

УДК 541.64:539(2+3):536.7

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПЭВП И ЛПЭНП ПРИ ПРИВИВКЕ ТРАНС-ЭТИЛЕН-1,2-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ В РАСПЛАВЕ

Ю. М. КРИВОГУЗ

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

Исследованы особенности прививки транс-этилен-1,2-дикарбонической кислоты (ТЭДК) к полиэтилену высокой плотности (ПЭВП) и линейному полиэтилену низкой плотности (ЛПЭНП). Прививку ТЭДК к ПЭВП и ЛПЭНП осуществляли методом реакционной экструзии (РЭ) в двухшнековом экструзионном реакторе-смесителе при использовании в качестве инициатора 1,3-бис-(трет-бутил-пероксиизопронил)бензола. Выполнен сравнительный анализ эффективности прививки ТЭДК, показателя текучести расплава (ПТР), характера ненасыщенных групп, кристалличности и механических свойств функционализированных продуктов. Показано, что эффективность прививки ТЭДК независимо от концентрации инициатора для ПЭВП выше, чем для ЛПЭНП. Установлено, что в результате прививки ТЭДК происходит уменьшение концентрации концевых двойных связей и рост внутримолекулярной ненасыщенности в обоих типах полиэтилена. С ростом содержания инициатора наблюдается снижение кристалличности как в ПЭВП-н-ТЭДК, так и в ЛПЭНП-н-ТЭДК.

Ключевые слова: полиэтилен, транс-этилен-1,2-дикарбоническая кислота, пероксидный инициатор, прививка, функционализация, реакционная экструзия, структура, свойства.

Введение

Полиэтилен (ПЭ) в настоящее время является одним из наиболее широко используемых термопластичных полимеров [1]. В мировом производстве пластмасс доля ПЭ непрерывно возрастает и уже достигла порядка 30–40% [2]. Создаются новые высокопроизводительные и повышается эффективность действующих производств полиэтиленов низкой (ПЭНП) и высокой (ПЭВП) плотностей. Постоянно разрабатываются и совершенствуются новые каталитические системы и технологические процессы полимеризации и сополимеризации этилена. Существенным достижением в разработке и усовершенствовании катализаторов и технологий получения ПЭ стало создание линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП), характеризующегося короткоцепной регулярной разветвленностью, бимодального ПЭ с регулируемым молекулярно-массовым распределением (ММР), сверхвысокомолекулярного ПЭВП с улучшенным комплексом свойств и, соответственно,

новыми областями применения [1–3].

Однако, несмотря на достижения в области совершенствования технологии получения и свойств ПЭ, его одним из основных недостатков, как и в целом полиолефинов (ПО), является низкая адгезионная активность по отношению к различным материалам, обусловленная отсутствием в их структуре полярных групп [4]. В связи с этим, одним из путей расширения областей применения ПЭ является функционализация, основанная на прививке к его макромолекулам ненасыщенных мономеров, содержащих полярные функциональные группы [5–8].

Исследования в области функционализации различных ПО проводятся активно на протяжении нескольких последних десятилетий многими лабораториями академических институтов и промышленных фирм. На современном этапе исследований в области химии, физики и технологии функционализированных полиолефинов (ФПО) достигнуты определенные успехи, которые обобщены в ряде обзоров и книжных изданий [9–14].

В них, в частности, установлено, что процесс функционализации насыщенных ПО, основанный на прививке к их макромолекулам в расплаве полярных мономеров, и выход привитого продукта определяются природой реагентов (полимера, инициатора радикальных реакций, прививаемого мономера), составом реакционной смеси и комплексом технологических факторов, важнейшими из которых являются температура расплава, длительность реакции, степень сдвигового воздействия на расплав [9–11]. Предложен ряд механизмов свободнорадикальной прививки полярных мономеров к макромолекулам ПО [11–14]. Процесс прививки является достаточно сложным и включает в себя ряд элементарных стадий. Считается, что на начальной стадии свободные радикалы, образующиеся в результате распада пероксидного инициатора, отрывают подвижный атом водорода от макромолекул ПО, а образовавшиеся макрорадикалы взаимодействуют с мономером, что приводит к прививке последнего [11–14]. Наряду с реакциями прививки протекают побочные процессы, характер которых зависит от типа ПО. ПЭ в процессе свободнорадикальной прививки проявляет способность к разветвлению и сшиванию макромолекул. Для полипропилена (ПП) и сополимеров пропиленов, наоборот, свойственна деструкция макромолекул, вызываемая β -разрывом C–C связей основной цепи [9–14].

Несмотря на то, что известен ряд фундаментальных закономерностей, характеризующих механизм и кинетику процесса прививки мономеров, имеются нерешенные задачи, препятствующие более полному пониманию имеющих место макромолекулярных превращений. В частности, в полной мере не выяснено влияние структурных особенностей ПО (степень разветвленности, характер ненасыщенности и т.п.) на выход привитого продукта, характер протекания побочных процессов (сшивания и деструкции макромолекул), изменения молекулярной структуры и свойств конечных функционализированных ПО.

Следует заметить, что, несмотря на простоту, молекулярная структура ПЭ имеет целый ряд особенностей, зависящих от условий его синтеза. Одной из важных особенностей химической структуры всех типов ПЭ является то, что в их макромолекулах содержится определенное количество ненасыщенных связей [15–17]. Существование в ПЭ ненасыщенных групп было впервые установлено Томпсоном и Торкингтоном в 1945 г методом ИК-спектроскопии [16]. Были обнаружены и надежно интерпретированы полосы поглощения винилиденовых, винильных и *транс*-виниленовых групп, лежащие в интервале $1000\text{--}850\text{ см}^{-1}$. Механизм полимеризации этилена определяет количество и тип преобладающих ненасыщенных групп в ПЭ. Так в ПЭНП, получаемому по свободнорадикальному механизму при высоком давлении, преобладают винилиденовые группы, их доля

обычно составляет 65–70%, в то время как для ПЭВП и ЛПЭНП, синтезируемых с использованием металлоорганических комплексных катализаторов по анионно-координационному механизму, преобладают винильные группы [16, 17].

Механизм полимеризации определяет и такие характеристики структуры ПЭ, как степень и характер разветвленности макромолекул [16, 17]. Для ПЭНП, например, характерной чертой молекулярной структуры, отличающей его от всех известных синтетических полимеризационных полимеров, является сильно развитая длинноцепная разветвленность. ПЭВП имеет ответвления в сравнительно небольшом количестве и считается, что его макроцепи имеют линейную структуру. Для макромолекул ЛПЭНП свойственны короткоцепные регулярные ответвления и отсутствие длинноцепных разветвлений [16, 17].

Следует ожидать, что различные типы ПЭ, в силу присутствия в их структуре подобных особенностей, будут по-разному вести себя в ходе реакционно-экструзионных процессов, основанных на свободнорадикальных реакциях. Однако, как показал патентно-литературный анализ, сравнительные исследования свободнорадикальной прививки полярных мономеров к различным типам ПЭ в процессе РЭ немногочисленны.

Так, в статье [18] изучена прививка винилтриметил- и вилтриэтоксисилана в присутствии пероксида дикумила к ПЭНП, ПЭВП и ЛПЭНП. Реакцию прививки проводили в условиях ДСК-эксперимента с использованием реагентов в микроколичествах. Исследовалась эффективная энергия активации реакции прививки в зависимости от концентрации пероксида и типа ПЭ. Результаты публикации [18] в полной мере не отражают те эффекты, которые наблюдаются в ходе функционализации различных видов ПЭ в условиях близких к реальным промышленным технологиям. Прививка диэтилмалеината (ДЭМ) к ПЭВП и ЛПЭНП в двухшнековом экструдере исследована в работе [19]. В ней авторы главное внимание уделили изучению изменений микроструктуры в конечных привитых продуктах (ПЭВП-п-ДЭМ и ЛПЭНП-п-ДЭМ). Статья [20] посвящена исследованию прививки *транс*-этлен-1,2-дикарбоновой кислоты (ТЭДК) к ПЭНП и металлоценновому ЛПЭНП (мЛПЭНП) в двухшнековом экструдере в присутствии 1,3-бис-(трет-бутилпероксиизопрпил) бензола. Показано, что эффективность прививки ТЭДК к ПЭНП во всем интервале концентраций пероксида на $\approx 10\%$ превышает таковую для мЛПЭНП. Данный факт обусловлен тем, что для ПЭНП характерно наличие большего числа статистически расположенных вдоль макроцепей короткоцепных и длинноцепных боковых ответвлений, по сравнению с мЛПЭНП [20]. С ростом степени разветвления на ход химических макромолекулярных превращений все более заметное влияние оказывает стерический фактор. Вполне

вероятно, что в силу стерических затруднений реакция сшивания в расплаве ПЭНП протекает менее активно, чем в расплаве мЛПЭНП. Протекание реакций сшивания приводит к повышенной вязкости расплава мЛПЭНП по сравнению с ПЭНП, что, в свою очередь, негативно сказывается на протекании реакции прививки мономера, скорость которой в значительной степени зависит от подвижности макромолекул в расплаве и скорости диффузии прививаемого мономера к макро-радикалам. Кроме того, в работе [20], установлено, что в результате прививки ТЭДК в структуре макромолекул ПЭНП и мЛПЭНП происходит уменьшение концентрации концевых двойных связей и рост внутримолекулярной ненасыщенности. В связи с изложенным представлялось актуальным провести сопоставительный анализ молекулярно-структурных превращений при прививке мономера к ЛПЭНП и ПЭВП, макромолекулы которого характеризуются более высокой степенью линейности, в сравнении с ПЭНП.

Результаты подобных исследований могут стать источником важной информации для установления механизма функционализации ПЭ и оптимизации технологических параметров процесса прививки.

Цель работы – изучение и анализ специфики прививки в процессе РЭ карбоксилсодержащего мономера к ПЭВП и ЛПЭНП, а также определение показателей важнейших свойств получаемых при этом функционализированных продуктов.

Материалы и методы проведения исследования

Объектами исследования служили ПЭВП (производство ОАО «Казаньоргсинтез», РФ; марка 276-73, температура плавления $T_{пл} = 133$ °С, температура кристаллизации $T_{кр} = 110,3$ °С; значения $T_{пл}$ и $T_{кр}$ определены методом ДСК при скорости нагрева-охлаждения 16 °С/мин) и ЛПЭНП (производство фирмы «DOW», США; марка Dowlex 2045S, $T_{пл} = 121,0$ °С; $T_{кр} = 102,7$ °С). ЛПЭНП получен по технологии «Insite» с использованием октена в качестве сомономера [21]. Прививаемый мономер – транс-этилен-1,2-дикарбоновая кислота (ТЭДК), квалификация «ч» (производство фирмы «Комтекс», Россия); инициатор – 1,3-бис-(трет-бутилпероксиизопропил)бензол (Perk-14, далее P-14) (производство фирмы «Akzo Nobel», Нидерланды; концентрация активного кислорода 9,0%).

Процесс функционализации (прививки мономера) осуществляли в двухшнековом экструдере TSSK 35/40, шнеки которого снабжены специальными смесительными элементами ($D = 35$ мм; $L/D = 40$; количество зон нагрева – 10). Температуру в зоне реакции экструдера принимали равной 220 °С. Концентрация ТЭДК, прививаемой к ПЭВП и ЛПЭНП, во всех экспериментах была постоянной и составляла 1 мас.%, а содержание P-14

варьировали от 0,05 до 0,40 мас.%.

В качестве параметров, характеризующих ход реакций прививки и побочных процессов, как и в работе [20], использовали эффективность прививки α и показатель текучести расплава (ПТР).

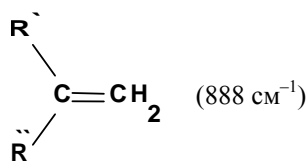
Значения α определяли на пленочных образцах толщиной 40 мкм методом абсорбционной ИК-спектроскопии, основанном на анализе содержания прививаемого мономера в функционализированном прививкой ТЭДК полиэтилене (ПЭ-п-ТЭДК) до и после экстрагирования в ацетоне [20]:

$$\alpha = (A_t / A_0) \cdot 100\%,$$

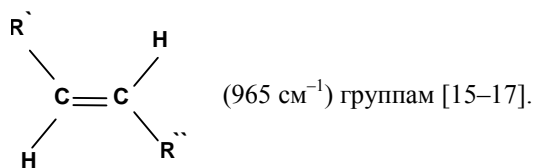
где A_0 , A_t – соответственно интегральные интенсивности карбонильного поглощения (площади соответствующих полос поглощения) в области 1600–1875 см^{-1} до и после отмывки пленок в ацетоне. Температура ацетона составляла 30 °С, длительность отмывки – 24 ч.

ИК-спектры снимали на ИК-спектрофотометре с Фурье-преобразованием Nicolet 5700 (США). Запись спектров осуществляли при разрешении 4 см^{-1} и количестве сканирований 60.

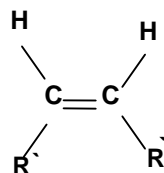
Для анализа ненасыщенных групп использовали полосы поглощения в интервале частот 850–1000 см^{-1} . Изучали двойные связи, относящиеся к винильным $\text{RCH} = \text{CH}_2$ (909, 995 см^{-1}), винилиденовым



и транс-виниленовым



Цис-виниленовые группы



невозможно определить с помощью инфракрасного спектра из-за перекрывания их полосы поглощения при 740 см^{-1} с интенсивной полосой маятниковых колебаний $-\text{CH}_2-$ групп при 720 см^{-1} [15–17].

Для исключения ошибки, обусловленной разнотолщинностью пленочных образцов, при обработке ИК-спектров оптическую плотность по-

лос поглощения относили к оптической плотности полосы, взятой в качестве внутреннего стандарта для ПЭ, при 4325 см^{-1} (скелетные колебания связи C–C в ПЭ) [20].

Математическую обработку ИК-спектров проводили с помощью компьютерной программы OMNIC (версия 7.1), которая содержит функции 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 0,8%).

Реологическое поведение расплавов полимеров оценивали по показателю текучести расплава (ПТР), который определяли при температуре $230 \text{ }^\circ\text{C}$ и нагрузке 10 кг на приборе ИИРТ-АМ (Украина).

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 материалов определяли на образцах, полученных литьем под давлением при температуре литья $170 \text{ }^\circ\text{C}$. Образцы для испытаний представляли собой лопатки с размером шейки $45 \times 5 \times 2 \text{ мм}$. Испытания методом растяжения проводили на Instron Universal Testing Machine-Series 5567 (Великобритания) при скорости нагружения $50 \text{ мм}/\text{мин}$. За результат измерений при определении механических свойств принимали среднее арифметическое значение пяти параллельных испытаний.

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1, а, б представлены зависимости эффективности прививки ТЭДК к макромолекулам ПЭВП и ЛПЭНП, а также ПТР привитых продуктов (ПЭВП-п-ТЭДК и ЛПЭНП-п-ТЭДК) от содержания пероксидного инициатора Р-14. Видно, что независимо от типа ПЭ повышение концентрации Р-14 в составе реакционной смеси приводит к росту значений эффективности прививки ТЭДК. Одновременно, реакция прививки для обоих полимеров сопровождается протеканием побочных процессов сшивания макромолекул, что подтверждается снижением ПТР функционализированных продуктов (рис. 1, б). Уровень значений α и ПТР определяются типом функционализируемого ПЭ. Сопоставительный анализ кривых, пред-

ставленных на рис. 1, а и б, показывает, что для ПЭВП значения α и ПТР во всем исследуемом концентрационном диапазоне Р-14 выше, чем для ЛПЭНП. Следовательно, в случае ПЭВП прививка ТЭДК к его макромолекулам протекает более активно, а процессы сшивания менее интенсивны по сравнению с ЛПЭНП. Наблюдаемые отличия обусловлены, видимо, различиями в структуре исследуемых типов ПЭ.

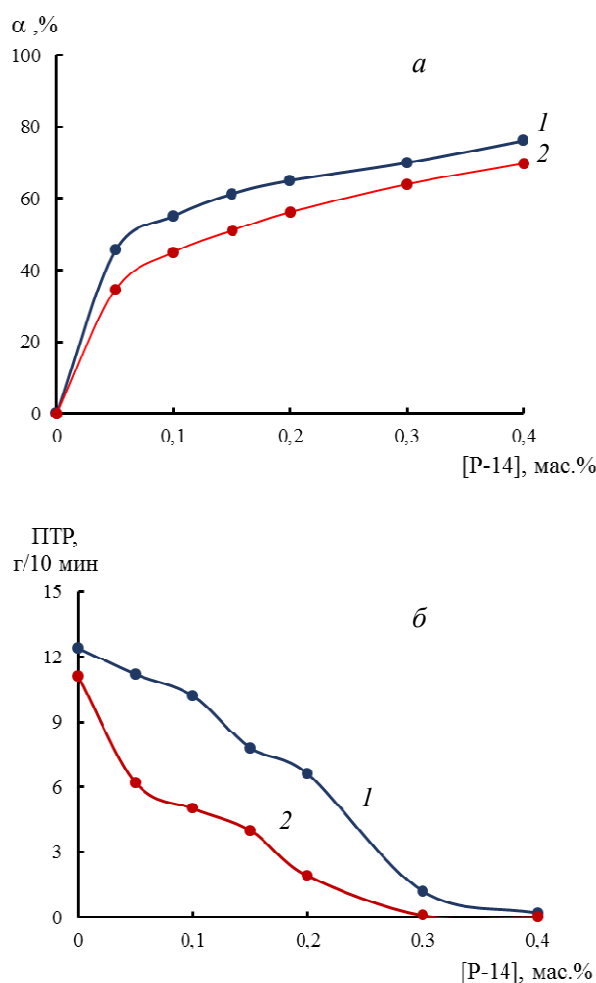
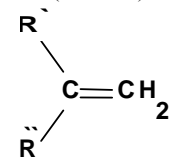
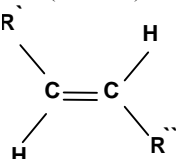


Рисунок 1 – Влияние концентрации пероксида Р-14 на эффективность прививки ТЭДК (а) и ПТР (б) ПЭВП (1) и ЛПЭНП (2)

Хорошо известно, что особенностью строения макромолекул ПЭВП является высокая степень линейности с очень малым содержанием разветвленных структур, среди которых преобладают этильные и метильные ответвления [17]. Кроме того, в структуре ПЭВП содержится определенное количество ненасыщенных групп, приблизительно такое же, как и у ПЭНП, но характер их распределения различен. Наибольшее их количество приходится не на боковые винилиденные группы, как у ПЭНП, а на концевые – винильные. Это, свою очередь, как и отсутствие большого количества ответвлений, способствует упорядоченности макромолекул ПЭВП [17].

ЛПЭНП, полученный фирмой «Dow» с ис-

Таблица 1 – Изменение характера ненасыщенности в ПЭ при прививке ТЭДК

Концентрация Р-14 при получении ПЭ-п-ТЭДК, мас. %	Концентрация (в %) [*] двойных связей в исходном и функционализированном ПЭ			
	Винилиденные (888 см ⁻¹) 	Винильные (909; 995 см ⁻¹) RCH = CH ₂	Транс-виниленовые (965 см ⁻¹) 	Суммарная ненасыщенность
ПЭВП (ЛПЭНП)				
0	20,5 (19,3)	45,5 (71,0)	34 (9,7)	100 (100)
0,05	19,3 (18,1)	36,4 (52,9)	31,8 (11,0)	87,5 (82)
0,10	20,0 (18,0)	35,7 (51,7)	36,3 (12,3)	92 (82)
0,15	13,6 (16,8)	35,0 (49,6)	43,2 (14,2)	91,8 (80,6)
0,20	15,9 (16,1)	27,2 (48,4)	40,9 (15,5)	84 (80)
0,30	14,6 (15,5)	25,0 (45,2)	47,7 (18,0)	87,3 (78,7)
0,40	13,6 (16,1)	22,7 (40,6)	52,3 (19,3)	88,6 (76)

* – Отношение интегральной интенсивности отдельных полос поглощения (в %) от суммарной интегральной интенсивности полос поглощения ненасыщенных групп.

пользованием технологии «Insite», характеризуется короткоцепной разветвленностью, состоящей в основном из гексильных ответвлений, регулярно расположенных вдоль основной полимерной цепи, и небольшого количества длинноцепных разветвлений [21]. В структуре ЛПЭНП, как и у других типов ПЭ, содержится три типа ненасыщенных связей, среди которых преобладают винильные группы, при чем, как следует из данных табл. 1, их содержание приблизительно в 1,5 раза выше, чем у ПЭВП.

Следует ожидать, что с ростом степени разветвления все более заметное влияние на ход реакции прививки будет оказывать, как один из важных структурных факторов, стерический фактор [9, 22–24]. Вполне вероятно, что в силу отсутствия стерических затруднений реакция прививки ТЭДК к макромолекулам в расплаве ПЭВП протекает более активно, чем в расплаве ЛПЭНП, имеющего более разветвленную структуру.

Важно также заметить, что присутствие в ЛПЭНП разветвленности предполагает наличие в его структуре определенного количества третичных атомов углерода. Макромолекула ПЭВП, состоящая главным образом из метиленовых (–CH₂–) звеньев, содержит в основном вторичные атомы углерода. Хорошо известно, что в свободнорадикальных реакциях наиболее высокая реакционная способность присуща третичным атомам углерода в силу того, что связь –C–H наименее прочная и от нее легче всего отщепляется водород [9]. Исходя из этих соображений, более высокая скорость формирования макрорадикалов должна быть характерна для ЛПЭНП, чем для ПЭВП. Следует, что в целом процесс прививки должен протекать более эффективно с участием ЛПЭНП. Однако, реакционная способность радикалов (в нашем случае макрорадикалов), как известно, обратно пропорциональна скорости их образования [24]. Эта достаточно упрощенная точка зрения на

активность радикалов, находит свое подтверждение во многих экспериментах.

Так в работах [25, 26] показано, что присоединение мономера к макромолекулам ПЭ происходит, главным образом, ко вторичному углероду метиленовых –CH₂– звеньев макроцепи, а не к третичным углеродам, являющихся своеобразными узлами разветвлений. Возможной причиной этого является высокая склонность третичных макрорадикалов к реакциям β-расщепления, а не присоединения. Поскольку реакция присоединения (прививки мономера) бимолекулярна, а реакция β-расщепления макрорадикалов является мономолекулярной, протекание последней с термодинамической точки зрения более предпочтительно. Это может стать одним из объяснений того, что прививка ТЭДК к макромолекулам ПЭВП идет более активно, чем к ЛПЭНП.

Кроме того, важным фактором, влияющим на протекание реакции прививки, является также вязкость расплава ПЭ. Протекание реакций сшивания приводит к повышенной вязкости расплава ЛПЭНП-п-ТЭДК по сравнению с ПЭВП-п-ТЭДК (рис. 1, б). Рост вязкости, может сказаться негативно на ходе реакции прививки мономера, скорость которой в значительной степени зависит от подвижности макромолекул в расплаве [9–12]. С увеличением вязкости расплава полимера затрудняется диффузия прививаемого мономера к макрорадикалам, формируемым в результате отрыва от макромолекул атомов водорода первичными свободными радикалами, образующимися при термораспаде инициатора. Вероятно, это еще одна их причин, по которой значения эффективности прививки ТЭДК к ЛПЭНП ниже, чем к ПЭВП.

Казалось бы, что наличие в структуре ЛПЭНП третичных атомов углерода, макрорадикалы которых более склонны к β-расщеплению, должно приводить к снижению вязкости расплава ЛПЭНП-п-ТЭДК, однако, напротив, сшивка

ЛПЭНП протекает более интенсивно, по сравнению с ПЭВП. Одной из причин этого может быть повышенное содержание в структуре ЛПЭНП ненасыщенных винильных групп, по сравнению с ПЭВП (табл. 1) [22–24].

Как отмечено в работе [22], из всех типов ненасыщенных связей, присутствующих в ПЭ, винильные группы принимают наиболее активное участие как в реакциях разветвления, так и сшивки макромолекул. Это происходит в результате активного формирования аллильных макрорадикалов, которые затем рекомбинируют как между собой, так и с другими радикалами. В итоге степень разветвленности и молекулярная масса ЛЭНП многократно возрастает, что проявляется в увеличении вязкости расплава полимера (рис. 1, б).

Количественные изменения в характере ненасыщенности в ПЭВП и ЛПЭНП, происходящие в ходе прививки ТЭДК, видны из сравнения ИК-спектров исходных и модифицированных ПЭ (рис. 2), а также из данных табл. 1. В спектрах в области ненасыщенности исходных ПЭВП и ЛПЭНП наиболее интенсивной является полоса поглощения винильных групп при 909 см^{-1} . Причем для ЛПЭНП ее интенсивность выше, чем для ПЭВП. Так как коэффициенты экстинкции для этих групп близки между собой [15, 16], то наблюдаемое различие в интенсивности полос характеризует их концентрацию в ПЭ.

Из анализа ИК-спектров (рис. 2) и данных табл. 1 следует, что при прививке ТЭДК к ЛПЭНП и ПЭВП с увеличением концентрации пероксидного инициатора происходит снижение концентрации винилиденовых и винильных групп. В случае функционализации ЛПЭНП винильные группы расходуются более интенсивно, чем в

случае ПЭВП. В то же время в ПЭВП сильнее снижается концентрация винилиденовых групп, по сравнению с ЛПЭНП. Наряду с этим для обоих типов ПЭ наблюдается рост содержания транс-виниленовых групп (табл. 1). Для ПЭВП рост содержания транс-виниленовых групп выражен более заметно, чем для ЛПЭНП. Следовательно, в ходе свободнорадикальной прививки ТЭДК к ПЭ происходит изменение характера ненасыщенности в структуре макромолекул. Следует отметить, что, несмотря на увеличение концентрации отдельных типов двойных связей, суммарная ненасыщенность в ПЭ-п-ТЭДК снижается по сравнению с обоими исходными ПЭ (табл. 1). Это снижение для ЛПЭНП выражено более сильно, чем для ПЭВП. Данный факт свидетельствует о том, что определенная часть ненасыщенных связей расходуется в ходе реакции прививки и сопровождающих ее побочных процессов.

Кроме этого, из анализа данных табл. 1 можно сделать еще ряд выводов. Так, например, более активное расходование винильных групп в ходе функционализации ЛПЭНП может свидетельствовать о более интенсивном протекании реакций сшивания и разветвления ЛПЭНП, по сравнению с ПЭВП. Для ПЭВП, в отличие от ЛПЭНП, в большей степени характерны реакции внутри- и межмолекулярного диспропорционирования, которые не приводят к изменению молекулярной массы. Об этом говорит более существенное повышение концентрации транс-виниленовых групп в структуре ПЭВП-п-ТЭДК по сравнению с ЛПЭНП-п-ТЭДК. Присутствие в ЛПЭНП-п-ТЭДК винилиденовых групп в больших концентрациях, чем в ПЭВП-п-ТЭДК, дает основание предположить, что в ходе прививки ТЭДК к ЛПЭНП более ак-

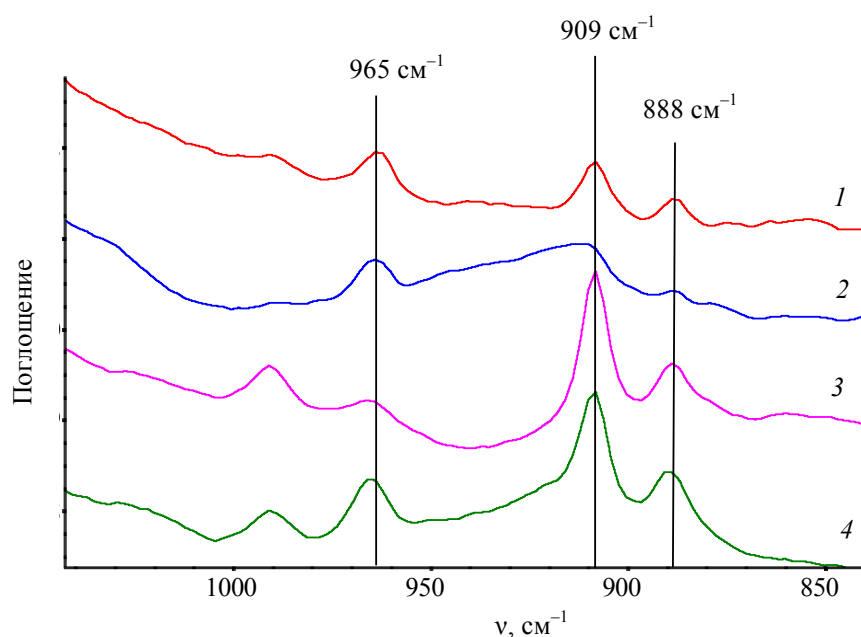


Рисунок 2 – ИК-спектры ПЭВП (1), ПЭВП-п-ТЭДК (2), ЛПЭНП (3) и ЛПЭНП-п-ТЭДК (4) в области поглощения ненасыщенных групп

Таблица 2 – Результаты ДСК-анализа исходных ПЭ и функционализированных продуктов

Концентрация Р-14, мас. %	ПЭВП-п-ТЭДК				ЛПЭНП-п-ТЭДК			
	$T_{пл}$, °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
0,00 (исходный ПЭ)	133,0	186,0	110,3	197,3	121,0	96,8	102,7	101,2
0,05	137,3	169,6	110,5	191,0	120,0	92,4	104,7	94,7
0,10	131,5	182,0	113,4	197,3	118,5	96,4	99,5	94,7
0,15	137,2	166,3	112,3	181,2	119,0	97,7	98,0	101,7
0,20	133,7	171,8	111,7	192,0	119,4	99,4	98,5	95,0
0,30	132,0	171,4	112,5	179,4	120,7	94,3	98,4	94,8
0,40	135,0	179,4	111,4	185,0	117,4	91,3	95,0	92,0

тивно протекают реакции β -расщепления макро-радикалов. Однако судя по росту вязкости расплава ЛПЭНП-п-ТЭДК, интенсивность реакций сшивания макромолекул в значительной степени превосходит интенсивность реакций их расщепления.

Таким образом, полученные методом ИК-спектроскопии данные по изменению характера ненасыщенности в ПЭ, подвергнутого функционализации путем свободнорадикальной прививки ТЭДК к его макромолекулам, дают важную информацию, способствующую углублению существующих представлений о механизме прививки полярных мономеров к макромолекулам в процессе РЭ.

В табл. 2 представлены данные о влиянии функционализации на $T_{пл}$, $T_{кр}$ и кристаллизуемость ПЭВП и ЛПЭНП. В случае функционализации ПЭВП температуры плавления и кристаллизации ПЭВП-п-ТЭДК незначительно увеличиваются по сравнению с исходным ПЭВП. В тоже время кристалличность ПЭВП-п-ТЭДК, с ростом концентрации пероксидного инициатора в диапазоне 0,05–0,40 мас.%, снижается. Особенно существенное снижение кристалличности происходит при концентрациях пероксида в пределах 0,15–0,40 мас.%. Об этом свидетельствует уменьшение значений теплот плавления $\Delta H_{пл}$ и кристаллизации $\Delta H_{кр}$ ПЭВП-п-ТЭДК. При функционализации ЛПЭНП, с ростом содержания пероксида, наблюдается снижение $T_{пл}$ и $T_{кр}$, а так же $\Delta H_{пл}$ и $\Delta H_{кр}$ ЛПЭНП-п-ТЭДК (табл. 2).

Анализ данных ДСК позволяет предположить, что при прививке ТЭДК в присутствии пероксидного инициатора, при которой формируются поперечные межмолекулярные связи и дополнительно растет вязкость расплава ПЭ-п-ТЭДК, затрудняется процесс кристаллизации, что выражается в снижении энтальпии кристаллизации (кристалличности), а также значений температур плавления и кристаллизации.

В табл. 3 представлены результаты механических испытаний функционализированных ПЭВП и ЛПЭНП. Видно, что в случае ПЭВП-п-ТЭДК при варьировании концентрации пероксидного инициатора в реакционной системе в пределах 0,05–0,40 мас.% наблюдается существенный (на ~50%) рост значений прочности при разрыве и

резкое снижение относительного удлинения (на ~350%). В тоже время, для ЛПЭНП-п-ТЭДК характерно менее значительное увеличение механической прочности при повышенных концентрациях инициатора (0,3–0,4 мас.%) по сравнению с исходным ЛПЭНП и снижение относительного удлинения на ~298%. Данный результат является следствием образования сшитых структур в ПЭВП-п-ТЭДК и ЛПЭНП-п-ТЭДК.

Таблица 3 – Показатели механических свойств исходных ПЭ и функционализированных ПЭВП-п-ТЭДК и ЛПЭНП-п-ТЭДК

Содержание пероксида Р-14, мас. %	ПЭВП-п-ТЭДК		ЛПЭНП-п-ТЭДК	
	σ_p , МПа	ϵ_p , %	σ_p , МПа	ϵ_p , %
0,00 (исходные ПЭ)	24,0	376,0	22,6	340,0
0,05	27,5	30,0	17,4	148,0
0,10	32,0	28,0	17,5	126,0
0,15	34,5	25,0	19,5	113,0
0,20	37,0	26,5	20,3	104,5
0,30	43,7	23,0	26,5	44,5
0,40	45,0	18,5	23,0	42,5

Таким образом, в ходе прививки ПЭВП претерпевает более значительные деформационно-прочностные изменения по сравнению с ЛПЭНП.

Выводы

При прививке ТЭДК к ПЭВП и ЛПЭНП в расплаве по технологии реакционной экструзии в присутствии пероксида Р-14 (концентрация Р-14 варьируется от 0,05 до 0,40 мас.%) образуются привитые продукты с эффективностью прививки, изменяющейся в пределах от 34,6 до 76,0%. При этом эффективность прививки для ПЭВП-п-ТЭДК во всем интервале варьирования концентраций Р-14 превышает таковую для ЛПЭНП-п-ТЭДК.

При прививке наблюдается снижение ПТР (рост вязкости расплава) обоих типов ПЭ, причем, более сильно данный эффект во всем интервале концентраций пероксида выражен для ЛПЭНП-п-ТЭДК, что обусловлено интенсификацией в нем побочных реакций сшивания и разветвления макромолекул.

В результате прививки ТЭДК в структуре макромолекул ПЭВП и ЛПЭНП происходит уменьшение концентрации винилиденовых и винильных групп и рост содержания транс-вини-

леновых связей. В случае функционализации ЛПЭНП винильные группы расходуются более интенсивно, чем в случае ПЭВП. В то же время в случае ПЭВП сильнее снижается концентрация винилиденных групп, по сравнению с ЛПЭНП. Для ПЭВП рост содержания транс-виниленовых групп выражен более заметно, чем для ЛПЭНП.

С ростом содержания пероксидного инициатора наблюдается снижение кристалличности как ПЭВП-п-ТЭДК, так и ЛПЭНП-п-ТЭДК.

Функционализация обоих типов ПЭ приводит к повышению их прочности при растяжении и снижению относительного удлинения при разрыве. В ходе прививки ПЭВП претерпевает более значительные деформационно-прочностные изменения по сравнению с ЛПЭНП. При концентрации пероксида 0,4 мас.% механическая прочность ПЭВП-п-ТЭДК возрастает на ~50%, а относительное удлинение снижается на ~350%.

Обозначения

ПО – полиолефин; ПЭ – полиэтилен; ПП – полиэтилен; ПЭВП – полиэтилен высокой плотности; ПЭНП – полиэтилен низкой плотности; ЛПЭНП – линейный полиэтилен низкой плотности; МА – малеиновый ангидрид; ТЭДК – транс-этилен-1,2-дикарбоновая кислота; РЭ – реакционная экструзия; ПТР – показатель текучести расплава, г/10 мин; α – эффективность прививки, %; ПЭВП-п-ТЭДК – ПЭВП с привитой ТЭДК; ЛПЭНП-п-ТЭДК – ЛПЭНП с привитой ТЭДК; ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия; Р-14 – пероксид 1,3-бис(трет-бутилпероксипропил)бензол; $T_{пл}$, $T_{кр}$ – температура плавления и кристаллизации, °С; $\Delta H_{пл}$, $\Delta H_{кр}$ – теплота плавления и кристаллизации, Дж/г; σ_p – прочность при растяжении, МПа; ϵ_p – относительное удлинение при разрыве, %.

Литература

- Malpass, D.B. Introduction to industrial polyethylene: properties, catalysts, and processes / D.B. Malpass. – New Jersey: Wiley, 2010. – 127 p.
- Уайт, Дж. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины / Дж. Уайт, Д. Чой. – Санкт-Петербург: изд-во «Профессия», 2006. – 256 с.
- Иванчев, С.С. Полиолефины в XXI веке / С.С. Иванчев // Труды VII сессии научного совета по новым материалам Международной ассоциации академий наук. – Гомель: ИММС НАНБ, 2003. – С. 24–37.
- Сирота, А.Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов / А.Г. Сирота. – Л: Химия, 1984. – 152 с.
- Liu, N.C. Reactive polymers for blend compatibilization / N.C. Liu, W.E. Baker // Advances in Polymer Technology. – 1992. – Vol. 11, № 4. – P. 249–262.
- 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.
- Jois Y.H.R., Harrison J.B. Modification of polyolefins: an overview / Y.H.R. Jois, J.B. Harrison // Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews. – 1996. – Vol. C36, № 3. – P. 433–455.
- Песецкий, С.С. Функционализированные полимеры и сополимеры олефинов и их применение в составах полимерных композитов. – В кн. «Перспективные материалы и технологии». – Глава 23; под ред. В. В. Клубовича / С.С. Песецкий, Ю.М. Кривогуз. – Витебск: Изд-во УО «ВГТУ», 2013. – С. 473–495.
- 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.
- Jurkowski, B. Functionalization Blends of Olefinic Polymer and Copolymer in Melt / B. Jurkowski, S.S. Pesetskii, Y.M. Krivoguz // Polyolefin Blends: edited by D. Nwabunma, T. Kyu. – Hoboken, New Jersey: Wiley and Sons Inc. – 2008. – Chapter 10. – P. 269–304.
- Passaglia, E. Control of macromolecular architecture during the reactive functionalization in the melt of olefin polymers / E. Passaglia, S. Coiai, S. Augier // Review Article Progress in Polymer Science. – 2009. – Vol. 34, Issue 9. – P. 911–947.
- 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.
- Тарутина, Л.И. Спектральный анализ полимеров / Л.И. Тарутина, Ф.О. Позднякова. – Л: Химия, 1986. – 248 с.
- Поляков, А.В. Полиэтилен высокого давления. Научно-технические основы промышленного синтеза / А.В. Поляков, Ф.И. Дунтов, А.Э. Софиев [и др.]. – Л: Химия. – 1988. – 200 с.
- Архипова, З.В. Полиэтилен низкого давления: Научно-технические основы промышленного синтеза / З.В. Архипова, В.А. Григорьев, Е.В. Веселовская, И.Н. Андреева, А.С. Семенова, Н.Н. Северова, А.В. Шагилова. – Л: Химия, 1980. – 240 с.
- Yeong-Tarng, S. Silane grafting reactions of LDPE, HDPE, and LDPE/ Yeong-Tarng Shieh, Chih-Ming Liu // Journal of Applied Polymer Science. – 1999. – Vol. 74. – P. 3404–3411.
- Rosales, C. Grafting of Polyethylenes by Reactive Extrusion. I. Influence on the Molecular Structure / C. Rosales, R. Perera, M. Ichazo, J. Gonzalez, H. Rojas, A. Sanchez, A. Diaz Barrios // Journal of Applied Polymer Science. – 1998. – Vol. 70. – P. 161–176.
- Krivoguz, Yu.M. Functionalization of LDPE and mLLDPE via grafting trans-ethylene-1,2-dicarboxylic acid by reactive extrusion / Yu.M. Krivoguz, A.M. Guliyev, S.S. Pesetskii // Express Polymer Letters. – 2010. – Vol. 4, № 3. – P. 161–170.
- Cornelia Vasile, C. Handbook of Polyolefins. – Basel: Marcel Dekker. – 2000. – 1017 p.
- Lazar, M. Role of minority structures and mechanism of peroxide crosslinking of polyethylene / M. Lazar, A. Kleinova, A. Fiedlerova, I. Jznigova, E. Borsing // Journal of polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. – 2004. – Vol. 42. – P. 675–688.
- Lachtermacher, M.C. Reactive processing of LLDPEs with peroxides in counter-rotating nonintermeshing twin-screw extruder. IV. Effects of molecular structure of LLDPEs / M.C. Lachtermacher, A. Rudin // Journal of Applied Polymer Science. – 1996. – Vol. 59. – P. 1213–1221.
- Sajkiewicz, P. Peroxide crosslinking of linear low-density polyethylene with homogeneous distribution of short chain branching / P. Sajkiewicz, P.J. Phillips // Journal of Applied Polymer Science. – 1995. – Vol. 33. – P. 853–862.
- Rojas de Gáscue B. Experimental analysis of the grafting products of diethyl maleate onto linear and branched polyethylenes / B. Rojas de Gáscue, B. Méndez, J.L. Manosalva, J. Lopez, V. Ruiz Santa Quiteria, A.J. Muller // Polymer. – 2002. – Vol. 43. – P. 2151–2159.
- Heinen, W. 13C NMR study of the grafting of maleic anhydride onto polyethene, polypropene, and ethene-propene copolymers / W. Heinen, C.H. Rosenmöller, C.B. Wenzel

Krivoguz Yu. M.

A comparative study of molecular and structural transformations of HDPE and LLDPE at grafting with the trans-ethylene-1,2-dicarboxylic acid in the melt.

The peculiarities of trans-ethylene-1,2-dicarboxylic acid (TEDA) grafting onto high density polyethylene (HDPE) and linear low density polyethylene (LLDPE) have been studied. Grafting of TEDA onto HDPE and LLDPE was performed by reactive extrusion in twin-screw extrusion reactor-mixer. The initiator was 1,3-bis-(tert-butyl-peroxyisopropyl)benzene. Comparative analysis of the graft efficiency of TEDA, the melt flow index (MFR), the nature of the unsaturated groups, crystallinity and mechanical properties of functionalized products has been done. It was shown that the graft efficiency of TEDA for HDPE were higher than for LLDPE, irrespective of the concentration of initiator. During TEDA grafting, the concentration of end double bonds reduces, but intramolecular unsaturation in both polyethylenes increases. With increasing of peroxide content, reduction of the crystallinity in HDPE-g-TEDA and LLDPE-g-TEDA was observed.

Keywords: polyethylene, trans-ethylene-1,2-dicarboxylic acid, peroxide initiator, grafting, functionalization, reactive extrusion, structure, properties.

Поступила в редакцию 10.03.2016.

© Ю. М. Кривогуз, 2016.