

УДК 541.64:539(2+3):536.7

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЮ ПОЛИОЛЕФИНОВ В ПРОЦЕССЕ РЕАКЦИОННОЙ ЭКСТРУЗИИ

Ю. М. КРИВОГУЗ¹⁺, В. А. БОРОДУЛЯ², О. С. РАБИНОВИЧ², О. М. МАКАРЕНКО¹

¹ ГНУ «Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси», ул. Кирова, 32а, 246050 г. Гомель, Беларусь.

² ГНУ «Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси», ул. П. Бровки, 15, 220072, г. Минск, Беларусь.

Исследовано влияние добавок углеродных наноматериалов (УНМ) – многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), а также технического углерода (ТУ) на свободнорадикальную прививку транс-этилен-1,2-дикарбоновой кислоты (ТЭДК) к линейному полиэтилену низкой плотности (ЛПЭНП) и сополимеру этилена с пропиленом (с-ПП), осуществляемую в расплаве в экструзионном реакторе. Установлено, что МУНТ при их концентрации в реакционной смеси (0,01–0,05 мас.%) активируют реакции прививки ТЭДК к макромолекулам, а при повышенных концентрациях (0,1–0,3 мас.%) ингибируют процессы деструкции и сшивания полиолефинов (ПО). ТУ, в отличие от нанотрубок, действует исключительно как ингибитор реакции прививки. Добавки МУНТ независимо от их типа и ТУ оказывают влияние на кристаллическую структуру функционализированных ПО. Это выражается в увеличении теплот кристаллизации вследствие нуклеирования указанного процесса. Нуклеирующий эффект в случае с-ПП-п-ТЭДК более выражен. В диапазоне концентраций 0,01–0,10 мас.% МУНТ упрочняют ЛПЭНП-п-ТЭДК и улучшают его деформационные свойства, а на механические характеристики с-ПП-п-ТЭДК существенного влияния не оказывают.

Ключевые слова: линейный полиэтилен низкой плотности, сополимер пропилена с этиленом, нанотрубка, технический углерод, транс-этилен-1,2-дикарбоновая кислота, функционализация, реакционная экструзия.

Введение

Одним из путей улучшения свойств и расширения областей применения полиолефинов (ПО) является функционализация их макромолекул, основанная на прививке полярных функциональных групп к их макромолекулам. Уже несколько десятилетий функционализация является одним из быстро развиваемых направлений химического модифицирования ПО [1]. Реакции прививки могут быть осуществлены в растворе, расплаве и твердой фазе ПО. Наибольший практический интерес представляют процессы, основанные на реакциях прививки функциональных групп к ПО в расплаве с использованием реакционно-экструзионных технологий. К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал в области функционализации ПО, осуществляемой методом реакционной экструзии (РЭ) [1–8].

Наиболее часто при функционализации ПО в

качестве прививаемых мономеров используют малеиновый ангидрид (МА), винилсиланы, метакрилаты, ненасыщенные карбоновые кислоты. Для инициирования процессов прививки функциональных групп применяют вещества, образующие свободные радикалы при термораспаде, например, пероксиды, азосоединения и др. [1–5]. Важной чертой свободно-радикальной прививки функциональных групп к ПО в ходе РЭ является одновременное протекание наряду с основным процессом ряда побочных реакций, включающих гомополимеризацию мономера, деструкцию и сшивание макромолекул. Направленность побочных реакций определяется, прежде всего, природой ПО: полиэтилен и многие сополимеры этилена при функционализации, как правило, преимущественно сшиваются, а полипропилен и другие высокомолекулярные продукты на основе пропилена – деструктируют. Эти процессы сказываются на ме-

+ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: otdel5mpri@tut.by.

ханических, технологических и других свойствах функционализированных ПО (ФПО). Поэтому управление сшивкой, деструкцией ПО и другими побочными процессами, протекающими в ходе прививки функциональных групп, является одной из важнейших задач при функционализации ПО.

Этой проблеме посвящены отдельные исследования [9–14]. В работах [9–11] по изучению способов управления побочными процессами при прививке МА к полиэтилену низкой плотности (ПЭНП), показано, что использование органических соединений с электронодонорными свойствами, содержащих в своем составе атомы азота, фосфора и серы, позволяет значительно уменьшить степень сшивания макромолекул. К таким соединениям относятся диметилацетамид, диметилсульфоксид, три(нонилфенил)фосфит. Было установлено также [12], что классические стабилизаторы в определенных условиях (повышенные концентрации, температура и наложение сдвигового поля) могут инициировать реакции прививки и снижать степень сшивания ПО. В работах [13, 14] обнаружено, что прививка МА к ПП протекает более эффективно, если в реакционную систему добавлен стирол. Добавки стирола способствуют не только росту эффективности прививки МА к ПП, но и снижению степени деструкции его макромолекул. При введении стирола между ним и МА происходит взаимодействие, приводящее к образованию «переходного комплекса», существование которого доказано методом ЯМР. Образовавшийся комплекс обладает значительно более высокой химической активностью по сравнению с исходным МА.

В работе [15] исследован реакционно-экструзионный процесс функционализации ПП прививкой МА в присутствии сверхкритического CO_2 . Анализ ПП-п-МА продуктов показал, что применение сверхкритического CO_2 ведет к повышению степени прививки МА и снижению уровня деструкции ПП.

Несмотря на имеющуюся информацию, для расширения ассортимента и создания конкурентоспособных продуктов на основе ФПО с заданной структурой и свойствами требуется поиск новых приемов управления побочными реакциями, имеющими место при прививке мономеров к ПО и их смесям.

В настоящее время перспективные научные направления в материаловедении, технологии и физико-химии полимеров связываются с фуллеренами, нанотрубками и другими аллотропными модификациями углерода. При использовании углеродных наночастиц различных типов возможно создание полимерных нанокомпозитов с уникальными свойствами: повышенной механической прочностью, термостабильностью, электро- и теплопроводностью и т.д. [16–18]. Помимо необычных физических характеристик упомянутые аллотропные модификации углерода обладают рядом

ценных химических и сорбционных свойств. Так, например, углеродные нанотрубки (УНТ) несмотря на их высокую термическую и химическую стабильность, способны к различным химическим превращениям. Они вступают в реакции окисления, амидирования, циклоприсоединения, галогенирования и др. [16–18]. Причиной повышенной химической активности УНТ является искажение валентных углов между связями С–С при сворачивании графеновых листов в цилиндры в ходе формирования УНТ и локализации избыточной энергии в местах дефектов графеновой решетки [18, 19].

Недавно появилась информация о способности УНТ участвовать в реакциях радикального присоединения, акцептировании и ингибировании свободных радикалов [20–23]. Это открывает возможность использовать УНТ для регулирования свободнорадикальных процессов с участием полимеров, например, в реакциях радикальной полимеризации, химического модифицирования, при термо- и светостабилизации. Известно, что и традиционные углеродные материалы, например, сажи, также оказывают существенное влияние на протекание радикальных реакций в объеме полимеров. Хорошо известным является факт подавления сажей фотодеструкции полимеров и продления срока эксплуатации изделий из них на свету. Имеется информация о влиянии саж на кинетику свободнорадикальной полимеризации метилметакрилата, стирола и других мономеров [24]. В связи с этим проведение сравнительных исследований по выяснению влияния традиционных углеродных веществ и новых углеродных наноструктур на процесс свободнорадикальной прививки функциональных групп к ПО с целью выявления их эффективности и целесообразности применения, представляет большой научный и практический интерес. Подобные исследования в открытой научной печати крайне ограничены [25].

Еще одна особенность УНТ связана с их уникальными сорбционными характеристиками. УНТ являются поверхностными структурами, что и определяет их аномально высокую удельную поверхность и особые сорбционные характеристики [26]. С другой стороны, УНТ являются полыми образованиями. Расстояние между слоями в многослойных УНТ (МУНТ) составляет порядка 0,34 нм, и этого вполне достаточно, чтобы внутри МУНТ разместилось некоторое количество низкомолекулярного вещества [26]. Высокая сорбционная способность МУНТ и возможность заполнения межслоевого пространства в них различными веществами позволяют влиять на протекание различных химических процессов. Например, можно ожидать, что адсорбция введенного в реакционную систему инициатора на поверхности и внутри МУНТ, окажет заметное влияние на ход основного и побочных процессов при функционализации ПО. Адсорбция инициатора может сни-

зить его преждевременный расход, обусловленный термораспадом на свободные радикалы. Вследствие большой концентрации свободных радикалов из-за преждевременного распада инициатора могут интенсифицироваться побочные реакции. Инициатор, сорбированный и активированный на МУНТ, может поступать в зону реакции в дозированных количествах и более длительное время сохранять реакционную способность.

Как сорбционные, так и химические свойства УНТ зависят в значительной степени от структуры этих объектов. В свою очередь структура УНТ определяется методами их синтеза, которые также развиваются ускоренными темпами и насчитывают большое количество вариантов. Как уже упоминалось, к настоящему времени вопросы влияния разных типов УНТ на протекание реакций, имеющих место при функционализации ПО, в научной печати освещены недостаточно. Результаты подобных исследований могут стать источником важной информации как для специалистов в области химии и технологии полимеров, так и для лиц, занятых разработкой методов синтеза УНТ.

Цель работы – исследование свободнорадикальной прививки транс-этилен дикарбоновой кислоты (ТЭДК) к ПО в присутствии углеродных наночастиц различных типов и технического углерода.

Методы проведения исследования

Объектами исследований служили сополимер пропилена и этилена (с-ПП, марка 8332М, ТУ 2211-136-05766801-2006, содержание звеньев этилена ≈ 7 мас.% производства ОАО «Нижекамскнефтехим», Россия, значение показателя текучести расплава (ПТР) при температуре $T = 230$ °С и нагрузке $P = 21,6$ Н равно 4,6 г/10 мин), линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП, марка Exceed 1018 НА производства Exxon Mobil, США, ПТР = 1,0 г/10 мин при $T = 190$ °С и $P = 21,6$ Н).

Для функционализации ПО в качестве приви-

ваемого мономера использовали ТЭДК (C₄O₄H₄, квалификации «ч», поставщик – ОАО «Камтэкс», Россия); свободнорадикальный инициатор – пероксид 1,3-бис(трет-бутилпероксиизопропил)бензол (Perk-14, производства «Akzo Nobel», Нидерланды; концентрация активного кислорода 9 мас.%, период полураспада при 200 °С 0,31 мин).

В качестве УНМ использовали два типа нанотрубок и технический углерод. Одним из них были многостенные нанотрубки (МУНТ-I), синтезированные в Институте тепло- и массообмена Национальной академии наук Беларуси (диаметр – 12–20 нм, количество стенок – 7–15). МУНТ-I получены методом пиролиза углеродсодержащих газов в псевдооживленном (кипящем) слое с использованием Fe–Co катализатора. Доля капсулированного в нанотрубках катализатора составляло около 5% (здесь и далее концентрации указаны в мас.%). На рис. 1 и 2 представлены электронные фотографии полученных МУНТ-I и особенности их структуры.

Второй тип нанотрубок (МУНТ-II) произведен фирмой Nanosyl под торговой маркой NC 7000. МУНТ-II относятся к тонким многостенным нанотрубкам, синтезированным методом химического газофазного осаждения в присутствии катализатора. Их диаметр составляет $\approx 9,5$ нм, средняя длина – 1,5 мкм, содержание оксидов металлов – около 10%, площадь поверхности – 250–300 м²/г.

Кроме этого, в исследованиях использовали технический углерод (марка ТУ N220, ТУ 38 41558 с изм. 1–16), удельная площадь поверхности – 110 – 120 м²/г, йодное число – 116–126 г/кг, зольность – 0,45%, рН водной суспензии в пределах 6–9).

Функционализацию ПО в присутствии УНМ методом реакционной экструзии (РЭ) осуществляли при использовании экструзионно-грануляционной линии на базе двухшнекового экструдера TSSK-35/40 (производство КНР, диаметр шнеков 35 мм, $L/D = 40$, 10 независимых зон обогрева материального цилиндра). Материальный цилиндр

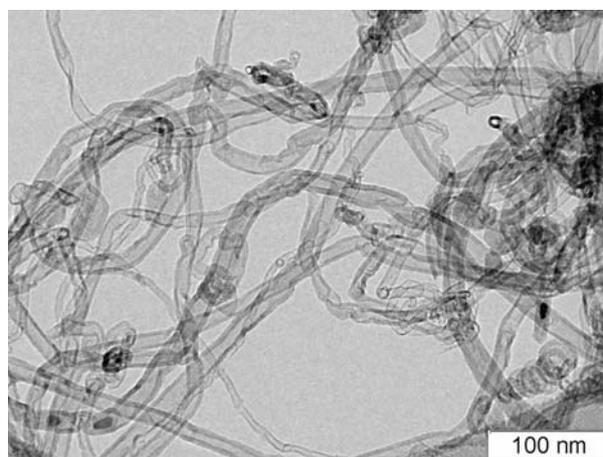


Рисунок 1 – Электронные микрофотографии МУНТ-I

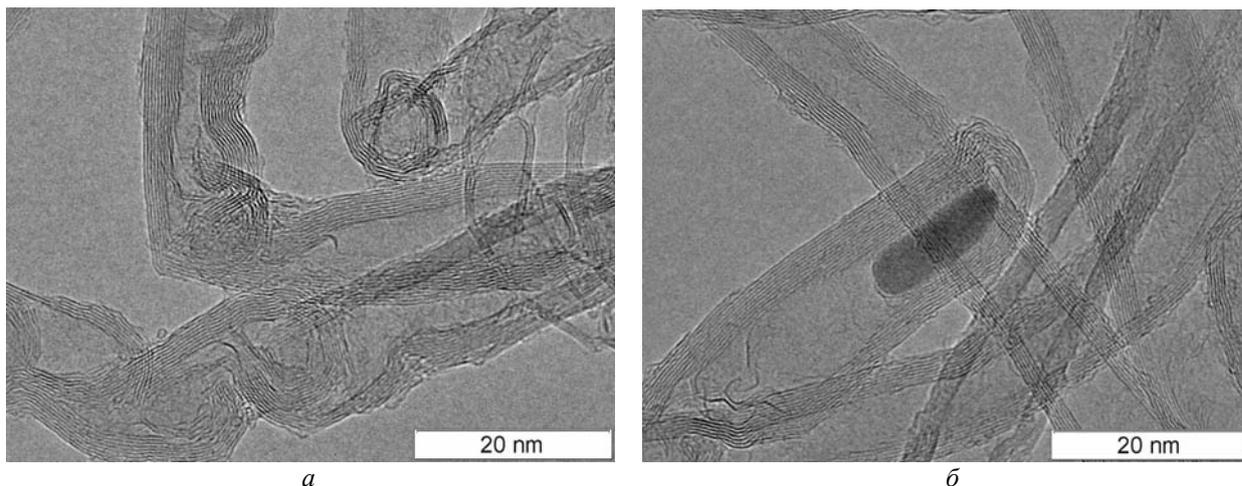


Рисунок 2 – Особенности структуры МУНТ-1 (ПЭМ, высокое разрешение):
 а – дефектные структуры в нанотрубках; б – катализатор, капсулированный в нанотрубках

экструдера снабжен зоной вакуумирования и шнеками со специальной конфигурацией, обеспечивающей высокую степень диспергирования компонентов и их равномерное распределение в объеме полимерного материала. Температуру в основных зонах смешения материального цилиндра экструдера (секции №№3–9) принимали равной 210 °С. Фотография шнеков, установленных в материальном цилиндре экструдера TSSK-35/40, приведена на рис. 3, а. Здесь же на рис. 3, б указаны секции №№1–10 материального цилиндра со схематическим изображением конфигурации отдельных участков шнеков, расположенных в нем.

Для приготовления реакционной смеси вначале УНМ подвергали ультразвуковому диспергированию в среде ацетона (установка УЗДН-1УЧ.2, Россия, ГОСТ 5.687–70, частота 22 кГц, длительность 15 мин, начальная температура 23 °С). Затем в полученной дисперсии растворяли требуемое количество инициатора Perk-14. Далее гранулы ПО обрабатывали этим раствором, тщательно перемешивая их до полного испарения раствори-

теля. После этого их опудривали порошкообразной ТЭДК. Затем осуществляли прививку кислоты по технологии РЭ [27]. Расплав ПО после выхода из фильеры экструдера охлаждали в воде и гранулировали.

В качестве параметра, характеризующего выход привитого продукта, использовали эффективность прививки α – отношение массы привитой ТЭДК к ее общему количеству, введенному в реакционную смесь. Значения α определяли методом ИК-спектроскопии, основанным на анализе содержания ТЭДК в исходном и подвергнутом экстрагированию в ацетоне ФПО при температуре 45 °С. Абсорбционные ИК-спектры снимали в интервале частот 500–5000 см^{-1} на Фурье-спектрометре NICOLET 5700 FT-IR. Запись спектров осуществляли при разрешении 0,4 см^{-1} и количестве сканирований 60. Методика определения эффективности прививки при использовании пленочных образцов описана в работе [27]. Значения α определяли из выражения:

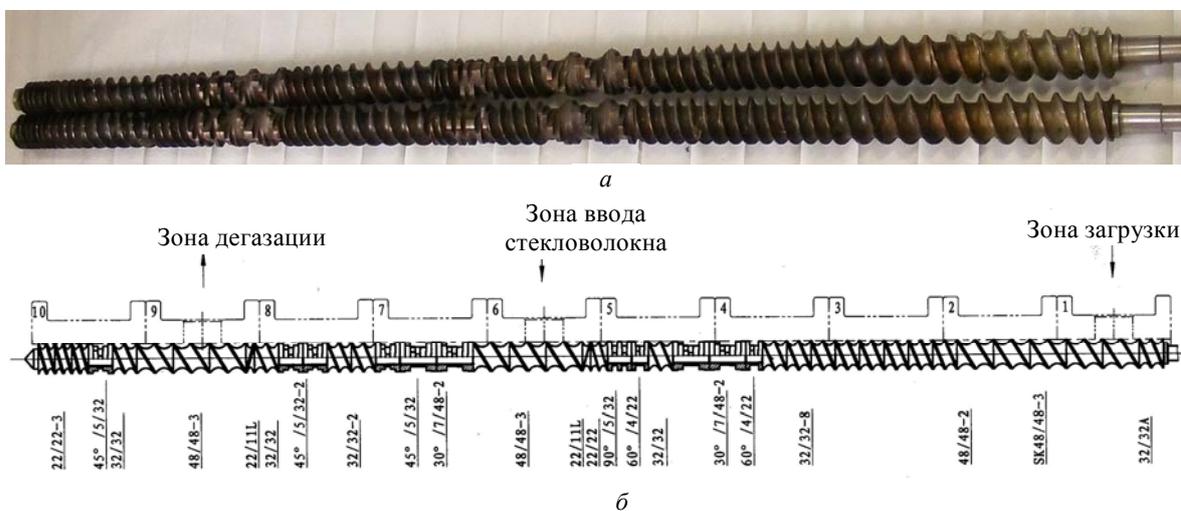


Рис. 3. Общий вид (а) и схема расположения отдельных секций (б) шнеков экструдера TSSK-35/40

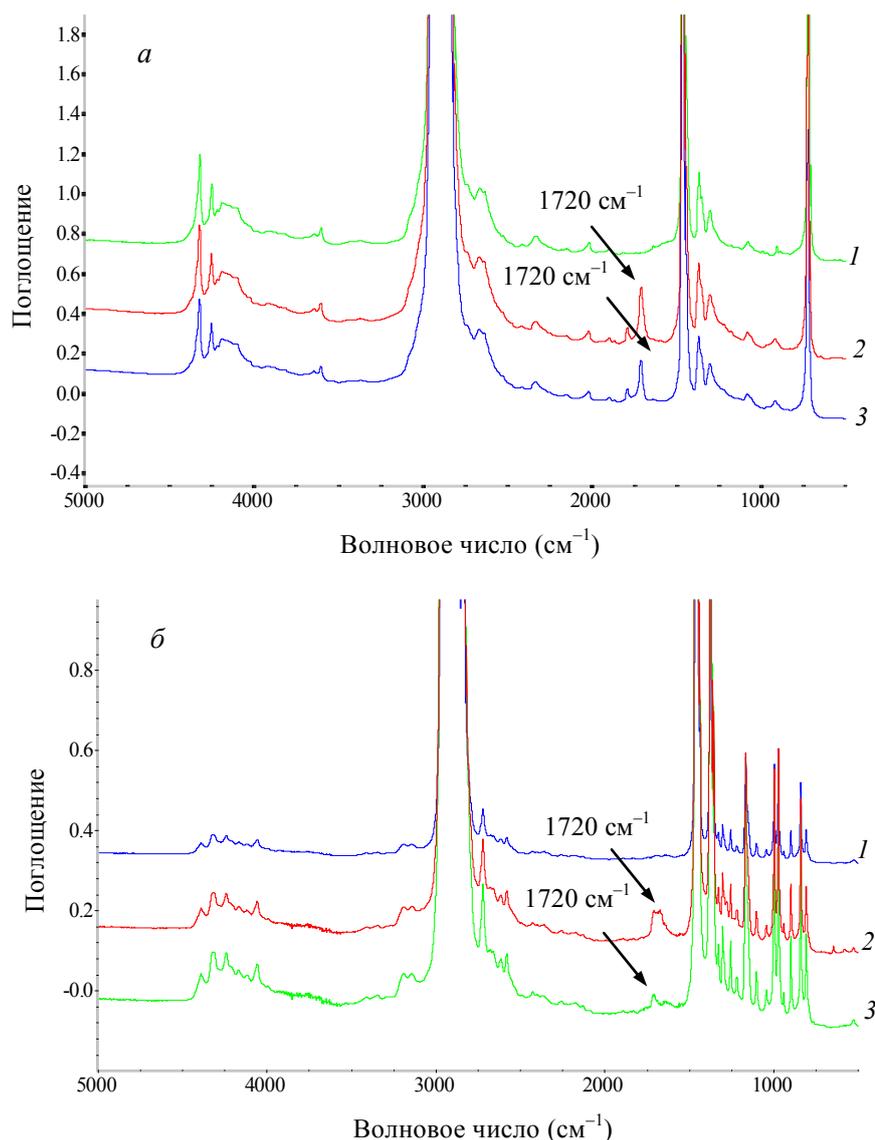


Рисунок 4 – ИК-спектры пленочных образцов исходных ПО и ФПО: *a* – ЛПЭНП (1), исходный ЛПЭНП-п-ТЭДК (2) и экстрагированный ЛПЭНП-п-ТЭДК (3); *б* – с-ПП (1), исходный с-ПП-п-ТЭДК (2) и экстрагированный с-ПП-п-ТЭДК (3)

$$\alpha = (D_{\tau} / D_0) \cdot 100\% ,$$

где D_0 и D_{τ} – соответственно относительная оптическая плотность полосы карбонильного поглощения до и после экстрагирования пленочных образцов в ацетоне.

Для исключения ошибки, обусловленной разнотолщиной пленочных образцов, при обработке ИК-спектров оптическую плотность полос поглощения относили к оптической плотности полосы, взятой в качестве внутреннего стандарта: для ЛПЭНП полоса при 4325 см^{-1} (скелетные колебания связи С–С в ЛПЭНП), для с-ПП – при 2720 см^{-1} (скелетные колебания связи С–С в ПП) [27–29].

Типичные ИК-спектры исходных и функционализированных ПО в интервале частот, охватывающих диапазон карбонильного поглощения с максимумом при $\approx 1720 \text{ см}^{-1}$, приведены на рис. 4. Характер ИК-спектров ПО, функционализирован-

ных без добавок УНМ и при их добавлении в реакционную систему, не изменялся.

О реологическом поведении полимерных расплавов судили по значениям ПТР, которые определяли на приборе 5MPCA фирмы RAY-RAN TEST EQUIPMENT LTD (Великобритания) в соответствии с ГОСТ 11645–73 при $T = 190 \text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P = 50 \text{ Н}$ (диаметр капилляра $2,095 \pm 0,005 \text{ мм}$).

О кристаллической структуре материалов судили по данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследования выполняли на микрокалориметре Diamond DSC фирмы Perkin Elmer (США) при навеске 5 мг, скоростях нагрева и охлаждения в токе азота $16 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. С целью исключения влияния тепловой предыстории образцов на структуру, измерения проводили на пробах, предварительно нагретых в ячейке калориметрического блока до $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$, термостатированных при этой температуре в течение 60 с, и затем повторно использованных для анализа.

Показатели механических свойств образцов ФПО определяли при испытании методом растяжения (ГОСТ 11262). Измерения проводили при использовании лопаток типа 5 (размер рабочей части 45×5×3 мм), полученных методом литья под давлением на термопластавтомате EN-30, Тайвань (объем впрыска 30 см³). Определяли прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве. Испытания проводили на универсальной машине Instron 5657 (Великобритания) при скорости растяжения 50 мм/мин.

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 5, а и рис. 6, а представлены зависимости эффективности прививки ТЭДК к макромолекулам ЛПЭНП и с-ПП, а также ПТР привитых продуктов от содержания УНМ. Видно, что в случае нанотрубок на концентрационных зависимостях как для ЛПЭНП-п-ТЭДК, так и для с-ПП-п-ТЭДК наблюдаются четко выраженные максимумы значений α . Положением максимумов зависит как от природы ПО, так и от типа МУНТ. При функционализации ЛПЭНП в присутствии МУНТ-I максимум α достигается при их концентрации $\approx 0,05\%$, а в присутствии МУНТ-II – при 0,01%. Максимальные значения α для с-ПП-п-ТЭДК в обоих случаях соответствуют концентрации нанотрубок 0,05%. Следует отметить, что зависимость α ТЭДК к ЛПЭНП, и к с-ПП от содержания

ТУ N220 не носит экстремальный характер. В диапазоне концентраций ТУ 0,01–0,05% происходит заметное снижение значений α , которые мало изменяются при дальнейшем повышении содержания ТУ. Важной особенностью анализируемых зависимостей является тот факт, что почти во всем исследуемом концентрационном интервале добавок МУНТ (0,01–0,3%) уровень значений α ТЭДК к ЛПЭНП выше, чем в случае применения ТУ. Данный факт свидетельствует о том, что ТУ в условиях эксперимента действует как ингибитор реакции прививки.

Концентрационные зависимости ПТР привитых продуктов для разных ПО и УНМ имеют существенные отличия (рис. 5, б и рис. 6, б). Так значения ПТР ЛПЭНП-п-ТЭДК с ростом концентрации МУНТ-I и МУНТ-II изменяются экстремально с максимумами при 0,05 и 0,1%, соответственно. Причем для МУНТ-I максимум выражен настолько сильно, что значения ПТР ЛПЭНП-п-ТЭДК приближаются к таковым для исходного ЛПЭНП. Данный результат свидетельствует о подавлении МУНТ-I процессов сшивания ЛПЭНП, имеющих место при свободнорадикальной прививке. Влияние ТУ на ПТР ЛПЭНП-п-ТЭДК менее существенно: независимо от его концентрации уровень значений данного показателя низкий и мало отличается от его величины для ЛПЭНП-п-ТЭДК, полученного без добавок УНМ.

В случае функционализации с-ПП для всех

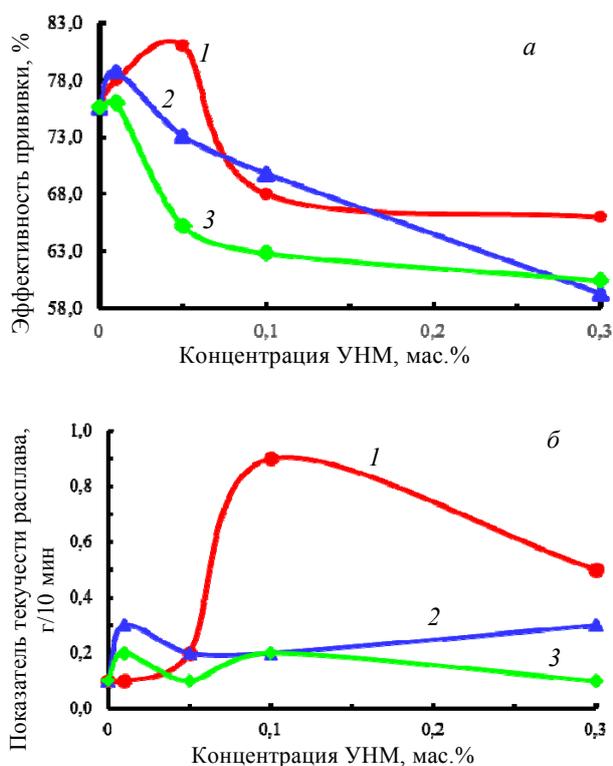


Рисунок 5 – Влияние концентрации УНМ на эффективность прививки ТЭДК к ЛПЭНП (а) и показатель текучести расплава ЛПЭНП-п-ТЭДК (б): 1 – МУНТ-I; 2 – МУНТ-II; 3 – ТУ

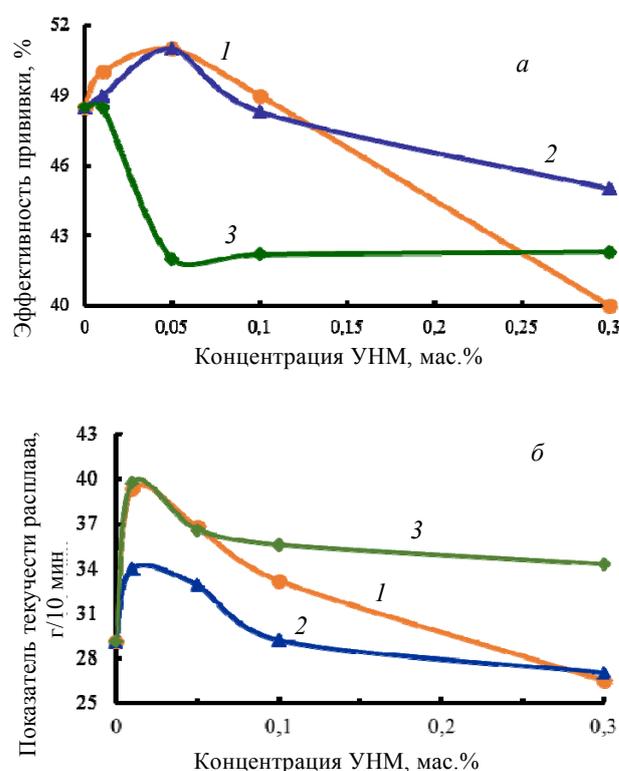


Рисунок 6 – Влияние концентрации УНМ на эффективность прививки ТЭДК к с-ПП (а) и показатель текучести расплава с-ПП-п-ТЭДК (б): 1 – МУНТ-I; 2 – МУНТ-II; 3 – ТУ

типов УНМ концентрационная зависимость ПТР носит экстремальный характер. Максимальные значения ПТР для всех типов УНМ достигаются при их концентрации 0,01%. Однако общий уровень значений ПТР с-ПП-п-ТЭДК, полученного в присутствии нанотрубок МУНТ-I и МУНТ-II, заметно ниже по сравнению с ТУ. Поэтому можно утверждать, что нанотрубки в большей степени, чем ТУ, подавляют процессы деструкции с-ПП, имеющие место при функционализации.

Приведенные на рис. 5 и 6 данные свидетельствуют о том, что углеродные нанопополнители, которые в наших экспериментах представлены МУНТ-I и МУНТ-II, оказывают более существенное влияние, чем ТУ, на свободнорадикальные процессы, протекающие в ходе прививки ТЭДК как к ЛЭНП, так и к с-ПП. В диапазоне концентраций от 0,01 до 0,05% МУНТ-I и МУНТ-II активируют прививку ТЭДК как к ЛПЭНП, так и к с-ПП, а при более высоких концентрациях ингибируют ее, что приводит к снижению значений α . В случае ТУ активирующего влияния не наблюдается. ТУ способен лишь в некоторой степени ингибировать прививку.

МУНТ также в большей мере, чем ТУ, оказывают влияние на реологическое поведение расплавов ЛЭНП-п-ТЭДК и с-ПП-п-ТЭДК по сравнению с ТУ. Для сшивающегося ЛПЭНП при добавлении МУНТ-I и МУНТ-II в количестве 0,05 или 0,1%, соответственно, происходит рост ПТР, свидетельствующий о снижении степени сшивания макромолекул. Для преимущественно деструктирующего при свободнорадикальной функционализации с-ПП введение в состав реакционной системы МУНТ-I и МУНТ-II приводит в целом к активированию деструкции при малых добавках. Однако с ростом их содержания деструкция с-ПП затормаживается, особенно эта тенденция заметна для МУНТ-I. ТУ в меньшей степени оказывает влияние на деструкцию с-ПП во всем концентрационном интервале: он слабо ингибирует как процессы сшивания, так и деструкцию ПО.

Сопоставительный анализ кривых, представленных на рис. 5 и 6, также показывает, что среди использованных нанотрубок более эффективными являются МУНТ-I. Они эффективнее активируют реакцию прививки ТЭДК к ЛПЭНП и к с-ПП при концентрациях от 0,01–0,1 мас.%, а также способны ингибировать побочные процессы, в то время как МУНТ-II заметно активирует прививку ТЭДК и ингибирует побочные реакции только в случае с-ПП.

Причины наблюдаемых эффектов могут быть связаны с различием в сорбционной и химической активности УНМ по отношению к свободнорадикальным превращениям в расплавах ПО при их функционализации. Во-первых, следует отметить наличие в химической структуре углеродных нанотрубок некоторого количества несопряженных двойных связей [30]. Исходя из этого, можно

предполагать, что нанотрубки, являясь акцептором свободных радикалов, будут проявлять исключительно ингибирующую активность в реакциях прививки. Однако, как следует из полученных экспериментальных данных, МУНТ при определенных концентрациях проявляют активирующий эффект. Согласно данным работы [31], фуллерены и другие аллотропные формы углерода способны катализировать термический распад пероксидов. Можно ожидать, что при малой концентрации нанотрубок (до 0,05%) их влияние обусловлено катализом распада пероксида и ростом концентрации свободных радикалов в расплавах ПО. Одной из причин ускоренного распада пероксида может явиться присутствие в объеме нанотрубок некоторого количества инкорпорированного катализатора, представляющего собой металлы и их оксиды.

При низкой концентрации МУНТ не способны дезактивировать большую часть свободных радикалов и макрорадикалов и поэтому, видимо, ингибирующий эффект не проявляется, а более ярко выражено их активирующее влияние, обусловленное катализом распада пероксида. При повышенных концентрациях нанотрубки за счет акцептирования низкомолекулярных радикалов и взаимодействия с макрорадикалами проявляют повышенное ингибирующее влияние по отношению к реакциям прививки мономера и побочным процессам, сопровождающим прививку.

Видимо, структура используемых в наших экспериментах нанотрубок, определяемая способом их синтеза, также оказывает заметное влияние на их химическую активность в реакциях функционализации. МУНТ-I представляют собой многослойные нанотрубки с количеством стенок до 15 и относительно большим диаметром (до 20 нм). МУНТ-II, напротив, характеризуются малым диаметром ($\approx 9,5$ нм) и относятся к тонкостенным многослойным нанотрубкам. Как отмечено в работе [17], поверхностная энергия, а с ней и химическая активность нанотрубок, зависит от степени кривизны их боковой поверхности потому, что искажение валентных углов между связями C–C приводит к увеличению общей поверхностной энергии за счет локализации избыточной энергии в дефектах графеновой решетки. Чем меньше диаметр нанотрубки, тем выше ее поверхностная энергия, а значит и химическая активность. Однако, увеличение поверхностной энергии приводит к усилению ван-дер-ваальсового взаимодействия трубок малого диаметра между собой и образованию прочных агломератов. В агрегатах тонких трубок число межтрубных контактов на единицу площади боковой поверхности выше, чем в агрегатах, состоящих из трубок большего диаметра. По этой причине доступ реагентов к боковой поверхности агрегатированных тонких трубок существенно затруднен. Вероятно, это является одной из причин, по которой в наших

экспериментах химическая активность МУНТ-I оказывается выше, чем активность МУНТ-II.

В отличие от нанотрубок, ТУ оказывает исключительно ингибирующее влияние на прививку ТЭДК к ПО. На побочные процессы деструкции и сшивки добавки ТУ оказывают слабое воздействие. Ингибирующее влияние ТУ можно связать с присутствием хинонных функциональных структур и свободных радикалов на его поверхности. Из-за большого количества и значительных размеров агрегатов ТУ, контакт макрорадикалов с реакционными центрами на их поверхности более проблематичен, в силу стерических, диффузионных и других ограничений, чем с низкомолекулярными соединениями. По этой причине, возможно, ТУ в большей степени ингибирует реакции прививки ТЭДК к макромолекулам ПО, чем их сшивку и деструкцию. В то же время отмечено [24], что хинонные и ароксильные функциональные структуры на поверхности саж способны отрывать атом водорода от третичных атомов углерода. В случае с-ПП третичные углеродные макрорадикалы подвергаются β-распаду. По этой причине, возможно, наблюдается повышенный уровень деструкции с-ПП-п-ТЭДК, что проявляется в повышенных значениях его ПТР в присутствии ТУ по сравнению с другими УНМ.

При функционализации ЛПЭНП введение УНМ в состав реакционной системы независимо от их концентрации и природы мало влияет на значения температур плавления $T_{пл}$. Однако наблюдается заметное снижение значений теплот плавления $\Delta H_{пл}$. На кристаллизацию ЛПЭНП-п-ТЭДК добавки УНМ оказывают более существенное влияние. Температура кристаллизации ЛПЭНП-п-ТЭДК возрастает при введении МУНТ-I с 102,8 °С до 109,6 °С, МУНТ-II – до 109,6 °С, а при добавлении ТУ – до 106,0 °С (табл. 1). Это свидетельствует о нуклеирующем влиянии УНМ на кристаллизацию ЛПЭНП-п-ТЭДК. Однако значения теплот кристаллизации $\Delta H_{кр}$ ЛПЭНП-п-

ТЭДК при ведении УНМ снижаются независимо от их концентрации.

Еще более заметно нуклеирующий эффект добавок УНМ выражен в случае с-ПП-п-ТЭДК. Введение УНМ в с-ПП-п-ТЭДК сопровождается повышением $T_{кр}$ на ≈8,0 °С для МУНТ-I, на ≈7,0 °С – для МУНТ-II и на ≈8,0 °С – для ТУ (табл. 2). Степень кристалличности, характеризуемая величиной $\Delta H_{кр}$, определяется концентрацией и природой УНМ: при повышении содержания МУНТ-I от 0,01 мас.% до 0,1% $\Delta H_{кр}$ увеличивается от 91,2 Дж/г до 95,1 Дж/г. При повышении содержания МУНТ-II в том же диапазоне максимальное значение $\Delta H_{кр}$ с-ПП-п-ТЭДК достигает 100,1 Дж/г. Для ТУ – максимальное значение $\Delta H_{кр}$ с-ПП-п-ТЭДК равно 96,0 Дж/г. Дальнейшее повышение содержания УНМ до 0,3% независимо от их природы сопровождается снижением значений $\Delta H_{кр}$ с-ПП-п-ТЭДК.

Эффект снижения степени кристалличности кристаллизующихся термопластов при добавлении избытка нуклеирующих агентов неоднократно отмечался в литературе [32]. Он обусловлен пространственными ограничениями роста кристаллов при образовании в объеме полимерного расплава чрезмерно большого количества центров кристаллизации, в том числе за счет введения твердых частиц нанометрового диапазона.

Как следует из табл. 3, зависимость прочности при растяжении σ_p ЛПЭНП-п-ТЭДК от концентрации УНМ для всех наполнителей характеризуется наличием максимумов: для МУНТ-I $\sigma_p = 17,9$ МПа при концентрации 0,05%, для МУНТ-II – $\sigma_p = 19,6$ МПа при 0,01% и для ТУ – $\sigma_p = 20,0$ МПа при 0,1%. Концентрационная зависимость относительного удлинения ϵ_p также имеет максимум: для МУНТ-I $\epsilon_p = 290,0\%$ при 0,1 мас.%, для МУНТ-II $\epsilon_p = 297,0\%$ при 0,05%) и для ТУ $\epsilon_p = 270,0\%$ при 0,1%. Видно, что в диапазоне концентраций 0,01–0,10% УНМ упрочняют

Таблица 1 – Влияние добавок УНМ на значения параметров, характеризующих структуру ЛПЭНП-п-ТЭДК

[УНМ], мас.%	МУНТ-I				МУНТ-II				ТУ N220			
	$T_{пл}$, °С	$\Delta H_{пл}$, Дж/г	$T_{кр}$, °С	$\Delta H_{кр}$, Дж/г	$T_{пл}$, °С	$\Delta H_{пл}$, Дж/г	$T_{кр}$, °С	$\Delta H_{кр}$, Дж/г	$T_{пл}$, °С	$\Delta H_{пл}$, Дж/г	$T_{кр}$, °С	$\Delta H_{кр}$, Дж/г
0	118,0	87,4	102,8	79,9	118,0	87,4	102,8	79,9	118,1	87,4	102,8	79,9
0,01	118,9	67,3	108,6	73,2	119,2	68,4	106,7	71,0	120,0	66,1	107,3	71,4
0,05	119,1	67,5	106,9	71,6	120,8	66,2	108,2	70,1	120,9	63,5	107,2	68,9
0,1	120,2	68,4	107,9	73,1	120,3	60,6	109,2	69,8	119,1	62,4	107,4	69,5
0,3	122,4	72,2	109,6	76,6	118,7	59,8	109,4	71,6	119,3	67,8	106,0	70,1

Таблица 2 – Влияние добавок УНМ на значения параметров, характеризующих структуру с-ПП-п-ТЭДК

[УНМ], мас.%	МУНТ-I				МУНТ-II				ТУ N220			
	$T_{пл}$, °С	$\Delta H_{пл}$, Дж/г	$T_{кр}$, °С	$\Delta H_{кр}$, Дж/г	$T_{пл}$, °С	$\Delta H_{пл}$, Дж/г	$T_{кр}$, °С	$\Delta H_{кр}$, Дж/г	$T_{пл}$, °С	$\Delta H_{пл}$, Дж/г	$T_{кр}$, °С	$\Delta H_{кр}$, Дж/г
0	165,3	65,0	112,7	91,2	165,3	65,0	112,7	91,2	165,3	65,0	112,7	91,2
0,01	162,1	66,6	120,2	94,9	161,2	69,5	119,1	100,1	162,3	62,8	120,1	92,1
0,05	162,1	60,7	120,5	86,4	160,7	67,6	119,3	95,2	163,3	66,7	119,7	96,0
0,1	163,3	66,2	121,4	95,1	162,8	64,0	119,4	92,6	162,3	66,9	119,7	95,6
0,3	161,5	62,2	120,6	90,0	161,5	62,3	119,6	89,9	162,0	65,4	121,1	93,0

Таблица 3 – Показатели механических свойств ЛПЭНП-п-ТЭДК

[УНМ], мас. %	МУНТ-I		МУНТ-II		ТУ N220	
	σ_p , МПа	ϵ_p , %	σ_p , МПа	ϵ_p , %	σ_p , МПа	ϵ_p , %
0	17,2	200,0	17,2	200,0	17,2	200,0
0,01	17,6	262,0	19,6	290,0	18,3	243,0
0,05	17,9	253,0	18,7	297,0	19,4	244,0
0,1	16,3	290,0	19,0	250,0	20,0	270,0
0,3	15,8	250,0	18,7	250,0	17,8	250,0

Таблица 4 – Показатели механических свойств с-ПП-п-ТЭДК

[УНМ], мас. %	МУНТ-I		МУНТ-II		ТУ N220	
	σ_p , МПа	ϵ_p , %	σ_p , МПа	ϵ_p , %	σ_p , МПа	ϵ_p , %
0	21,4	18,0	21,4	18,0	21,4	18,0
0,01	21,4	17,0	19,9	19,0	19,3	21,0
0,05	20,1	19,0	22,1	16,0	20,6	19,0
0,1	21,7	17,0	22,1	17,0	21,2	18,0
0,3	20,6	17,0	19,6	20,0	20,5	20,0

ЛПЭНП-п-ТЭДК и улучшают его деформационные качества. Дальнейшее повышение концентрации УНМ до 0,1–0,3% приводит к ухудшению механических свойств. В целом следует отметить, что значения прочности при растяжении мало изменяется, а относительное удлинение в целом заметно повышается при введении наполнителя независимо от его природы по сравнению с образцами ЛПЭНП-п-ТЭДК, полученных без добавок УНМ (табл. 3).

Для с-ПП-п-ТЭДК наблюдается слабо выраженный характер влияния УНМ на значения σ_p и ϵ_p (табл. 4). Очевидной причиной этому являются преобладающее влияние деструкции макромолекул с-ПП в ходе его функционализации на комплекс показателей его механических свойств.

Выводы

Экспериментально установлено, что относительно малые добавки (0,01–0,3%) МУНТ, а также ТУ оказывают влияние на ход основной реакции (прививку ТЭДК к макромолекулам ЛПЭНП и с-ПП) и побочных процессов (деструкцию и сшивание макромолекул), а также структуру и механические свойства функционализированных продуктов. Степень влияния добавок МУНТ определяется их концентрацией и природой. Введение в реакционную систему МУНТ в количестве 0,01–0,05% приводит к активированию реакции прививки ТЭДК как к ЛПЭНП, так и к с-ПП. При повышенных концентрациях (0,1–0,3%) МУНТ способны ингибировать процессы деструкции и сшивания ПО.

ТУ, в отличие от МУНТ, действует исключительно как ингибитор реакции прививки мономера, не проявляя активирующего эффекта, и не оказывает существенного влияния на побочные процессы сшивания и деструкции макромолекул ПО.

Эффективность влияния добавок МУНТ на ход основного и побочных процессов при функционализации ПО зависит от их типа. Более эффективными являются толстостенные МУНТ-I.

Они интенсивнее активируют реакции прививки ТЭДК и к ЛПЭНП, и к с-ПП при концентрациях от 0,01–0,1%, а также способны ингибировать процессы как деструкции, так и сшивания, в то время как тонкостенные МУНТ-II заметно активируют прививку ТЭДК и ингибируют побочные реакции только в случае функционализации с-ПП.

Добавки МУНТ оказывают влияние на кристаллическую структуру функционализированных ЛПЭНП и с-ПП, что выражается в увеличении температуры кристаллизации вследствие нуклеирования кристаллизации. Нуклеирующее влияние МУНТ в случае с-ПП-п-ТЭДК выражено более ярко, чем в случае ЛПЭНП-п-ТЭДК.

В диапазоне концентраций 0,01–0,1% добавки МУНТ упрочняют ЛПЭНП-п-ТЭДК и улучшают его деформационную способность. Повышение концентрации МУНТ до 0,3% приводит к ухудшению механических свойств. Для с-ПП-п-ТЭДК наблюдается слабо выраженный характер влияния МУНТ на значения σ_p и ϵ_p (табл. 4). Очевидной причиной этому являются преобладающее влияние деструкции макромолекул с-ПП в ходе его функционализации на показатели механических свойств.

Обозначения

МУНТ – многостенная углеродная нанотрубка; ТУ – технический углерод; ТЭДК – транс-этилен-1,2-дикарбоновая кислота; ЛПЭНП – линейный полиэтилен низкой плотности; с-ПП – сополимер этилена с пропиленом; ПО – полиолефин; УНМ – углеродный наноматериал; РЭ – реакционная экструзия; ФПО – функционализированный полиолефин; МА – малеиновый ангидрид; УНТ – углеродная нанотрубка; ПТР – показатель текучести расплава, г/10 мин; α – эффективность прививки, %; ЛПЭНП-п-ТЭДК – ЛПЭНП с привитой ТЭДК; с-ПП-п-ТЭДК – с-ПП с привитой ТЭДК; ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия; Perk-14 – пероксид 1,3-бис(трет-бутилпероксиизопрпил)бензол; $T_{пл}$, $T_{кр}$ – темпе-

ратура плавления и кристаллизации, °C; $\Delta H_{пл}$, $\Delta H_{кр}$ – теплота плавления и кристаллизации, Дж/г; σ_p – прочность при растяжении, МПа; ε_p – относительное удлинение при разрыве, %.

Литература

- Al-Malaika, S. Reactive Modifiers for Polymers / edited by S. Al-Malaika. – London: Blackie Academic and Professional. – 1997. – 400 p.
- Xanthos, M. Reactive Extrusion: Principles and Practice / edited by M. Xanthos – Munich: Hanser Publishers, 1992. – 225 p.
- Moad, G. The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion / G. Moad // Progress in Polymer Science. – 1999. – Vol. 24. – P. 81–142.
- Rätzsch, M. Radical reactions on polypropylene in the solid state / M. Rätzsch, M. Arnold, E. Borsig, H. Bucka, N.M. Reichelt // Progress in Polymer Science. – 2002. – Vol. 27, No. 7. – P. 1195–1282.
- Chung, T.C. Functionalization of Polyolefins / T.C. (Mike) Chung. – San Diego, San Francisco, New York, Boston, London, Sydney, Tokyo: Academic press, 2002. – 274 p.
- Jurkowski, B. Functionalization Blends of Olefinic Polymer and Copolymer in Melt / B. Jurkowski, Y.M. Krivoguz, S.S. Pesetskii // Polyolefin Blends: edited by D. Nwabunma, T. Kyu. – Noboken, New Jersey: Willey and Sons Inc. – 2008. – Chapter 10. – P. 269–304.
- Rzaev, Z.M.O. Graft Copolymers of Maleic Anhydride and Its Isostructural Analogues: High Performance Engineering Materials / Z.M.O. Rzaev // International Review of Chemical Engineering. – 2011. – Vol. 3. – P. 153–215.
- Песецкий, С.С. Функционализированные полимеры и сополимеры олефинов и их применение в составах полимерных композитов / С.С. Песецкий, Ю.М. Кривогуз // В кн. «Перспективные материалы и технологии», под ред. В. В. Клубовича. – Витебск: изд-во УО «ВГТУ». – 2013. – Глава 23. – С. 473–495.
- Gaylord, N.G. Peroxide-catalyzed grafting of maleic anhydride onto molten polyethylene in the presence of polar organic compounds / N.G. Gaylord, R. Mehta // J. Polym. Sci. Pt. A. – 1988. – Vol. 26. – № 4. – P. 1189–1198.
- Gaylord, N.G. High-density polyethylene-g-maleic anhydride preparation in presence of electron donors / N.G. Gaylord, R. Mehta, V. Kumar, M. Tazi // J. Appl. Polym. Sci. – 1989. – Vol. 38. – P. 359–371.
- Gaylord, N.G. Nondegradative reaction of maleic anhydride and molten polypropylene in presence of peroxide/ N.G. Gaylord, M. K. Mishra // J. Polym. Sci.: Polym. Lett. – 1983. – V. 21, N. 1. – P. 23–30.
- Pesetskii, S.S. Solubility of additives: grafting of itaconic acid onto LDPE by reactive extrusion. II. Effect of stabilizers / S.S. Pesetskii, B. Jurkowski, Yu.M. Krivoguz, Y.A. Olkhov // J. Appl. Polym. Sci. – 2001. – Vol. 81. – P. 3439–3448.
- Ying, Li. Study on styrene-assisted melt free-radical grafting of maleic anhydride onto polypropylene / Li Ying, Xu-Ming Xie, Bao-Hua Guo // Polymer. – 2001. – Vol. 42. – P. 3419–3425.
- Hu, G-H. Strategies for maximizing free-radical grafting reaction yields / G-H. Hu., Huxi Li, Lian-Fang Feng, L.A. Pessan // J. Appl. Polym. Sci. – 2003. – Vol. 88. – P. 1799–1807.
- Dorscht, B.M. Reactive extrusion of polypropylene with supercritical carbon dioxide: Free radical grafting of maleic anhydride / B.M. Dorscht, C. Tzoganakis // J. Appl. Polym. Sci. – 2003. – Vol. 87. – P. 1116–1122.
- Раков, Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок / Э.Г. Раков // Успехи химии. – 2000. – Т. 69. – № 1. – С. 41–59.
- Караулов, Е.Н. Фуллерены: методы функционализации и перспективы применения производных / Е.Н. Караулов, Е.И. Багрий // Успехи химии. – 1999. – Т. 68, № 11. – С. 979–998.
- Бадамшин, Е.Р. Модифицирование углеродных нанотрубок и синтез полимерных композитов с их участием / Е.Р. Бадамшин, М.П. Гафурова, Я.И. Эстрина // Успехи химии. – 2010. – Т. 79, № 11. – С. 1027–1063.
- Раков, Э.Г. Нанотрубки и фуллерены / Э.Г. Раков. – М: Университетская книга, 2006. – 376 с.
- Srivastava, D. Predictions of Enhanced Chemical Reactivity at Regions of Local Conformational Strain on Carbon Nanotubes / D. Srivastava, D.W. Brenner, J.D. Schall, K.D. Ausman, M.F. Yu, R.S. Ruoff // J. Phys. Chem. – 1999. – Vol. 103. – P. 4330–4339.
- Zeynalov, E.B. Antioxidative Activity of Carbon Nanotube and Nanofiber / E.B. Zeynalov, J.F. Friedrich // The Open Materials Science Journal. – 2008. – Vol. 2. – P. 28–34.
- Wiśniewska, E. Nanofibres and Nanotubes in Radical Polymerisation / E. Wiśniewska, B. Pabin-Szafko, A. Huczko // Fibers & Textiles in Eastern Europe. – 2009. – Vol. 17, No. 5 (76). – P. 23–25.
- Krivoguz, Yu.M. Functionalization of polyolefin melts containing carbon nanotubes and the properties of their blends with polyamide 6 / Yu.M. Krivoguz, O.A. Makarenko, S.S. Pesetskii // J. Polym. Eng. – 2015. – DOI: 10.1515/polyeng-2014-0225.
- Брык, М.Т. Образование полимеров на поверхности дисперсных углеродных веществ / М.Т. Брык, А.Ф. Буран // Успехи химии. – 1989. – Т. 48, № 4. – С. 664–683.
- Кривогуз, Ю.М. Влияние многостенных нанотрубок на прививку транс-этилен-1,2-дикарбоновой кислоты к макромолекулам полиолефинов / Ю.М. Кривогуз, А.В. Крауклис, С.С. Песецкий, С.А. Жданок, К.О. Борисевич // Доклады НАН Беларуси. – 2014. – Т. 58, № 4. – С. 47–54.
- Елецкий, А.В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур / А.В. Елецкий // Успехи физических наук. – 2004. – Т. 174, № 11. – С. 1191–1231.
- Krivoguz, Yu.M. Functionalization of LDPE and mLLDPE via grafting trans-ethylene-1,2-dicarboxylic acid by reactive extrusion / Yu. M. Krivoguz, A.M. Guliev, S.S. Pesetskii // Express Polymer Letters. – 2010. – Vol. 4, No. 3. – P. 161–170.
- Тарутина, Л.И. Спектральный анализ полимеров / Л.И. Тарутина, Ф.О. Позднякова. – Ленинград: Химия, 1986. – 248 с.
- Vainio, T. Functionalized Polypropylene Prepared by Melt Free Radical grafting of Low Volatile Oxazoline and Its Potential in Compatibilization of PP/PBT Blends / T. Vainio [et al] // Journal of Polymer Science. – 1996. – Vol. 61, Issue 5. – P. 843–852.
- Харрис, П. Углеродные нанотрубки и родственные структуры / П. Харрис. – М: Техносфера, 2003. – 335 с.
- Handbook of Heterogeneous Catalysis / edited by G. Ertl, H. Knozinger, F. Schurth, J. Weitcamp. – Noboken, New Jersey: Willey and Sons Inc., 1997. – V. 3. – P. 142.
- Fornes, T.D. Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites / T.D. Fornes, D. R. Paul // Polymer. – 2003. – V. 44. – P. 3945–3961.

Krivoguz Yu. M., Borodulya V. A., Rabinovich O. S., and Makarenko O. M.

Influence of carbon nanomaterials additives on functionalization of polyolefins in the course of reactive extrusion.

The effect of addition of carbon nanomaterials (CNM) – multi-walled nanotubes (MWNT) and carbon black (CB) – on free-radical grafting of trans-ethylene-1,2-dicarboxylic acid (TEDA) onto linear low density polyethylene (LLDPE) and ethylene-propylene copolymers (c-PP) has been studied. The free-radical grafting has been carried out in the extrusion reactor. It has been found that

grafting of TEDA onto macromolecules was enhanced at MWNT concentration 0.01–0.05 wt.% in the reaction mixture. The higher MWNT concentration (0.1–0.3 wt.%) inhibits the degradation and crosslinking of polyolefins (PO). CB, unlike nanotubes, actions as an inhibitor of the grafting reaction. Addition of MWNT, regardless of their type, and CB affect the crystal structure of functionalized PO. This is manifested in higher melting and crystallization heats owing to crystallization nucleation. The nucleating effect is more pronounced in the case of the PP-g-TEDA. Within the concentration range from 0.01 wt.% up to 0.1 wt.% MWNT strengthens LLDPE-g-TEDA and improves its deformation characteristics. MWNT added to the reaction system little influence the mechanical properties of c-PP-g-TEDA.

Keywords: linear low density polyethylene, ethylene-propylene copolymers, nanotubes, carbon black, trans-ethylene-1,2-dicarboxylic acid, functionalization, reaction extrusion.

Поступила в редакцию 02.07.2015.

© Ю. М. Кривогуз, В. А. Бородуля, О. С. Рабинович, О. М. Макаренко, 2015.