

ФІЗІЧНАЯ ХІМІЯ

УДК 678.019.3

С. С. ПЕСЕЦКИЙ, А. И. КУЗАВКОВ, О. М. КАСПЕРОВИЧ, Ю. М. КРИВОГУЗ

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ
ПРИВИВКИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП
К МАКРОМОЛЕКУЛАМ ПОЛИОЛЕФИНОВ МЕТОДОМ
ИК СПЕКТРОСКОПИИ**

Олефиновые полимеры (полиэтилен, полипропилен, этилен-пропиленовые сополимеры и т. д.) широко используются при создании полимер-полимерных композиционных материалов (смесей полимеров) разнообразного функционального назначения. Возможности модификации смесей полимеров полиолефинами (ПО) значительно расширяются при прививке к макромолекулам веществ, содержащих функциональные группы (наиболее часто — кислородсодержащие, ангидридные и карбоксильные группы) [1, 2]. ПО с привитыми функциональными группами (функционализованные ПО) обладают улучшенной совместимостью с полярными гомо- и гетероцепными полимерами, что позволяет получать смесевые композиции с более широким диапазоном варьирования концентраций компонентов в них и показателей эксплуатационных характеристик материалов.

Реакции прививки с целью получения полиолефинов с улучшенной совместимостью с полярными полимерами осуществляют, как правило, в расплаве полимера в присутствии низкомолекулярных ненасыщенных органических соединений с функциональными группами и активатора (катализатора) процесса [2—4]. Одной из основных характеристик продукта реакции является эффективность прививки, характеризуемая отношением привитой части к общему количеству прививаемого вещества. Химическая прививка новых функциональных групп к макромолекулам ПО определяет изменение комплекса их физико-химических свойств, способность к межфазным взаимодействиям в смесевых материалах, адгезию к твердым поверхностям и т.д. Непривитые низкомолекулярные продукты, находясь в объеме ПО, могут оказывать существенное влияние на реологическое поведение материалов, их термостабильность, каталитически ускоряя термоокислительную деструкцию макромолекул, совместимость компонентов, препятствуя межфазному адгезионному взаимодействию.

Существует несколько методов экспериментального определения эффективности прививки низкомолекулярных веществ к макромолекулам. Наиболее часто используется метод прямого титрования, пригодный для анализа эффективности прививки карбоксильных, ангидридных и аминных групп [5, 6]. Однако в случае ПО его применение связано с рядом экспериментальных трудностей, обусловленных плохой растворимостью полимера, необходимостью работы с нагретыми и токсичными растворителями. Поэтому, особенно в случае проведения больших серий экспериментов, предпочтительнее использовать спектральные методы анализа, в частности ЯМР- и ИК спектроскопию [7—9]. Причем поскольку

большинство из прививаемых продуктов водорастворимо, наиболее целесообразно было бы проводить экстрагирование непривитой части из объема полимера в воде или водной среде с различным рН. Однако подробные методические указания по применению спектральных методов для определения эффективности прививки функциональных групп к макромолекулам ПО в литературе отсутствуют. В связи с этим нами проанализирована возможность применения метода ИК спектроскопии для определения эффективности прививки кислородсодержащих функциональных групп к макромолекулам ПО.

В качестве объекта исследований выбран полиэтилен высокого давления (ПЭВД) марки 10803-020 (ГОСТ 16337—77). К нему методом реакционной экстракции (в шнековом пластикаторе термопластавтомата ДБ 3328) прививали малеиновый ангидрид (МА) и метилтенбутиандиовую кислоту (МК) [10, 11]. Реакцию осуществляли в присутствии пероксида дикумила. Функционализированный ПЭВД использовали для получения прессованием пленочных образцов толщиной 35—40 мкм. Для определения эффективности прививки пленки помещали в термостатируемый сосуд с жидкостью (дистиллированной водой, этанолом или ацетоном) и производили экстрагирование в ней непривитой части МА или МК (растворители МК — вода и этанол, МА — вода и ацетон). Через определенное время выдержки в жидкой среде пленки извлекали и анализировали методом ИК спектроскопии (спектрофотометр UR-20). В качестве аналитической полосы была выбрана полоса поглощения карбонильных групп с максимумом при 1710—1720 см^{-1} . Для исключения влияния колебаний толщины пленок использовали значения оптической плотности полосы поглощения, приходящиеся на единицу толщины пленки (D_1).

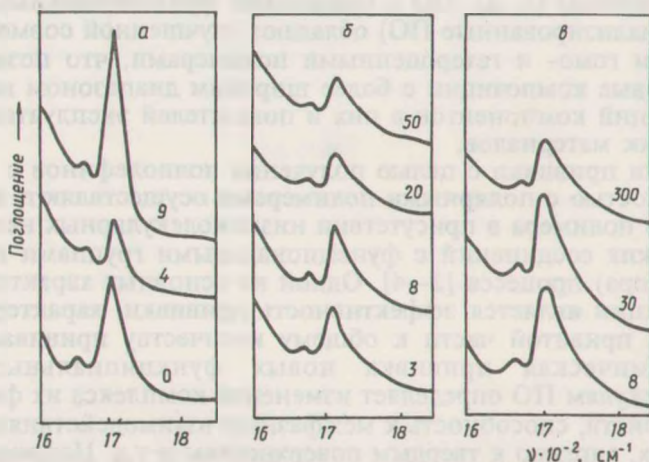


Рис. 1. ИК спектры пленок ПЭВД, модифицированных 1 мас. % МК: экстрагирование непривитой части кислоты в воде при 98°C (а) и этаноле при 60°C (б) и 23°C (в); цифры на спектрах — продолжительность экстрагирования, ч

Как видно из рис. 1, применять воду для удаления из объема ПЭВД непривитой части МК не представляется возможным. В процессе выдержки в воде интенсивность полосы поглощения карбонильных групп не только не снижается, а, наоборот, возрастает. Это происходит вследствие окисления макромолекул полиэтилена в воде и накопления дополнительного количества карбонильных групп [11—13]. Структура полосы карбонильного поглощения при этом не позволяет разделить поглощение привитых и образованных вследствие окисления карбонильных групп. При экстрагировании в этаноле значения D_1 снижаются до некоторой величины, а затем стабилизируются (рис. 1, б, в). Очевидно,

что длительность экстрагирования в этаноле для полного удаления непривитой кислоты должна зависеть от температуры.

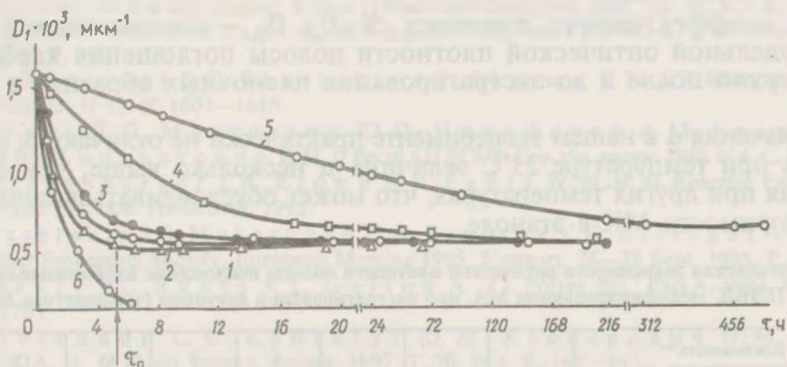


Рис. 2. Кинетические зависимости оптической плотности (D_1) полосы поглощения карбонильных групп в пленках ПЭВД, модифицированных 1 мас. % МК, при экстрагировании их кипящим этанолом (1) и этанолом, нагретым до температуры 70°C (2); 60 (3); 50 (4); 23 (5); 6 — пленки, содержащие 1 мас. % непривитой МК. Температура этанола 50°C

Данные по влиянию температуры на кинетику вымывания из объема полимера непривитой части МК представлены на рис. 2. На рисунке для кривой 1 (температура кипящего этанола) в качестве примера показано, как находится время окончания процесса экстрагирования (τ_0). Для этого проводятся касательные к нисходящему участку кинетической зависимости D_1 и ее стабильным значениям. Величина τ_0 определяется по точке пересечения биссектрисы угла, образованного касательными, с кинетической зависимостью D_1 (рис. 2, кривая 1). При увеличении температуры значения τ_0 (минимальное время, достаточное для полного

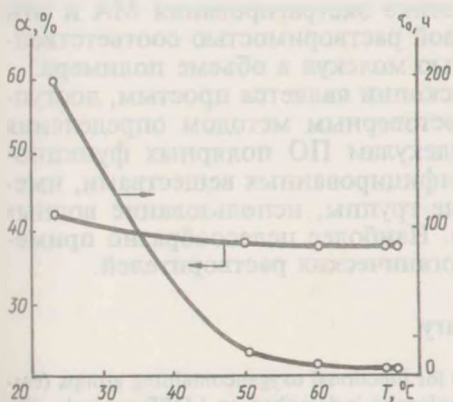


Рис. 3. Влияние температуры этанола на значения минимального времени (τ_0), необходимого для полного экстрагирования МК из пленочного образца, а также на эффективность прививки (α) МК

экстрагирования) снижаются (рис. 2, 3). Однако при температуре этанола 60—72°C (рис. 2, кривые 1—2, рис. 3) его значения отличаются незначительно, что позволяет рекомендовать данный диапазон температур для практической работы. Время, достаточное для экстрагирования из пленочных образцов толщиной до 40—60 мкм непривитой кислоты при этом составляет 6—10 ч. Предельные значения D_1 для всех исследованных температур практически одинаковы. Поэтому можно считать, что процесс экстрагирования во всех случаях идет до полного вымывания непривитой кислоты. Стабильные участки (параллельные оси абсцисс) на кинетических зависимостях D_1 характеризуют оставшуюся в объеме полимера привитую кислоту. В таком случае эффективность прививки в процентах от общего количества введенной кислоты легко определяется из выражения:

$$\alpha = \frac{D_{1\tau}}{D_{10}} \cdot 100\%,$$

где α — эффективность прививки, %; $D_{1\tau}$, D_{10} — соответственно значения удельной оптической плотности полосы поглощения карбонильных групп после и до экстрагирования пленочных образцов в этаноле.

Значения α в нашем эксперименте практически не отличаются (рис. 3). Лишь при температуре 23°C величина α несколько выше, чем определенная при других температурах, что может обуславливаться снижением растворимости МК в этаноле.

Кинетическая зависимость оптической плотности полосы поглощения карбонильных групп в ПЭВД, модифицированном МА, при экстрагировании ацетоном (температура 50°C)

Длительность ** экстрагирования, ч	0	1	3	5	7	10	12	24
$D_1 \cdot 10^3$, мкм ⁻¹	1,75 1,72*	1,72 1,48*	1,54 1,23*	0,78 0,72*	0,75 0*	0,75	0,75	0,75

* Данные для непривитого МА.

** Концентрация МА в исходных пленках ПЭВД составляет 1 мас. %; $\tau_0=6$ ч, $\alpha=42,8\%$.

Сопоставление данных по экстрагированию МК этанолом и МА ацетоном (рис. 2, кривая 3, таблица) свидетельствует о том, что в целом процессы протекают идентично, за исключением того, что в случае МА стабилизация значений D_1 происходит несколько раньше. Следовательно, продолжительность отмывки для определения эффективности прививки при этом может быть сокращена до 5—6 ч.

Очевидно, что экстрагирование низкомолекулярных веществ жидкостью (растворителем) из объема полимера осуществляется диффузионным путем. Поэтому различие в кинетике экстрагирования МА и МК может обуславливаться их неодинаковой растворимостью соответственно в ацетоне и этаноле и подвижностью молекул в объеме полимера.

Таким образом, метод ИК спектроскопии является простым, доступным, хорошо воспроизводимым и достоверным методом определения эффективности прививки к макромолекулам ПО полярных функциональных групп. При анализе ПО, модифицированных веществами, имеющими в своем составе карбонильные группы, использование водных растворителей необходимо исключить. Наиболее целесообразно применение спиртов, кетонов или других органических растворителей.

Summary

A method of grafting efficiency determination for functional oxygencontaining groups (carboxylic, anhydrates) grafted to polyolefine macromolecules is described on LDPE example. The method is based on liquid extraction of a nongrafted portion from film samples followed by a comparison of spectral characteristics of the samples before and after extraction. It has been shown that extraction should not be carried out in an aqueous medium due to oxidation of macromolecules in water resulting in carbonyl group accumulation in a bulk of the polymer.

Литература

1. Liu N. C., Baker W. E., Russell K. E. // J. Appl. Polym. Sci. 1990. Vol. 41, N 9—10. P. 2285—2300.
2. Eberhard B., Milan Z., Rado R. // Chem. Zisty. 1991. Vol. 85, N 1. P. 30—43.
3. Gallais P. A., Kazmierzax R. T. // ANTEC 90: Plast Create World Differ Soc. Plast Eng.: 47th Ann. Techn. Conf. and Exhib., N.-Y., 1989: Conf. Proc. Brookfield (Conn), 1989. P. 1368—1370.

4. Gaylord X. G., Menta R. // J. Polym. Sci. A. 1988. Vol. 26, N 4. P. 1189—1198.
5. Gaylord X. G., Menta R., Kumar V., Taz M. // J. App. Polym. Sci. 1989. Vol. 38, N 2. P. 359—371.
6. Broner M., Iahminen K. u. a. // Plaste und Kautschuk. 1988. Vol. 35, N 2. S. 42—47.
7. Aglieto M., Bertani R., Ruggeri G., Serge A. L. // J. Macromol. 1990. Vol. 23. P. 1601—1610.
8. Guhaniyogi S. C., Shashikant V., Sharma Y. N. // J. Macromol. Sci. A. 1985. Vol. 22, N 11. P. 1601—1610.
9. Круль Л. П., Матусевич Ю. И., Никифоров А. М., Бражникова Л. Ю., Кондратович Е. И. // Весті АН БССР. Сер. хім. навук. 1989. N 4. С. 71—75.
10. Biesenberger I. A., Brown S. B., Pawis W. M. et. al. Reactive Extrusion Principles and Practice. Hardcover. 1992.
11. Pesetskii S. S., Makarenko O. A., Fedorov V. D., Krivoguz Yu. M. // The Polymer Processing Society. European Meeting 1995. Stuttgart, 26—28 Sept. 1995. P. 3—20.
12. Henry J. L., Ruaya A. L., Garton A. // J. Polym. Sci.: Part A. 1992. Vol. 30. P. 1693—1703.
13. Песецкий С. С., Кривогуз Ю. М., Касперович О. М., Кузавков А. И. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70, N 1. С. 142—147.

*Институт механики металлополимерных систем
им. В. А. Белого НАН Беларуси,
Белорусский государственный
технологический университет*

*Поступила в редакцию
11.11.96*

