

## ХИМИЯ

УДК 541.64:539(2+3):536.7

Ю. М. КРИВОГУЗ<sup>1</sup>, А. В. КРАУКЛИС<sup>2</sup>, С. С. ПЕСЕЦКИЙ<sup>1</sup>,  
академик С. А. ЖДАНОК<sup>2</sup>, К. О. БОРИСЕВИЧ<sup>2</sup>

**ВЛИЯНИЕ МНОГОСТЕННЫХ НАНОТРУБОК  
НА ПРИВИВКУ ТРАНС-ЭТИЛЕН-1,2-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ  
К МАКРОМОЛЕКУЛАМ ПОЛИОЛЕФИНОВ**

<sup>1</sup>Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси, Гомель

<sup>2</sup>ЧНПП «Передовые исследования и технологии», Минск

Поступило 11.06.2014

**Введение.** Функционализация неполярных полиолефинов (ПО) прививкой полярных мономеров, осуществляемая в расплаве, широко используется для химической модификации макромолекул [1; 2]. Наиболее часто прививку осуществляют методом реакционной экструзии (РЭ), используя материальный цилиндр экструдера в качестве реактора непрерывного действия [2]. К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал в области реакций прививки, осуществляемых в экструзионных реакторах. Проблемы, связанные со спецификой инициирования и развития свободнорадикальных реакций при функционализации ПО, обсуждены в ряде фундаментальных обзоров [2–6]. Однако несмотря на обширную информацию о механизме и кинетике реакций прививки отдельных мономеров к ПО, их смесям, для расширения рынка привитых продуктов требуется постоянное совершенствование технологии функционализации, обоснование возможности применения новых типов мономеров, полимеров и сополимеров олефинов.

Как правило, наряду с прививкой мономера в расплаве всегда протекают побочные реакции, важнейшими из которых являются конкурирующие процессы сшивания и деструкции макромолекул. Направленность побочных реакций определяется, прежде всего, природой ПО: полиэтилен и его различные сополимеры при функционализации преимущественно сшиваются, а полипропилен и другие высокомолекулярные продукты на основе пропилена – деструктируют. Существенное влияние на ход основного и побочных процессов оказывает природа инициатора радикальных реакций и состав реакционной системы в целом. В частности, важная роль в обеспечении выхода привитого продукта и побочных реакций, к числу которых можно отнести и процесс олигомеризации прививаемого мономера, принадлежит взаимной растворимости реактантов в полимерном расплаве.

Можно ожидать, что адсорбция инициатора на активном наполнителе или другом носителе, введенном в реакционную систему, окажет заметное влияние на ход основного и побочных процессов при функционализации ПО. Адсорбция инициатора может снизить его преждевременный расход, обусловленный термораспадом на свободные радикалы. Вследствие большой концентрации свободных радикалов при этом могут интенсифицироваться побочные реакции. Инициатор, сорбированный и активированный на активном носителе, может поступать в зону реакции в дозированных количествах и более длительное время сохранять реакционную способность.

К числу активных носителей свободнорадикальных инициаторов могут быть отнесены отдельные типы углеродных нанонаполнителей, в частности, многостенные углеродные нанотрубы-

ки (МУНТ) – протяженные цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до сотен и более микрометров [7]. Помимо уникальных механических свойств, электрической и термической проводимости МУНТ обладают высокой сорбционной емкостью и могут поглощать различные низкомолекулярные вещества. Они химически активны в ряде реакций, в том числе протекающих по свободнорадикальным механизмам [8].

В связи с изложенным, можно ожидать, что введение МУНТ в реакционные системы, используемые при функционализации ПО, окажет влияние на ход основного и побочных процессов.

Следует отметить, что к настоящему времени вопросы влияния нанонаполнителей на протекание реакций, имеющих место при функционализации ПО, в научной литературе практически не освещены. На наш взгляд, их изучение весьма актуально как с научной, так и с практической точек зрения. Проведение функционализации ПО в присутствии нанонаполнителей, с одной стороны, позволяет реализовать процесс получения нанокомпозитов в одну стадию, а с другой – за счет присутствия нанонаполнителей с различной физико-химической активностью открывается возможность управлять ходом процесса функционализации.

Настоящее сообщение посвящено анализу влияния МУНТ на свободнорадикальную прививку транс-этилен-1,2-дикарбоновой кислоты (ТЭДК) к ПО в ходе реакционной экструзии и изучению отдельных свойств функционализированных продуктов.

**Материалы и методы исследования.** Объектами исследований служили сополимер пропилена и этилена (сПП, марка 8332М, ТУ 2211-136-05766801-2006, содержание звеньев этилена  $\approx 7$  масс. %; производство ОАО «Нижекамск Нефтехим», Россия, значение показателя текучести расплава (ПТР) при  $T = 210$  °С и  $P = 21,6$  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). Прививаемый мономер – ТЭДК квалификации «ч», поставщик – ОАО «Камтэкс» (Россия); свободнорадикальный инициатор – пероксид 1,3-бис(трет-бутилперокси-изопропил)бензол (Perk-14, производства Akzo Nobel, Нидерланды). В качестве МУНТ использовали нанотрубки со средним диаметром  $\approx 5$ –30 нм и длиной от 1,5 до 30 мкм, полученные в ИТМО НАН Беларуси.

Концентрация прививаемой ТЭДК в экспериментах была постоянной и составляла 1 % (здесь и далее концентрация выражена в масс. %). Содержание Perk-14 при прививке к сПП принимали равным 0,12 % и 0,15 % – при прививке к ЛПЭНП. Концентрацию МУНТ, вводимых в реакционную смесь, изменяли в диапазоне от 0,01 до 0,3 %.

Функционализацию ПО в присутствии МУНТ методом реакционной экструзии осуществляли при использовании экструзионно-грануляционной линии на базе двухшнекового экструдера TSSK-35/40 (КНР, диаметр шнеков 35 мм,  $L/D = 40$ , число независимых зон обогрева материального цилиндра – 10). Материальный цилиндр экструдера снабжен зоной вакуумирования и шнеками со специальной конфигурацией, обеспечивающей высокую степень диспергирования компонентов и их равномерное распределение в объеме полимерного материала. Температуру в зонах реакции материального цилиндра экструдера принимали равной 210 °С.

Для приготовления реакционной смеси вначале МУНТ подвергали УЗ-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 растворителя. После этого их опудривали порошкообразной ТЭДК. Затем осуществляли прививку кислоты по технологии РЭ [9]. Расплав ПО после выхода из фильеры экструдера охлаждали в воде и гранулировали.

В качестве параметра, характеризующего выход привитого продукта, использовали эффективность прививки ( $\alpha$ ) – отношение массы привитой ТЭДК к ее общему количеству, введенному в реакционную смесь. Значения  $\alpha$  определяли методом ИК спектроскопии, основанном на анализе содержания ТЭДК в исходном функционализированном ПО (ФПО) и ФПО, подвергнутом экстрагированию в ацетоне при температуре 45 °С. Абсорбционные ИК спектры снимали в интервале частот 500–5000  $\text{см}^{-1}$  на фурье-спектрометре NICOLET 5700 FT-IR. Запись спектров осу-

ществляли при разрешении  $0,4 \text{ см}^{-1}$  и количестве сканирований 60. Подробно методика определения эффективности прививки при использовании пленочных образцов описана в [9].

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 температуре  $230 \text{ }^\circ\text{C}$  и нагрузке 50 Н для ЛПЭНП с привитой ТЭДК (ЛПЭНП-п-ТЭДК) и при  $T = 190 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 50 \text{ Н}$  – для сПП-п-ТЭДК. Использовали капилляр диаметром  $2,095 \pm 0,005 \text{ мм}$ .

О кристаллической структуре материалов судили по данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследования выполняли на микрокалориметре Perkin Elmer Diamond (Shelton, США) при навеске 5 мг, скоростях нагрева и охлаждения  $16 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ . 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 определяли при испытании методом растяжения (ГОСТ 11262–76). Измерения проводили при использовании лопаток, полученных методом литья под давлением на термопластавтомате EN-30, Тайвань (объем впрыска  $30 \text{ см}^3$ ). Определяли прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве. Испытания проводили на универсальной машине Instron 5657 (Великобритания) при скорости растяжения  $50 \text{ мм}/\text{мин}$ .

О высокоэластических свойствах расплавов судили по их прочности ( $\sigma_m$ ) и коэффициенту разбухания ( $B_m$ ) [10]. Для исследования прочности расплава и коэффициента разбухания использовали установку на базе лабораторной литьевой машины поршневого типа, сопло которой снабжено капилляром, имеющим диаметр  $1,45 \text{ мм}$  и длину  $2 \text{ мм}$ . Цилиндр и сопло литьевой машины располагались вертикально. При определении  $\sigma_m$  к расплаву материала, находящегося в цилиндре литьевой машины, прикладывали нагрузку с таким расчетом, чтобы скорость перемещения поршня, а значит и скорость истечения расплава из капилляра, была постоянной. Она составляла  $\approx 10,8 \text{ г}/\text{мин}$ . Достигнув определенной длины, экструдат обрывался под действием собственного веса. Для расчета  $\sigma_m$  использовали выражение [10]

$$\sigma_m = \frac{G_m}{S_c},$$

где  $G_m$  – критический вес выдавливаемого через капилляр расплава экструдата, при котором происходит отрыв струи от капилляра;  $S_c$  – площадь поперечного сечения капилляра.

Отнесение  $G_m$  к площади поперечного сечения капилляра позволяло устранить неточности, обусловленные трудностью определения истинного сечения экструдата в момент начала его разрыва.  $B_m$  рассчитывали по формуле [10]

$$B_m = \frac{d_m}{d_c},$$

где  $d_m$  – наибольшее значение диаметра короткого отрезка экструдата;  $d_c$  – диаметр капилляра.

При определении  $B_m$  короткие отрезки экструдата (длина  $\approx 15 \text{ мм}$ ) выдавливали через капилляр со скоростью  $100 \text{ мм}/\text{мин}$  и отделяли скальпелем от капилляра при отведенном поршне литьевой машины. Срезы экструдата сразу же помещали в воду, нагретую до  $\approx 70 \text{ }^\circ\text{C}$ , а затем через  $\approx 5 \text{ мин}$  извлекали из воды. Замеры  $d_m$  проводили через  $10\text{--}12 \text{ ч}$ . При определении  $\sigma_m$  и  $B_m$  температуру расплава принимали равной  $175 \text{ }^\circ\text{C}$  в случае сПП-п-ТЭДК и  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  для образцов на основе ЛПЭНП-п-ТЭДК.

**Результаты и их обсуждение.** На рис. 1 и 2 представлены зависимости эффективности прививки ТЭДК к макромолекулам ЛПЭНП и сПП, а также ПТР привитых продуктов от содержания МУНТ. На концентрационных зависимостях как для ЛПЭНП-п-ТЭДК, так и для сПП-п-ТЭДК наблюдаются четко выраженные максимумы значений эффективности прививки ( $\alpha$ ). В обоих случаях максимальные значения  $\alpha$  достигаются при концентрации МУНТ  $\approx 0,05 \text{ \%}$ .

Концентрационные зависимости ПТР привитых продуктов для разных типов ПО имеют существенные отличия. Так, при прививке к ЛПЭНП значения ПТР ЛПЭНП-п-ТЭДК с ростом кон-

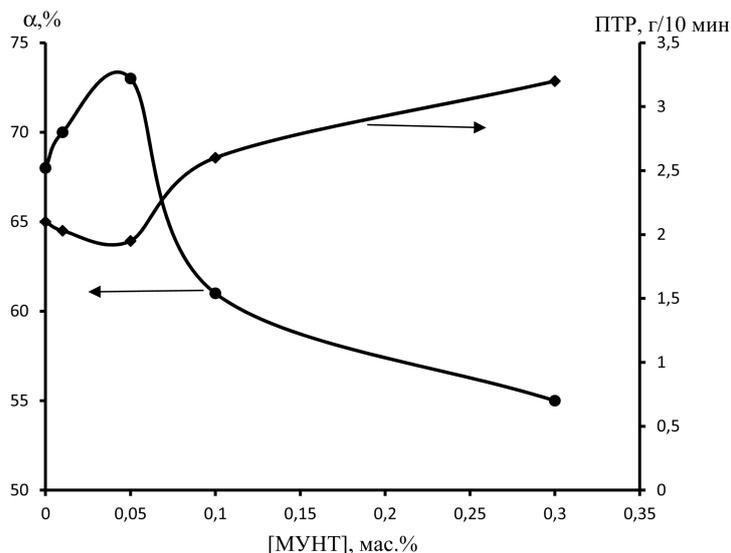


Рис. 1. Влияние концентрации МУНТ на эффективность прививки ТЭДК к ЛПЭНП и показатель текучести расплава ЛПЭНП-п-ТЭДК

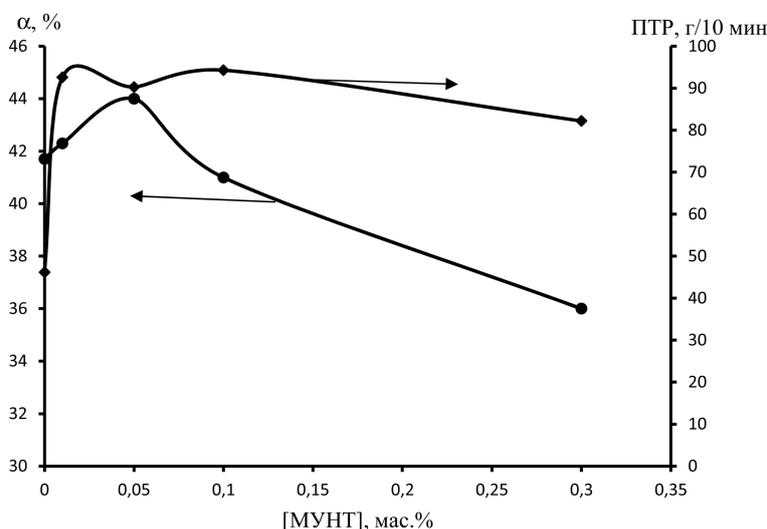


Рис. 2. Влияние концентрации МУНТ на эффективность прививки ТЭДК к сПП и показатель текучести расплава сПП-п-ТЭДК

центрации МУНТ изменяются экстремально с минимумом при 0,05 % нанонаполнителя, а для сПП вначале при  $[МУНТ] = 0,01$  % наблюдается почти двукратный прирост значений ПТР, а затем после небольшого минимума при  $[МУНТ] = 0,05$  % происходит плавное снижение значений данного показателя, общий уровень значений которого остается существенно более высоким по сравнению с сПП-п-ТЭДК, синтезированным без добавок нанонаполнителя.

Полученные данные свидетельствуют о том, что характер и степень влияния МУНТ на протекание свободнорадикальных реакций прививки ТЭДК к макромолекулам ЛПЭНП и сПП, а также сопровождающие их побочные процессы зависят как от химической природы ПО, так и от концентрации нанонаполнителя. В диапазоне концентраций от 0,01 до 0,05 % МУНТ активирует прививку ТЭДК как к ЛПЭНП, так и сПП, а при более высоких концентрациях ингибирует ее, что приводит к снижению значений  $\alpha$ .

Реологическое поведение расплавов определяется природой ПО. Для сшивающегося ЛПЭНП при добавлении до 0,05 % МУНТ происходит некоторое снижение ПТР, свидетельствующее об увеличении степени сшивания макромолекул, а при дальнейшем повышении концентрации нанонаполнителя наблюдается заметный рост ПТР (от 2 г/10 мин до 3,3 г/10 мин), что указывает на

снижение степени сшивания макромолекул ЛПЭНП [9; 10]. Для преимущественно деструктирующего при свободнорадикальной функционализации сПП [2] введение в состав реакционной системы МУНТ приводит в целом к активированию деструкции (ПТР возрастает более, чем в 2 раза с 45 г/10 мин до 96 г/10 мин при [МУНТ] = 0,1 %).

Таким образом, независимо от природы ПО малые добавки МУНТ (до 0,05 %) активируют прививку мономера, повышая выход привитого продукта, оказывая одновременно активирующее влияние и на ход побочных реакций: сшивание макромолекул ЛПЭНП и деструкцию сПП. Причины наблюдаемых эффектов могут быть связаны с сорбционной и химической активностью МУНТ по отношению к свободнорадикальным превращениям в расплавах ПО при их функционализации. Во-первых, следует отметить наличие в химической структуре МУНТ некоторого количества несопрягаемых двойных связей [11], которые могут взаимодействовать со свободными радикалами, присоединяя радикал с образованием нового неспаренного и недекализованного электрона, благодаря чему к данному углероду легко присоединяется другой свободный радикал [7; 11; 13]. Исходя из этого, можно было предполагать, что МУНТ, являясь акцептором свободных радикалов, будет проявлять исключительно ингибирующую активность в реакции прививки. Однако, как следует из полученных экспериментальных данных, влияние МУНТ на ход реакций, имеющих место при функционализации ПО, неоднозначно и зависит, как уже упоминалось, и от их концентрации, и от природы полимера.

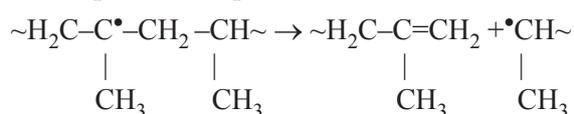
Отметим, что при свободнорадикальной прививке ненасыщенных мономеров к макромолекулам ПО в расплаве при использовании в качестве инициаторов пероксидов, обладающих хорошей растворимостью в полимере и несовместимых с мономером, вначале образуются макрорадикалы [14]. На второй стадии макрорадикалы вступают во взаимодействие с мономером, что сопровождается прививкой последнего к макромолекулам. Внутрицепные и межмолекулярные превращения макрорадикалов ответственны за протекание побочных процессов при прививке [14].

Причин активирующего влияния малых добавок МУНТ на прививку и побочные реакции в ПО при их функционализации в расплаве может быть несколько. Во-первых, как следует из данных [15], фуллерены и другие аллотропные формы углерода способны катализировать термический распад пероксидов. Можно ожидать, что при малой концентрации МУНТ (до 0,05 масс. %) их влияние обусловлено катализом распада пероксида  $\text{Perk-14}$  и ростом концентрации свободных радикалов в расплавах ПО.

При повышенной концентрации (>0,05 %) МУНТ в реакционной системе могут проявляться эффекты, обуславливающие замедление реакций прививки и побочных процессов. Обладая высокой сорбционной способностью, МУНТ могут акцептировать  $\text{Perk-14}$ . Распад последнего в объеме МУНТ может привести к дезактивации образующихся свободных радикалов на нанотрубках, что неизбежно должно сопровождаться снижением  $\alpha$  и выхода продуктов побочных реакций.

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

Неординарным является эффект резкого повышения текучести расплава сПП-п-ТЭДК, полученного в присутствии МУНТ (рис. 2). При воздействии свободного радикала на основную цепь ПП, как и сПП с небольшим количеством этилена, происходит отщепление атомов водорода и образование третичного углеродного радикала [2]. Последний является нестабильным и подвергается реакции  $\beta$ -расщепления:



Процесс протекает при относительно низкой энергии активации 29,6 ккал/моль [2]. При этом, как видно из схемы реакции, цепная молекула распадается на две части с двойной связью на одном и первичным радикалом на втором конце цепи.

Резкий рост ПТР сПП-п-ТЭДК, полученного в присутствии МУНТ, указывает на катализ нанотрубками реакций  $\beta$ -распада макромолекул при функционализации. В связи с этим добавление малых количеств МУНТ в состав реакционной смеси при функционализации сПП может рассматриваться как эффективный прием получения высокоиндексных продуктов, которые могут применяться в технологии клеев расплавов, разнообразных адгезивов, компатибилизирующих систем [2].

В табл. 1 представлены данные о температуре и теплоте плавления и кристаллизации ФПО, полученных без добавок МУНТ и в их присутствии. При функционализации ЛПЭНП введение МУНТ в состав реакционной системы независимо от их концентрации мало влияет на значения температуры плавления и кристаллизации. Однако наблюдается заметное увеличение значений теплоты плавления и кристаллизации. Несомненная причина этого – нуклеирующее влияние МУНТ на кристаллизацию ЛПЭНП-п-ТЭДК. Еще более заметно нуклеирующий эффект добавок МУНТ выражен в случае сПП-п-ТЭДК. Введение МУНТ в сПП-п-ТЭДК сопровождается повышением  $T_{кр}$  на 2,4–4,8 °С (от 117,1 до 121,9 °С). Степень кристалличности, характеризуемая величиной  $\Delta H_{кр}$ , определяется концентрацией МУНТ: при ее повышении до 0,05 %  $\Delta H_{кр}$  увеличивается от 101,2 до 113,8 Дж/г, а затем снижается (при [МУНТ] = 0,3 %  $\Delta H_{кр}$  = 100,8 Дж/г). Аналогичный эффект характерен и для ЛПЭНП-п-ТЭДК, для которого также фиксируется снижение кристалличности при [МУНТ] = 0,3 % (табл. 1). Эффект снижения степени кристалличности кристаллизующихся термопластов при добавлении избытка нуклеирующих агентов неоднократно отмечался в литературе [2]. Он обусловлен пространственными ограничениями роста кристаллитов при образовании в объеме полимерного расплава чрезмерно большого количества центров кристаллизации, в том числе за счет введения добавок нанометрового диапазона размеров.

Т а б л и ц а 1. Влияние добавок МУНТ на значения параметров, характеризующих структуру ФПО

МУНТ, масс. %	$T_{пл}$ , °С	$\Delta H_{пл}$ , Дж/г	$T_{кр}$ , °С	$\Delta H_{кр}$ , Дж/г
0	122,2 (168,1)	68,3 (65,2)	106,3 (117,1)	69,4 (101,5)
0,01	119,0 (164,0)	71,3 (76,5)	103,3 (119,5)	80,5 (107,5)
0,05	118,0 (163,6)	77,3 (85,5)	105,0 (120)	82,5 (113,8)
0,1	114,0/120,0 (162,8)	78,2 (76,6)	104,6 (120,4)	83,0 (102,6)
0,3	114,0/121,0 (163,6)	76,8 (69,7)	105,5 (121,9)	75,5 (100,8)

П р и м е ч а н и я:  $T_{пл}$ ,  $\Delta H_{пл}$  – температура и теплота плавления;  $T_{кр}$ ,  $\Delta H_{кр}$  – температура и теплота кристаллизации; без скобок – данные для ЛПЭНП-п-ТЭДК, в скобках – для сПП-п-ТЭДК.

Показатели механических свойств полимерных образцов определены при испытании методом растяжения. Из диаграмм напряжение–удлинение найдены значения величин прочности при растяжении ( $\sigma_p$ ) и относительного удлинения при разрыве ( $\varepsilon_p$ ).

Как следует из данных табл. 2, с увеличением [МУНТ] прочность при растяжении ЛПЭНП-п-ТЭДК мало зависит от степени нанонаполнения, а  $\varepsilon_p$  в целом заметно повышается при введении нанонаполнителя (от 321 до 369 % для [МУНТ] = 0,3 %). Основная причина этого – получение менее сшитых структур при функционализации в присутствии МУНТ. Некоторое снижение  $\varepsilon_p$ , характерное для ЛПЭНП-п-ТЭДК, полученного в присутствии 0,05 % МУНТ (табл. 2), обусловлено, как видно на рис. 1, ростом степени сшивания макромолекул, приводящим к снижению текучести расплава.

Т а б л и ц а 2. Показатели механических свойств ФПО

МУНТ, масс. %	ЛПЭНП-п-ТЭДК		сПП-п-ТЭДК	
	$\sigma_p$ , МПа	$\varepsilon_p$ , %	$\sigma_p$ , МПа	$\varepsilon_p$ , %
0	17,6	321	31,6	18
0,01	17,4	329	31,8	15
0,05	17,3	315	33,0	15
0,1	17,3	331	32,3	14
0,3	17,8	369	33,0	15

Для образцов сПП-п-ТЭДК наблюдается некоторый прирост значений  $\sigma_p$  и снижение  $\varepsilon_p$ . Очевидной причиной этому являются структурные изменения, происходящие при функционализации сПП в присутствии МУНТ: рост кристалличности обычно сопровождается повышением механической прочности и снижением деформационных характеристик кристаллизующихся термопластов.

Данные о влиянии МУНТ на прочность расплавов ( $\sigma_m$ ) и коэффициент разбухания ( $B_m$ ) экструдатов ЛПЭНП-п-ТЭДК и сПП-п-ТЭДК представлены в табл. 3. Как видно из нее,  $\sigma_m$  коррелирует с изменением ПТР расплавов (рис. 1, 2). Это следует из сравнения значений ПТР и  $\sigma_m$  для сПП-п-ТЭДК и ЛПЭНП-п-ТЭДК. Чем выше вязкость, тем выше прочность расплава материала и наоборот.

Т а б л и ц а 3. Результаты анализа высокоэластичных свойств расплавов ФПО

МУНТ, масс. %	ЛПЭНП-п-ТЭДК		сПП-п-ТЭДК	
	$\sigma_m$ , кПа	$B_m$ , отн. ед.	$\sigma_m$ , кПа	$B_m$ , отн. ед.
0	2,3	3,2	0,48	2,4
0,01	2,3	2,7	0,33	2,6
0,05	2,3	3,0	0,40	2,8
0,1	1,5	2,6	0,30	2,8
0,3	1,5	2,6	0,35	3,0

Склонность к разбуханию экструдата полимера зависит от вязкости расплава и молекулярно-массового распределения [12]. Общим для ЛПЭНП-п-ТЭДК является тот факт, что зависимость  $B_m$  от концентрации МУНТ имеет экстремальный характер. Максимальное разбухание характерно для ЛПЭНП-п-ТЭДК, полученного при концентрации МУНТ 0,05 %, а для сПП-п-ТЭДК максимум  $B_m$  наблюдается при [МУНТ] = 0,3 % (табл. 3). Видимо, при данных концентрациях МУНТ в силу конкурирующих побочных реакций (сшивание и деструкция макромолекул) образуются наиболее полидисперсные материалы, что и вызывает повышенное разбухание экструдата.

Полученные данные свидетельствуют о том, что наблюдаемые изменения высокоэластических свойств расплавов функционализированных ПО обуславливаются, главным образом, ходом конкурирующих побочных реакций деструкции и сшивания макромолекул, протекающих при функционализации сополимера, на которые заметное влияние оказывают добавки МУНТ.

**Заключение.** Из полученных экспериментальных данных следует, что малые добавки МУНТ (0,01–0,3 %) оказывают заметное влияние на ход основного процесса (прививку мономера) к макромолекулам ЛПЭНП и сПП, а также структуру, механические свойства функционализированных продуктов, прочность и высокоэластические свойства их расплавов. Степень влияния добавок МУНТ определяется их концентрацией и природой ПО. Установлено повышение эффективности прививки мономера при концентрации МУНТ в реакционной системе  $\approx 0,05$  %.

Для сшивающегося при свободнорадикальной прививке ЛПЭНП добавки МУНТ, вводимые в количестве  $\geq 0,1$  %, ингибируют побочный процесс сшивания макромолекул, а для сПП, преимущественно деструктирующего при функционализации, наблюдается эффект катализа побочных реакций уже при [МУНТ] = 0,01 %.

Добавки МУНТ оказывают влияние на кристаллическую структуру функционализированных ЛПЭНП и сПП. Это выражается в увеличении теплоты плавления и кристаллизации, нуклеировании кристаллизации материалов. Нуклеирующий эффект МУНТ в случае функционализации сПП выражен более ярко.

Наблюдаемые изменения механических и высокоэластических свойств расплавов ФПО обуславливаются, главным образом, ходом конкурирующих побочных реакций деструкции и сшивания макромолекул, протекающих при функционализации, на которые заметное влияние оказывают добавки МУНТ.

## Литература

1. *Chung M.* Functionalization of Polyolefins. San Diego, 2002. – 274 p.
2. *Песецкий С. С., Макаренко О. А., Кривогуз Ю. М.* // Материалы, технологии, инструменты. 2012. Т. 17, № 2. С. 25–48.
3. Reactive modifiers for polymers / ed. S. Al-Malaika. London, 1997. – 400 p.
4. *Moad G.* // Prog. Polym. Sci. 1999. Vol. 24. P. 81–142.
5. *Jurkowski B., Pesetskii S. S., Krivoguz Yu. M.* // Polyolefin Blends / ed. D. Nwabunma, T. Kyu. Wiley and Sons Inc., 2008. Ch. 10. P. 269–304.
6. *Rzaev Z.* // Intern. Rev. of Chem. Eng. 2011. Vol. 3, N 2. P. 153–215.
7. *Елецкий А. В.* // Успехи физ. наук. 1997. Т. 167, № 9. С. 945–972.
8. *Бадамшина Э. Р., Гафурова М. П., Эстрин Я. И.* // Успехи химии. 2010. Т. 79. С. 1027.
9. *Krivoguz Yu. M., Guliev A. M., Pesetskii S. S.* // Express Polymer Letters. 2010. Vol. 4, N 3. P. 161–170.
10. *Pesetskii S. S., Jurkowski B., Krivoguz Y. M.* et al. // J. Appl. Polym. Sci. 2006. Vol. 102. P. 5095–5104.
11. *Харрис П.* Углеродные нанотрубки и родственные структуры. М., 2003
12. *Герасин В. А., Антипов Е. М., Карбушев В. В.* и др. // Успехи химии. 2013. Т. 82, № 4. С. 303–332.
13. *Diederich F., Thilgen C.* // Science. 1996. Vol. 271, N 5247. P. 317–324.
14. *Pesetskii S. S., Jurkowski B., Krivoguz Yu. M., Kelar K.* // Polymer. 2001. Vol. 42. P. 1037–1043.
15. Handbook of Heterogeneous Catalysis / eds. G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp. Weinheim, 1997. Vol. 3. P. 142.

*Yu. M. KRIVOGUZ, A. V. KRAUKLIS, S. S. PESETSKII, S. A. ZHDANOK, K. O. BORISEVICH*

otdel5mpri@tut. by

### EFFECT OF MULTIWALLED NANOTUBES ON GRAFTING OF TRANS-ETHYLENE-1,2-DICARBOXYLIC ACID ONTO POLYOLEFIN MACROMOLECULES

#### Summary

A study was conducted on the effect of multiwalled carbon nanotubes (MWNT) on the course of free-radical grafting of trans-ethylene-1,2-dicarboxylic acid (TEDA) onto linear low-density polyethylene (LLDPE) and ethylene-propylene copolymer (cPP), containing ethylene units  $\approx 7$  wt%, using the reactive extrusion process. The extrusion reactor was the material cylinder of the twin-screw extruder TSSK-35/40 (screw diameter = 35 mm; L/D = 40; 10 independent heating zones).

It was found that small amounts of MWNT (0.01–0.3 wt%) influence noticeably the monomer grafting onto macromolecules of LLDPE and cPP, as well as the structure, functionalized products' mechanical properties, strength and high elasticity properties of their melts. The extent of MWNT influence depends on their concentration and PO-structure. It is shown that the monomer's grafting efficiency can be raised with MWNT  $\geq 0.1$  wt% inhibit the secondary process of macromolecular cross-linking; in the case of cPP which mostly undergoes degradation during functionalization, the secondary reactions accelerate catalytically.