, г) at an EBC concentration of 25 wt.% – 1, 50 wt.% – 2 and 75 wt.% – 3

Отметим, что уровень значений температур, характеризующих начальные стадии деструкции, существенно превышает значения температуры плавления ПБ и тем более СЭБ, переработка которых осуществляется при температуре, обычно не превышающей 200 °C.

Анализ кривых дифференциально-термического анализа свидетельствует о сильных структурных изме-

нениях в кристаллической фазе ПБ, происходящих при его функционализации и смешении с СЭБ (рис. 7, б, г).

Эти изменения отражаются на температурах плавления исследуемых полимеров. Исходный ПБ характеризуется интенсивным пиком плавления с максимумом при  $T = 127$  °C. При функционализации ПБ характер термограммы изменяется коренным

образом: пик плавления при 127 °С смещается на 6 °С в низкотемпературную область и появляется новый высокотемпературный пик с максимумом при 161 °С, указывающий на возможность кристаллизации ПБ-п-ТЭДК с образованием более термостабильной (тугоплавкой) модификации ПБ.

Смеси (ПБ/СЭБ)-п-ТЭДК при [СЭБ] = 25 мас.% и 50 мас.% характеризуются наличием двух выраженных пиков плавления: низкотемпературного при 119–122 °С и высокотемпературного при 159 °С и одного низкотемпературного пика плавления (117 °С) при [СЭБ] = 75 мас.%. Эти изменения могут быть обусловлены кинетическими факторами, связанными с влиянием более вязкого расплава СЭБ на кристаллизацию ПБ и различием в теплофизических свойствах данных компонентов по сравнению с исходным и функционализированным материалом. Это может быть обусловлено формированием менее регулярной кристаллической структуры под влиянием взаимодействий с ПБ, реализуемых, видимо, с участием бутиленовых фрагментов смешиваемых полимеров.

*Метод динамической механической спектроскопии*, основанный на анализе температурных зависимостей  $G'$  и  $\text{tg}\delta$ , является одним из важнейших при экспериментальной оценке совместимости компонентов в смесях. Наиболее однозначным критерием совместимости является наличие единой температуры стеклования ( $T_c$ ) смеси, промежуточной между  $T_c$  компонентов, что указывает на гомогенность материала на сегментальном уровне [24].

Релаксационные спектры ПБ, СЭБ и функционализированных продуктов приведены на рис. 8, а, б.

Как уже отмечалось, в смесях (ПБ/СЭБ–25%)-п-ТЭДК при отсутствии термодинамической совместимости СЭБ будет образовывать дисперсную фазу; при равном содержании должны сосуществовать непрерывные фазы обоих компонентов, а при [СЭБ] = 75% дисперсионная среда должна быть образована фазой СЭБ [23].

Как видно из рис. 8, а и табл. 3, РС исходных и функционализированных ПБ и СЭБ не имеют принципиальных отличий. На температурных зависимостях  $\text{tg}\delta$  исходных компонентов имеется по два выраженных максимума, соответствующих значениям их  $T_c$  и  $T_\gamma$  ( $T_\gamma$  — температура низкотемпературного  $\gamma$ -перехода). Согласно [25] низкотемпературные пики в области –120 °С...–130 °С ( $\gamma$ -релаксация) следует отнести к размораживанию подвижности мелкоагентных структурных фрагментов в структуре мономерных звеньев полимеров. Поскольку для ПБ и СЭБ они состоят, в основном, из групп –CH<sub>2</sub>– и –CH<sub>3</sub>, то и размораживание их подвижности происходит при близких температурах.

Несмотря на наличие в структуре СЭБ и ПБ идентичных бутиленовых фрагментов замораживание сегментальной подвижности в первом из них происходит в области глубокой отрицательной температуры (–51,4 °С), а второго — при –13,6 °С. Причиной повышенных значений  $T_c$  ПБ является, видимо,

его относительно высокая кристалличность, на что указано выше, а низкие значения  $T_c$  СЭБ являются следствием образования сегментов, состоящих из сомономеров этилена и бутена, причем этиленовые фрагменты стеклуются, как правило, в области глубокой отрицательной температуры [25]. Значениям температур максимумов  $\text{tg}\delta$  соответствуют перегибы на температурных зависимостях  $G'$  (рис. 8, а, б). Функционализация ПБ и СЭБ не приводит к изменениям в характере РС. Наблюдается лишь незначительное повышение  $T_c$  как ПБ, так и СЭБ, что может быть следствием интенсификации межмолекулярных взаимодействий вследствие роста полярности макромолекул при прививке мономера, и протекания побочных реакций.

Анализ данных РС функционализированных смесей (рис. 8, а, кривые 5–7, табл. 3) свидетельствует об отсутствии взаимной растворимости компонентов в них независимо от соотношения компонентов. На температурных зависимостях  $\text{tg}\delta$  четко фиксируются два пика стеклования, характерных для СЭБ и ПБ. Температурные положения максимумов несколько отличны от таковых для исходных функционализированных продуктов (рис. 8, а). Пик стеклования ПБ незначительно смещается в низкотемпературную область, а СЭБ, наоборот, повышается на 1–3 °С. Это может быть следствием межфазных взаимодействий компонентов в граничных слоях, ограничивающих сегментальную подвижность. Как видно на рис. 8, а, б, кривые 5–7 и в табл. 3, смешением ПБ и СЭБ можно в широком интервале температур управлять динамическим модулем сдвига, а значит, и модулем упругости функционализированных продуктов [25]. Таким образом, по данным РС ПБ и СЭБ в их функционализированных смесях несовместимы, но можно утверждать о наличии в них технологической совместимости компонентов, вследствие реализации межфазных взаимодействий, что должно способствовать их эффективному применению в смесевых и других композитах многофункционального назначения.

#### *Механические свойства материалов.*

Как следует из полученных экспериментальных данных, функционализация и смешение компонентов оказывают сильное влияние на деформационное поведение и ударную вязкость материалов (табл. 4, рис. 9).

При функционализации ПБ повышается его прочность при растяжении при одновременном росте относительного удлинения при разрыве, что весьма неожиданно, поскольку, например, функционализация полипропилена, также преимущественно деструктурирующего при прививке ТЭДК, сопровождается резким падением относительного удлинения при разрыве [26]. Заметим, что в экспериментах по испытанию методом растяжения использовали лопатки типа 5, толщиной 3 мм, которые относительно быстро охлаждаются в литейной форме, что может привести к пониженной кристалличности материала и росту

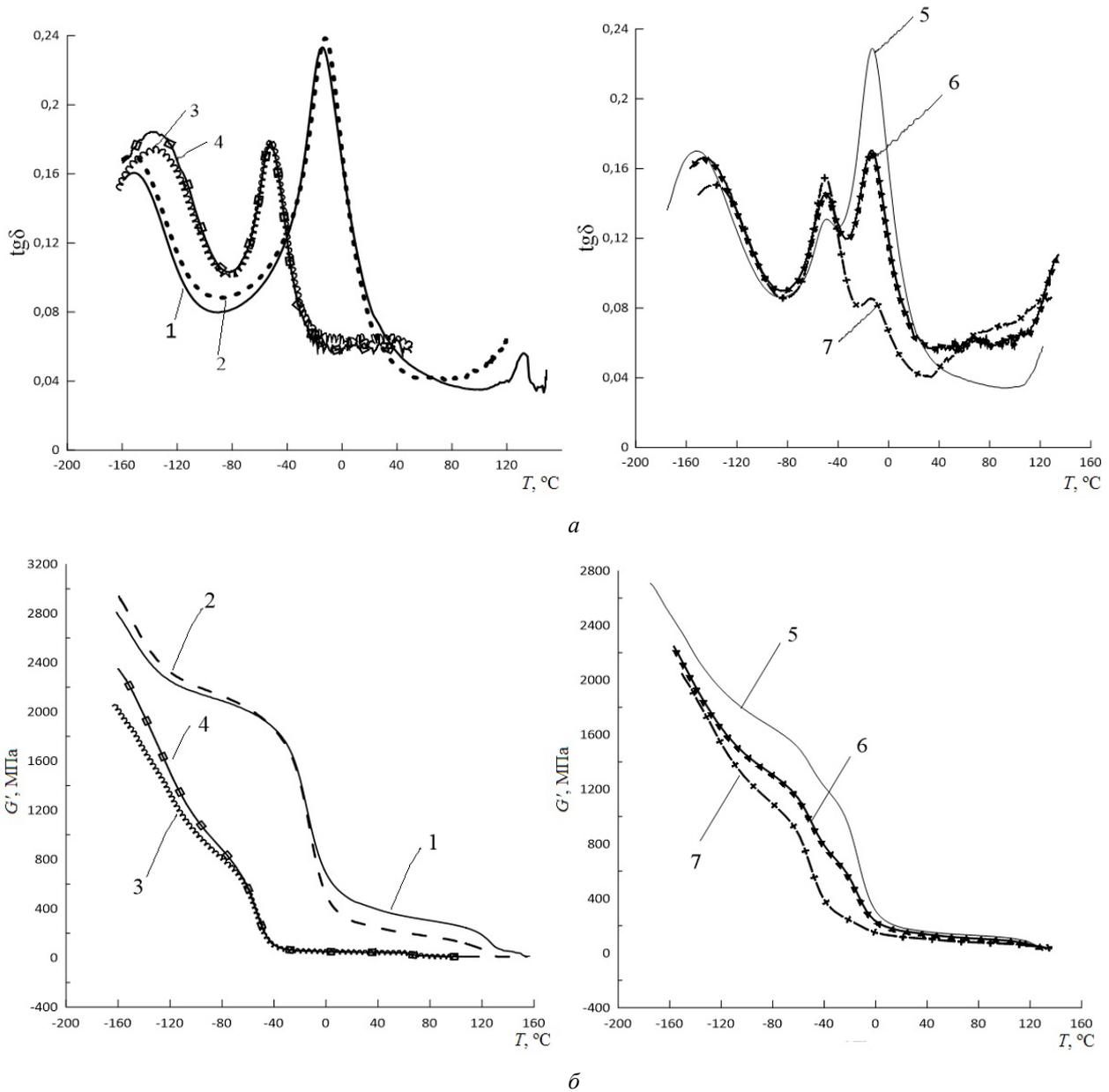


Рисунок 8 — Температурные зависимости  $\text{tg}\delta$  (а) и  $G'$  (б): 1 – ПБ, 2 – ПБ-п-ТЭДК, 3 – СЭБ, 4 – СЭБ-п-ТЭДК, 5 – (ПБ/СЭБ-25%)-п-ТЭДК, 6 – (ПБ/СЭБ-50%)-п-ТЭДК, 7 – (ПБ/СЭБ-75%)-п-ТЭДК

Fig. 8 — Temperature dependences of  $\text{tg}\delta$  (a) and  $G'$  (б): 1 – PB, 2 – PB-g-TEDA, 3 – EBC, 4 – EBC-p-TEDA, 5 – (PB/EBC-25%)-g-TEDA, 6 – (PB/EBC-50%)-g-TEDA, 7 – (PB/EBC-75%)-g-TEDA

Таблица 3 — Показатели релаксационных свойств материалов  
Table 3 — Indicators of relaxation properties of materials

Материал	$T_{c \text{ ПБ}},$ °C	$T_{c \text{ СЭБ}},$ °C	Значения $G'$ , МПа, при температуре, °C			
			-80	-40	20	80
ПБ	-13,6	–	2080	1866	465	305
ПБ-п-ТЭДК	-11,4	–	2126	1858	302	175
СЭБ	–	-51,4	880	100	46	12
СЭБ -п-ТЭДК	–	-50,6	881	107	48	15
(ПБ/СЭБ-25%)-п-ТЭДК	-11,8	-47,7	1652	1218	186	129
(ПБ/СЭБ-50%)-п-ТЭДК	-11,8	-47,7	1317	790	162	105
(ПБ/СЭБ-75%)-п-ТЭДК	-12,4	-49,7	1100	392	118	77

Таблица 4 — Показатели механических свойств материалов при испытании методом растяжения и определении ударной вязкости

Table 4 — Indicators of the mechanical properties of materials when tested by tensile testing and determination of impact strength

Материал	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Ударная вязкость кДж/м <sup>2</sup>	
			$a_{6/н}$	$a_{кв}$
ПБ	30,0	52,0	н/р	32,4
ПБ-п-ТЭДК	35,7	396,0	н/р	н/р
(ПБ/СЭБ-25%)-п-ТЭДК	14,0	131,0	н/р	н/р
(ПБ/СЭБ-50%)-п-ТЭДК	11,0	158,0	н/р	н/р
(ПБ/СЭБ-75%)-п-ТЭДК	5,3	247,0	н/р	н/р
СЭБ-п-ТЭДК	3,7	953,0	н/р	н/р
СЭБ	3,3	1000,0	н/р	н/р

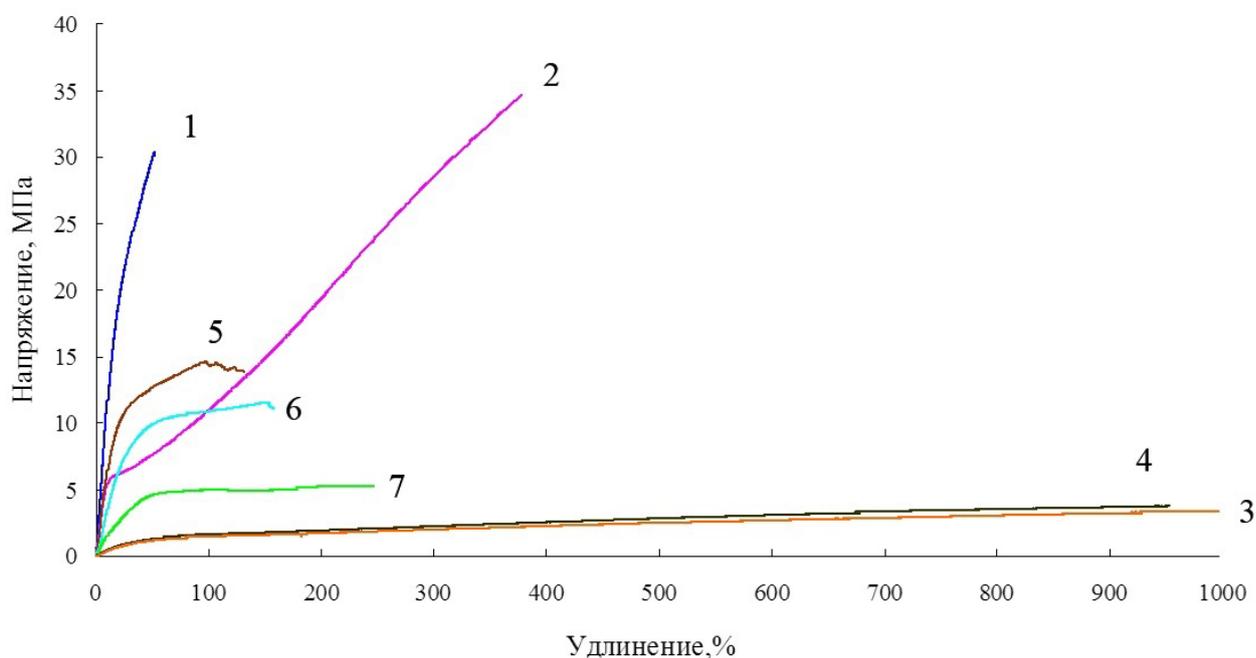


Рисунок 9 — Деформационные кривые: 1 – ПБ, 2 – ПБ-п-ТЭДК, 3 – СЭБ, 4 – СЭБ-п-ТЭДК; 5 – (ПБ/СЭБ-25%)-п-ТЭДК, 6 – (ПБ/СЭБ-50%)-п-ТЭДК, 7 – (ПБ/СЭБ-75%)-п-ТЭДК

Fig. 9 — Deformation curves: 1 – PB, 2 – PB-g-TEDA, 3 – EBC, 4 – EBC-g-TEDA; 5 – (PB/EBC-25%)-g-TEDA, 6 – (PB/EBC-50%)-g-TEDA, 7 – (PB/EBC-75%)-g-TEDA

относительного удлинения при испытаниях методом растяжения. Кроме того, причиной большого удлинения может быть иерархия кристаллических структур в материале, приводящая к последовательной их рекристаллизации и вытяжке при одноосном растяжении.

Важно отметить также, что варьированием соотношения полимерных компонентов в их смеси можно управлять деформационным поведением функционализированных продуктов. Данный факт необходимо учитывать при разработке разнообразных рецептов технически ценных композитов с добавками (ПБ/СЭБ-п-ТЭДК).

## Выводы

Прививка ТЭДК к макромолекулам СЭБ протекает с более высоким выходом привитого продукта по срав-

нению с прививкой к ПБ. Причиной этого является наличие в структуре СЭБ наряду с бутиленовыми звеньями метиленовых фрагментов, содержащих вторичные атомы углерода. При функционализации ПБ преобладающим побочным процессом является деструкция, тогда как в случае СЭБ — сшивание макромолекул.

На ход реакции прививки ТЭДК и побочные процессы заметное влияние оказывает частота вращения шнека, которая определяет время пребывания реакционной смеси в материальном цилиндре экструдера, а, следовательно, и время реакции. Как в случае ПБ, так и СЭБ, с ростом значений данного параметра эффективность прививки снижается и замедляются побочные процессы.

Прививка ТЭДК к смесям ПБ/СЭБ протекает с существенно более высоким выходом ( $\alpha = 30\text{--}37\%$ ) привитого продукта по сравнению с чистым ПБ и

носит экстремальный характер с выраженным максимумом при равном соотношении компонентов. С ростом концентрации СЭБ текучесть расплава монотонно снижается без проявления признаков резких изменений при смене фазовой структуры смесей, что указывает на постепенное превалирование побочного процесса сшивания макромолекул. Полученные данные свидетельствуют о том, что одним из эффективных приемов регулирования степени деструкции и сшивки, а также эффективностью прививки является варьирование соотношения компонентов в смеси ПБ.

ПБ и СЭБ в их функционализированных смесях несовместимы, но по данным РС можно утверждать о наличии технологической совместимости компонентов, вследствие реализации межфазных взаимодействий.

По результатам дифференциально-термического анализа установлено, что ПБ при его функционализации и в функционализированных смесях с СЭБ образует нестабильные кристаллические модификации, что при формовании экспериментальных образцов в условиях выполненного эксперимента фиксируется по изменениям температурного положения пиков плавления на кривых ДТА. Все функционализированные продукты менее термостабильны по сравнению с исходными полимерами. Однако уровень значений температур, характеризующих начало их интенсивной деструкции существенно превышает температуру плавления ПБ и, тем более СЭБ, что не должно негативно сказаться на их перерабатываемости из расплава.

Установлен неочевидный эффект повышения прочности при растяжении при одновременном росте относительного удлинения при разрыве для функционализированного ПБ. Варьированием соотношения полимерных компонентов в их смеси представляется возможным управлять деформационным поведением функционализированных продуктов. Данный факт необходимо учитывать при разработке разнообразных рецептур технически ценных композитов с добавками (ПБ/СЭБ-п-ТЭДК).

### Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (проект № Т18А3-001).

### Обозначения

ГМА — глицидилметакрилата; ДТА — дифференциально-термический анализ; ДТГ — дифференциальная термогравиметрия; МА — малеиновый ангидрид; ПБ — полибутен; ПБ-п-ТЭДК — ПБ с привитой ТЭДК; ПО — полиолефин; ПТР, г/10 мин — показатель текучести расплава; РС — релаксационная спектрометрия; РЭ — реакционная экструзия; СЭБ — сополимер этилена и бутена; СЭБ-п-ТЭДК — СЭБ с привитой ТЭДК; ТГ — термогравиметрия; ТЭДК — транс-этилен-1,2-дикарбоновая кислота;  $A_0$ ,  $A_T$  — интегральные интенсивности карбонильного поглощения;  $a_{6n}$ ,  $a_{KB}$ , кДж/м<sup>2</sup> — ударная вязкость по Шарпи на образцах без надреза и с острым надрезом;  $T_{пл}$ ,  $T_{кр}$ ,  $T_c$ , °С —

температура плавления, кристаллизации и стеклования;  $T_{нд}$ , °С — температура начала деструкции;  $T_{5\%}$ ,  $T_{10\%}$ ,  $T_{50\%}$  — температура потери 5%, 10% и 50% массы;  $T_{од}$ , °С — температура окончания деструкции;  $G'$ , МПа — динамический модуль сдвига;  $\Delta H_{пл}$ , Дж/г — теплота плавления материалов;  $\alpha$ , % — показатель эффективности прививки;  $tg\delta$  — тангенс угла механических потерь.

### Литература

- Luciani L., Seppälä J., Löfgren B. Poly-1-butene: Its preparation, properties and challenges (Review) // Progress in Polymer Science, 1988, vol. 13, pp. 37–62.
- Afrifah K. A., Hickok R. A., Matuana L. M. Polybutene as a matrix for wood plastic composites // Composites Science and Technology, 2010, vol. 70, pp. 167–172.
- Ardakani F., Jahani Y., Morshedjan J. Dynamic viscoelastic behavior of polypropylene/polybutene-1 blends and its correlation with morphology // Journal of Applied Polymer Science, 2012, vol. 125, pp. 640–648.
- Basell увеличить производства полибутена-1 в Нидерландах // Plastinfo [Электронный ресурс]. URL: [https://plastinfo.ru/information/news/3934\\_22.10.2007](https://plastinfo.ru/information/news/3934_22.10.2007) (дата обращения: 03.10.2019).
- Kishore K., Vasanthakumari R. Crystallization behaviour of polyethylene and i-polybutene-1 blends // Polymer, 1986, vol. 27, pp. 337–343.
- Polybutene Piping Systems Association (PBSA) [Электронный ресурс]. URL: <https://www.pbpsa.com/high-rise-buildings> (дата обращения: 03.10.2019).
- McLennaghan A., Geneva C. H. Ethylene-1-octene Polyolefin Elastomers // Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2001, vol. 10, pp. 540–545.
- 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. 1–77.
- Lambla M. Reactive extrusion: a new tool for the diversification of polymeric materials // Macromol. Symp., 1994, vol. 83, pp. 37–58.
- Hu G. H., Lambla M. Fundamentals of reactive extrusion: a overview // Materials science and technology – A comprehensive treatment, 1997, vol. 18, pp. 345–400.
- Moad G. The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion // Progress in Polymer Science, 1999, vol. 24, pp. 81–142.
- Formela K., Zedler L., Hejna A., Tercjak A. Reactive extrusion of bio-based polymer blends and composites – Current trends and future developments // Express Polymer Letters, 2018, vol. 12, no. 1, pp. 24–57.
- Janssen L. P. B. Reactive Extrusion Systems. New York: Marcel Dekker, 2004. 245p.
- Reactive Extrusion: Principles and Applications / ed.: G. Beyer and Ch. Hopmann. Weinheim: Wiley, 2018. 408 p.
- Песецкий С. С., Юрковски Б. Реакционная экструзия в технологии функционализированных полимеров и смесевых композиций // Полимерные композиты-98: труды международной научно-техн. конф. (Гомель, 1998 г.). Гомель, 1998. С. 36–42.
- Yongxian Zhao, Lei Han, Dan Li, Wei Xu. The mechanism of grafting of maleic anhydride onto isotactic polybutene-1 assisted by comonomers // Colloid. Polym. Sci., 2017, vol. 295, pp. 463–469.
- Yanfeng Zhou, Yongxian Zhao, Wei Yao, Baochen Huang. Styrene-Assisted Melt-Free Radical Grafting of Glycidyl Methacrylate Onto Isotactic Poly(1-butene) // Polym. Eng. Sci., 2011, vol. 51, pp. 1699–1674.
- Krivoгуз 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.
- Pesetskii S. S., Jurkowski B., Filimonov O. V., Koval V. N., Golubovich V. V. PET/PC blends: effect of chain extender and impact strength modifier on their structure and properties // Journal of Ap-

- plied Polymer Science, 2011, vol. 119, no. 1, pp. 225–234.
20. 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, pp. 153–215.
  21. Machado A. V., Covas J. A., van Duin M. Effect of polyolefin structure on maleic anhydride grafting // *Polymer*, 2001, vol. 42, pp. 3649–3655.
  22. Pesetskii S. S., Jurkowski B., Krivoguz Yu. M., Kelar K. Free-radical grafting of itaconic acid onto LDPE by reactive extrusion: I. Effect of initiator solubility // *Polymer*, 2001, vol. 42, pp. 469–475.
  23. Полимерные смеси. Т. 1 / ред.: Пол Д., Ньюмен К. М.: Мир, 1981. 541 с.
  24. Росовицкий В. Ф., Липатов Ю. С. Динамическая механическая спектроскопия гетерогенных полимерных систем. Киев: Навукова Думка, 1980. С. 229–254.
  25. Бартенев Г. М., Бартенева А. Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992. 383 с.
  26. Макаренко О. А. Материалы на основе полипропилена, функционализированные в расплаве, и их применение для получения композитов машиностроительного назначения: дис. канд. техн. наук: 05.16.09: Гомель, 2012. 216 с.
  - extrusion. *Progress in Polymer Science*, 1999, vol. 24, pp. 81–142.
  12. Formela K., Zedler Ł., Hejna A., Tercjak A. Reactive extrusion of bio-based polymer blends and composites – Current trends and future developments. *Express Polymer Letters*, 2018, vol. 12, no. 1, pp. 24–57.
  13. Janssen L. P. B. *Reactive Extrusion Systems*. New York: Marcel Dekker, 2004. 245 p.
  14. *Reactive Extrusion: Principles and Applications*. Ed.: G. Beyer and Ch. Hopmann. Weinheim: Wiley, 2018. 408 p.
  15. Pesetskiy S. S., Yurkovski B. Reaktsionnaya ekstruziya v tekhnologii funktsionalizirovannykh polimerov i smesevykh kompozitsiy [Reaction extrusion in the technology of functionalized polymers and mixed compositions]. *Trudy mezhdunarodnoy nauchno-tekhn. konf. «Polimernye kompozity-98»* [Proceedings of the international scientific and technical conf. "Polymer composites-98"]. Gomel', 1998, pp. 36–42.
  16. Yongxian Zhao, Lei Han, Dan Li, Wei Xu. The mechanism of grafting of maleic anhydride onto isotactic polybutene-1 assisted by comonomers. *Colloid. Polym. Sci.*, 2017, vol. 295, pp. 463–469.
  17. Yanfen Zhou, Yongxian Zhao, Wei Yao, Baochen Huang. Styrene-Assisted Melt-Free Radical Grafting of Glycidyl Methacrylate Onto Isotactic Poly(1-butene). *Polym. Eng. Sci.*, 2011, vol. 51, pp. 1699–1674.
  18. 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.
  19. Pesetskii S. S., Jurkowski B., Filimonov O. V., Koval V. N., Golubovich V. V. PET/PC blends: effect of chain extender and impact strength modifier on their structure and properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, vol. 119, no. 1, pp. 225–234.
  20. 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, pp. 153–215.
  21. Machado A. V., Covas J. A., van Duin M. Effect of polyolefin structure on maleic anhydride grafting. *Polymer*, 2001, vol. 42, pp. 3649–3655.
  22. Pesetskii S. S., Jurkowski B., Krivoguz Yu. M., Kelar K. Free-radical grafting of itaconic acid onto LDPE by reactive extrusion: I. Effect of initiator solubility. *Polymer*, 2001, vol. 42, pp. 469–475.
  23. *Polimernye smesi. T. 1*. [Polymer blends. Vol. 1]. Eds.: Pol D., N'jumen K. Moscow: Mir Publ., 1981. 541 p.
  24. Rosovitskiy V. F., Lipatov Yu. S. *Dinamicheskaya mekhanicheskaya spektroskopiya geterogennykh polimernykh system* [Dynamic mechanical spectroscopy of heterogeneous polymer systems]. Kiev: Navukova Dumka Publ., 1980, pp. 229–254.
  25. Bartenev G. M., Barteneva A. G. *Relaksatsionnye svoystva polimerov* [Relaxation properties of polymers]. Moscow: Khimiya Publ., 1992. 383 p.
  26. Makarenko O. A. Materialy na osnove polipropilena, funktsionalizirovannye v rasplave, i ikh primeneniye dlya polucheniya kompozitov mashinostroitel'nogo naznacheniya. Dis. kand. tekhn. nauk [Materials based on polypropylene, functionalized in the melt, and their use for producing composites for engineering purposes: PhD eng. sci. diss.]. Gomel', 2012. 216 p.

## References

1. Luciani L., Seppälä J., Löfgren B. Poly-1-butene: Its preparation, properties and challenges (Review). *Progress in Polymer Science*, 1988, vol. 13, pp. 37–62.
2. Afrifah K. A., Hickok R. A., Matuana L. M. Polybutene as a matrix for wood plastic composites. *Composites Science and Technology*, 2010, vol. 70, pp. 167–172.
3. Ardakani F., Jahani Y., Morshedian J. Dynamic viscoelastic behavior of polypropylene/polybutene-1 blends and its correlation with morphology. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, vol. 125, pp. 640–648.
4. Basell uvelichit' proizvodstva polibutena-1 v Niderlandakh [Basell to increase the production of polybutene-1 in the Netherlands]. Available at: [https://plastinfo.ru/information/news/3934\\_22.10.2007](https://plastinfo.ru/information/news/3934_22.10.2007) (accessed: 03.10.2019).
5. Kishore K., Vasanthakumari R. Crystallization behaviour of polyethylene and i-polybutene-1 blends. *Polymer*, 1986, vol. 27, pp. 337–343.
6. Polybutene Piping Systems Association (PBSA). Available at: <https://www.pbpsa.com/high-rise-buildings> accessed: 03.10.2019).
7. McLennaghan A., Geneva C. H. Ethylene-1-octene Polyolefin Elastomers. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 2001, vol. 10, pp. 540–545.
8. 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. 1–77.
9. Lambla M. Reactive extrusion: a new tool for the diversification of polymeric materials. *Macromol. Symp.*, 1994, vol. 83, pp. 37–58.
10. Hu G. H., Lambla M. Fundamentals of reactive extrusion: a overview. *Materials science and technology – A comprehensive treatment*, 1997, vol. 18, pp. 345–400.
11. Moad G. The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive

Поступила в редакцию 16.11.2019

© Ю. М. Кривогуз, О. А. Макаренко, А. М. Гулиев, С. С. Песецкий, 2019