

УДК 678.62.20.

СЛЕПЦОВ О.О., САВЧЕНКО Б.М.

Київський національний університет технологій та дизайну

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЇ ПОЛІОЛЕФІНІВ МЕТОДОМ РЕАКЦІЙНОЇ ЕКСТРУЗІЇ

Мета. Отримання привитих поліолефінів методом реакційної екструзії з високим ступенем прививки малеїнового ангідриду.

Методика. Отримання функціоналізованого поліетилену та поліпропілену методом реакційної екструзії здійснюється за технологією попереднього змішування. Попередньо в високошвидкісний міксер завантажуються порошковий полімер, ініціатор – дикумілпероксид, розчинений у носії – вазеліновому маслі та мономер – малеїновий ангідрид. Компоненти змішувались у міксері на протязі 3 хв при 1000 об/хв. і отримана суміш екструдувалась на екструдері. Для евакуації залишків мономеру, отримані гранули привитого поліолефіну піддавали вакуумуванню при температурі 100 °С на протязі 4 год.

Результати. Висока ефективність процесу отримання функціоналізованих поліолефінів методом реакційної екструзії досягається при проведенні процесу в присутності носія – ВМ – 1,2%, вмісті ініціатора – ДКП – 0,45%мас. та вмісті мономеру – МА – 6,0%мас. Саме при таких значеннях технологічних параметрів вдається отримати функціоналізовані поліолефіни з максимальним ступенем прививки МА – 2,8 %.

Наукова новизна. Встановлено механізм взаємодії основних технологічних параметрів процесу функціоналізації поліолефінів на ступінь прививки малеїнового ангідриду.

Практична значимість. Отримані раціональні параметри процесу функціоналізації поліолефінів, що дозволяють розробити промислову технологічну схему отримання привитих поліолефінів.

Ключові слова: функціоналізація, поліолефіни, малеїновий ангідрид, реакційна екструзія, ступінь прививки.

Вступ. Одним з найпоширеніших способів модифікації властивостей та розширення області застосування поліолефінів є функціоналізація їх шляхом введення в їхню структуру полярних функціональних груп [1]. В даному напрямку проводяться численні дослідження з метою пошуку раціональних параметрів здійснення функціоналізації різних поліолефінів та їх сумішей [2]. Існують різні способи функціоналізації в залежності від виду обладнання, вихідного полімеру та добавок [3]. Кожен процес має свої особливості та на напрями використання. Так, наприклад, співполімер поліетилену та малеїнового ангідриду ефективно використовується як компатибілізатор для високо наповнених полімерних композитів, що значно покращує фізико-механічні характеристики останніх [4]. Функціоналізований поліпропілен застосовується як адгезивна добавка при виготовленні багат шарових плівкових та листових матеріалів з поліпропілену та поліаміду [5]. Ефективність процесу отримання привитих поліолефінів залежить від правильного підбору технологічних параметрів процесу їх отримання [6], тому дослідження спрямовані на визначення раціональних технологічних режимів здійснення процесу функціоналізації є доцільними та актуальними.

Постановка завдання. Отримання привитих поліолефінів методом реакційної екструзії з високим ступенем прививки малеїнового ангідриду залежить від ряду технологічних параметрів, зокрема, вмісту мономеру, виду та вмісту ініціатора та присутності носія. Тому проведення досліджень та встановлення раціональних значень цих

параметрів є важливими для забезпечення високої ефективності здійснення процесу функціоналізації поліолефінів.

Результати дослідження. Функціоналізація поліолефінів в розплаві здійснюється в екструдері – одно- або двочервячному. Для даної мети екструдер є ідеальним ректором, в якому можна чітко контролювати вихідні параметри процесу, такі як: температура, тиск, швидкість дозування, ступінь змішування та час перебування матеріалу в реакційній зоні.

Для досліджень було використано: поліетилен марок LDPE SABIC HP4023W (ПТР=4 г/10хв) та LLDPE EL-LENE M3804RWP (ПТР=4 г/10хв), поліпропілен PP BASF Novolen® 1040 K (ПТР=4,7 г/10хв), ініціатори - ДКП марки LUPEROX DCP та LUPEROX F40 на основі 1,3-1,4-біс(тетра-бутилпіроксоізопропіл)бензену.

Дикумілпероксид (ДКП) розчиняється у вазеліновому маслі в пропорції 1/1 відповідно, при температурі 80 °С. Перед завантаження в екструдер компоненти попередньо змішуються у високошвидкісному міксері. З початку в міксер завантажується полімер у вигляді порошку та розігрівається за рахунок дисипативного розігріву при обертах міксеру 1500 об/хв. Після досягнення температури 80 °С, до полімеру додається розчин ДКП у вазеліні. Далі при обертах міксера 500 об/хв. отримана суміш охолоджується до 40 °С і додається малеїновий ангідрид та змішується на протязі 2 хв при 1000 об/хв. Готова суміш завантажується в бункер екструдеру (D=25мм, L/D=16), де на протязі 3 хв проходить реакція привитої співполімеризації. До першої зони екструдеру подається азот, щоб уникнути попередньої деградації поліетилену та окислення малеїнового ангідриду. Отримані гранули привитого співполімеру на основі поліолефінів висушуються при 100°C на протязі 4 год у вакуумі для евакуації залишків непрореагованого малеїнового ангідриду. Кількість привитого малеїнового ангідриду визначається за допомогою методу титрування. Розчинення вільно-радикального ініціалу в вазеліновому маслі сприяє підвищенню ступеню прививки МА до полімеру. Розчинення ініціатору у вазеліновому маслі дозволяє ввести його в поліетилен в більшій кількості та забезпечити високу однорідність розподілу в полімері. Вазелінове масло одночасно відіграє роль пластифікатору для поліетилену і знижує температуру його переробки, що попереджає реакції зшивання поліетилену під дією ініціатору. Змішування полімеру, насиченого розчином ініціатору, з малеїновим ангідридом дозволяє суттєво збільшити кількість прививки останнього через запобігання його випаровуванню.

Розчинення вільно-радикального ініціатору у вазеліновому маслі при кімнатній температурі проходить дуже повільно та у незначній кількості, що не дозволяє ввести достатню кількість ініціатору для забезпечення проходження реакції привитої співполімеризації. Змішування розчину ініціатору у вазеліновому маслі з холодним поліетиленом приводить до кристалізації ініціатору та випадання його в осад, тобто зниження інтенсивності процесу привитої співполімеризації. Змішування малеїнового ангідриду з гарячою сумішшю поліетилену з ініціатором приводить до закипання ангідриду і його випаровування, що зменшує можливість його повноцінної прививки під час реакції привитої співполімеризації. Проведення реакції привитої співполімеризації в екструдері без азоту зумовлює деструкцію поліетилену та погіршує якість готового продукту.

Результати проведення процесу функціоналізації поліолефінів при зміні вмісту ініціатору – ДКП від 0,1 до 0,4% мас та мономеру – МА від 0,8 до 6,0 %мас представлені в табл.1.

Результати процесу функціоналізації поліолефінів методом реакційної екструзії

Показник	Приклади							
	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8
Полімер (LDPE, LLDPE, PP) %	93,9	93,8	93,6	93,4	97,6	95,6	93,6	91,6
Ініціатор (LUPEROX DCP), %	0,1	0,2	0,4	0,6	0,4	0,4	0,4	0,4
Мономер (МА), %	6,0	6,0	6,0	6,0	2,0	4,0	6,0	8,0
Залишок МА після екструзії	5,1	5,1	5,1	5,1	1,7	3,7	5,1	6,9
Ступінь прививки МА до LDPE,%	0,8	1,3	1,9	1,7	0,7	1,3	2	2
Ступінь прививки МА до LLDPE,%	0,9	1,5	2,1	1,8	0,7	1,5	2,1	2,1
Ступінь прививки МА до PP,%	0,2	1	1,7	1,8	0,3	1,7	1,8	1,8

Введення ДКП в поліолефіни сприяє утворенню вільних радикалів для приєднання функціональних груп. Збільшенні концентрації ДКП від 0 до 0,45% мас. призводить до збільшення ступеню прививки функціональних груп до поліолефінів. При введенні ДКП вище 0,45% ступінь прививки МА до полімеру зменшується, це обумовлено утворенням поперечних зв'язок у LDPE та LLDPE і зменшенню молекулярної маси у PP. При збільшенні концентрації МА від 0 до 6% мас. ступінь прививки МА зростає, введення МА більше, ніж 6% не призводить до зростання ступеню прививки (рис. 1а, 1б).

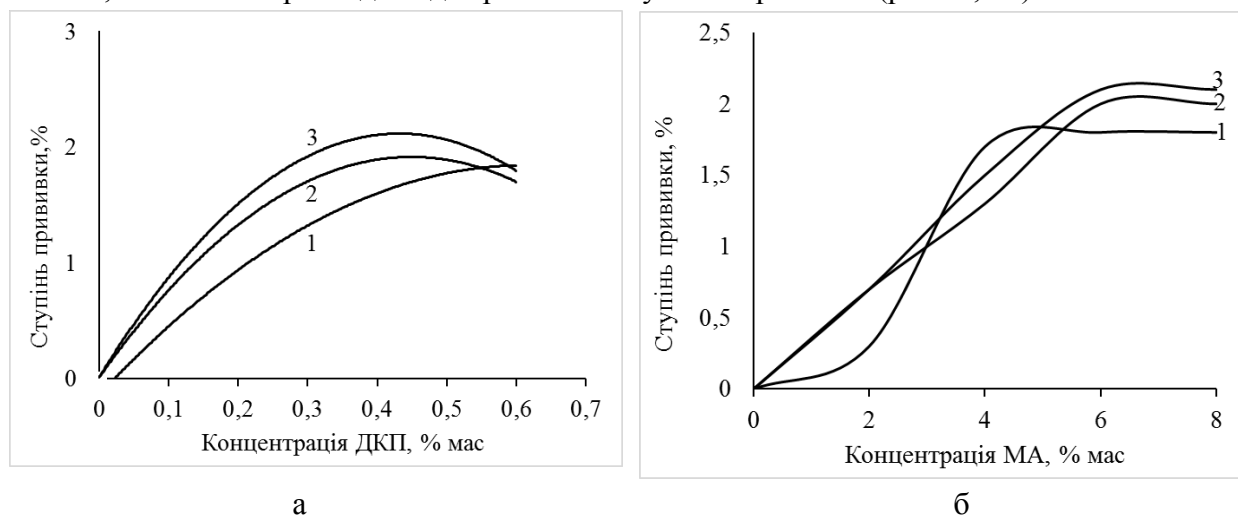


Рис.1. Залежність ступеню прививки МА від концентрації ДКП (а) та МА (б) для: 1— PP, 2— LDPE, 3— LLDPE

При додаванні ДКП проходить побічна реакція — зшивання поліетилену, що призводить до утворення гельфракцій в основному продукті, а також перешкоджає досягненню високого ступеню прививки МА до основного продукту. В роботі було досліджено вплив концентрації ДКП на утворення гелю фракцій в готовому продукті при концентрації МА — 6%, та вплив концентрації МА на кількість утворених гелю фракцій при концентрації ДКП — 0,4% мас (рис. 2а, 2б).

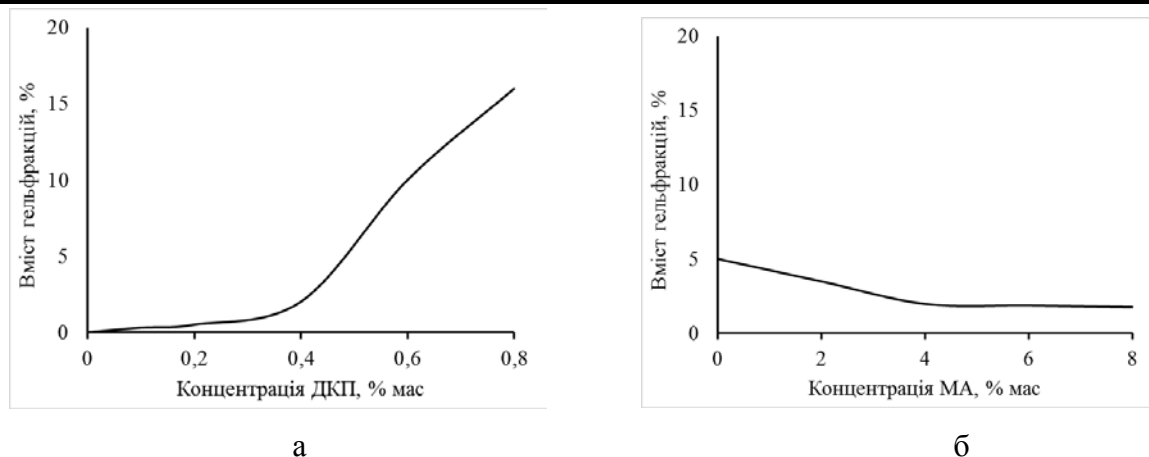


Рис. 2. Залежність вмісту гельфракцій в LLDPE від концентрації ДКП (а) та МА (б)

При однаковій кількості МА - 6% з ростом концентрації ДКП від 0 - 0,5% кількість гель фракцій зростає, але не так стрімко, як при концентрації ініціатору більше за 0,6%. Так поведінка свідчить про те, що всі утворені вільні радикали приєднали максимальну кількість мономеру і між ними утворюється зшита структура.

При однаковій кількості ДКП за збільшенням концентрації МА від 0-4% кількість гель фракцій значно зменшується, що свідчить про приєднання мономерів до утворених вільних радикалів, але збільшення концентрації мономеру від 4%, не впливає на кількість утворених гельфракцій, що свідчить про завершення реакції функціоналізації при сталій концентрації ДКП —0,4%.

Було досліджено вплив ініціатору на ступінь прививки МА до полімеру. Для порівняння було використано два ініціатори: LUPEROX DCP, який складається зі 100% дикумилпероксиду та LUPEROX F40 в якому основна діюча речовина —1,3-1,4-біс(тетрабутилпіроксоізопропіл) бензен.

Основна перевага LUPEROX F40 над LUPEROX DCP в тому, що при його використанні запах значно менший ніж у ДКП. Така особливість LUPEROX F40, спрощує технологічність переробки та частково вирішує екологічне питання процесу, але ефективність його менше (рис. 3а, 3б).

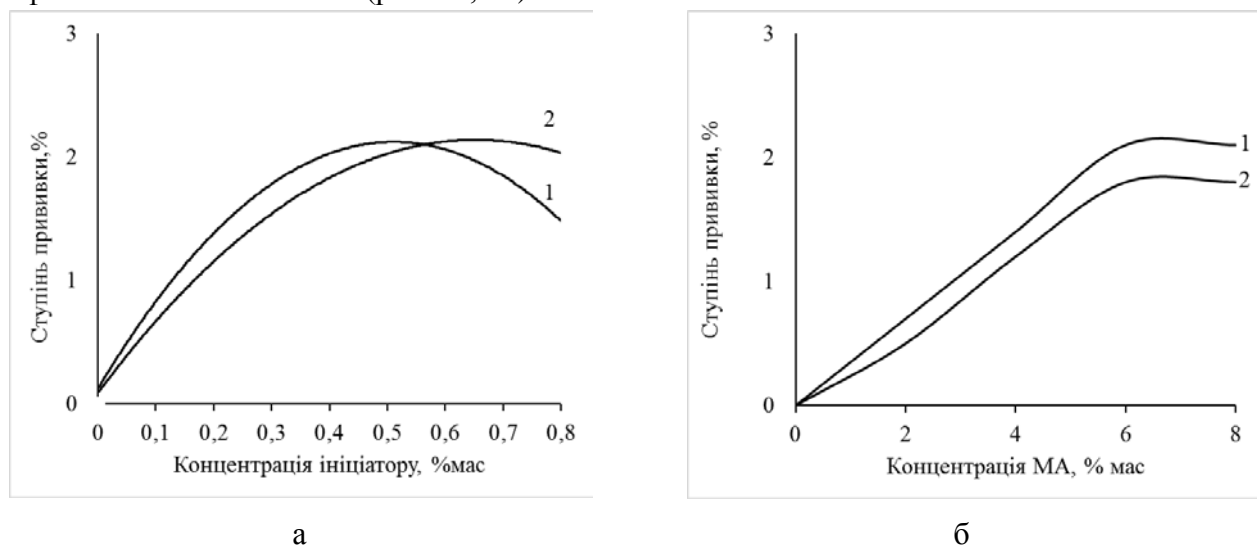


Рис. 3. Залежність ступеню прививки МА до LLDPE від концентрації ініціатору (а) та концентрації МА (б) для: 1— LUPEROX DCP, 2— LUPEROX F40

Було досліджено вплив вмісту носія – вазелінового масла (ВМ) на ступінь прививки МА до поліолефінів. В усіх випадках використовували 0,4% мас. ДКП, 6,0% мас. МА, для трьох полімерів - LLDPE, LDPE, PP (рис.4, 5).

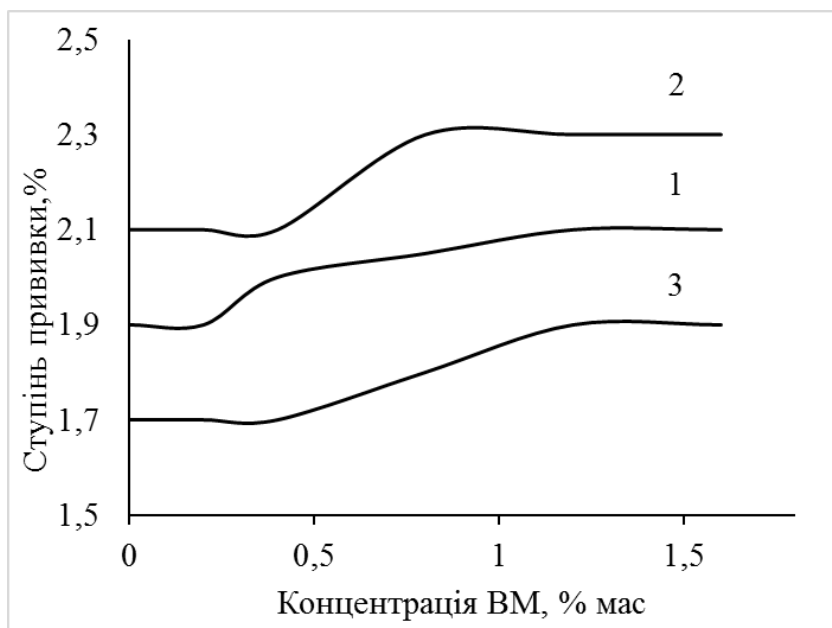


Рис. 4. Залежність ступеню прививки МА від концентрації ВМ для: 1— PP, 2— LDPE, 3— LLDPE

При додаванні менше 0,4% мас. ВМ ступінь прививки МА не змінюється, а при збільшенні до 1,2 % мас. - ступінь прививки МА досягає максимального значення. Подальше збільшення концентрації носія не приводить до зростання ступеня прививки МА в полімері.

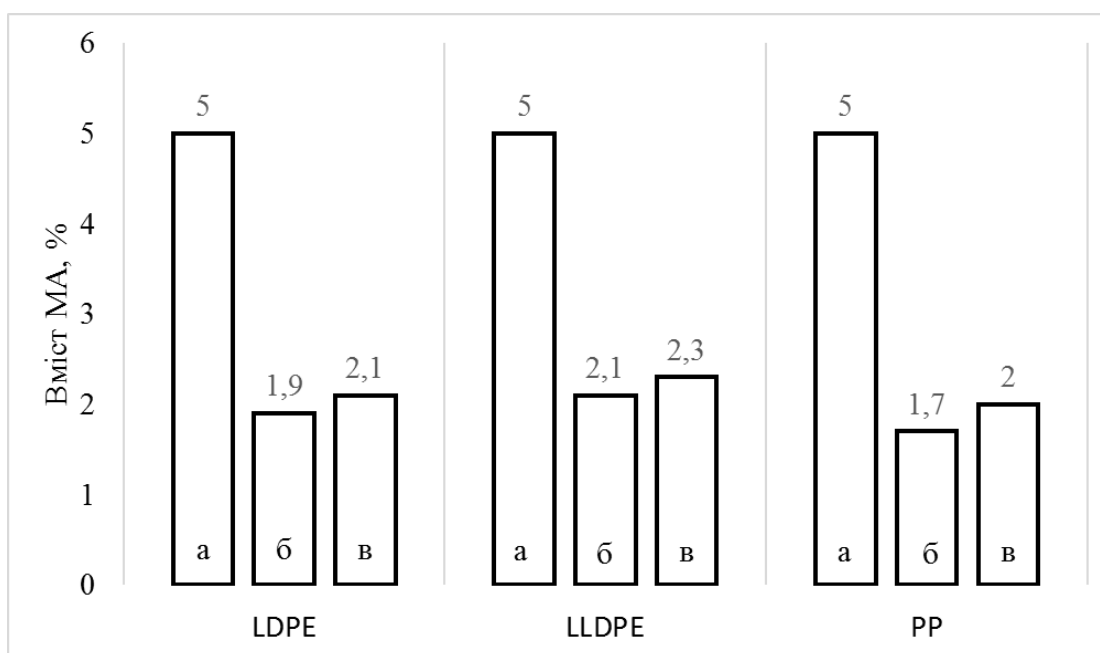


Рис. 5. Зміна ступеню прививки МА до поліолефінів: а — кількість введеного МА; б — кількість привитого МА без додавання носія; в — кількість привитого МА з додаванням носія

Застосування носія для функціоналізації поліолефінів методом реакційної екструзії дозволяє підвищити степінь прививки МА до полімеру, порівняно з випадком його відсутності.

Використання методу реакційної екструзії дозволяє отримувати привиті співполімери поліолефінів у вигляді гранул, що спрощує подальше їх використання. Цим способом функціоналізація займає значно менше часу, проводиться без використання розчинників, що підвищує економічну ефективність та екологічність функціоналізованих поліолефінів.

Висновки. Висока ефективність процесу отримання функціоналізованих поліолефінів методом реакційної екструзії досягається при проведенні процесу в присутності носія - ВМ, вмісті ініціатору – ДКП – 1,2%мас. та вмісті мономеру – МА – 6,0%мас. саме при таких значеннях технологічних параметрів вдається отримати функціоналізовані поліолефіни з максимальним ступенем прививки МА. З іншої сторони, на ступінь прививки МА до полімеру також впливає вид екструзійного обладнання та його технічні характеристики, що доцільно дослідити в майбутньому.

Список використаної літератури

1. K. Ishizu, C. Takashimizu, T. Shibuya, S. Uchida. Synthesis and solution properties of alternating maleimide/styrene hyperbranched copolymers via controlled radical mechanism. // Polym. Int. – 2003. - № 52. - P.1010-1015.
2. A. Bhattacharya, B. N. Misra. Grafting: a versatile means to modify polymers: techniques, factors and applications. // Prog. Polym. Sci. – 2004/ - №29. – P.767-814.
3. Y. Guldoğan, S. Eğri, Z. M. O. Rzaev, E. Piskin, Comparison of maleic anhydride grafting onto powder and granular polypropylene in the melt by reactive extrusion. // J. Appl. Polym. Sci. -2004. - № 92. – P. 3675-3684.
4. D. F. da Silva, E. M. Araujo, T. J. Alves de Melo. Development of Polyamide 6/Compound by Recycled Rubber Blends Using Graphitized Polyethylene or Polypropylene with Maleic Anhydride as Compatibilizer Agent. // J. Aerosp. Technol. Manag., Sao Jose dos Campos. - 2013. - Vol.5. - No 2. - P.231-240.
5. Yu W., Zhou W. and Zhou C. Linear viscoelasticity of polymer blends with co-continuous morphology. // Polymer. - 2010. - Vol. 51. - P. 2091-2098.
6. Ramya P., Ranganathaiah C., Williams J. F. Experimental determination of interface widths in binary polymer blends from free volume measurements. // Polymer. – 2012. - Vol. 53. - P. 4539-4546.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ПОЛИОЛЕФИНОВ МЕТОДОМ РЕАКЦИОННОЙ ЭКСТРУЗИИ

СЛЕПЦОВ А.О., САВЧЕНКО Б.М.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Получение привитых полиолефинов методом реакционной экструзии с высокой степенью прививки малеинового ангидрида.

Методика. Получение функционализированных полиэтилена и полипропилена методом реакционной экструзии осуществляется по технологии предварительного смешивания. Предварительно в высокоскоростной миксер загружается порошковый полимер, инициатор - дикумилпероксид, растворенный в носителе - вазелиновом масле и

мономер - малеиновий ангидрид. Компоненти смешивались в миксере в течение 3 мин при 1000 об/мин. и полученная смесь экструдировалась на экструдере. Для эвакуации остатков мономера, полученные гранулы привитого полиолефина подвергали вакуумированию при температуре 100°C в течение 4 ч.

Результаты. Высокая эффективность процесса получения функционализированных полиолефинов методом реакционной экструзии достигается при проведении процесса в присутствии носителя - ВМ – 1,2%, содержании инициатора - ДКП – 0,45% масс. и содержании мономера - МА - 6,0% масс. Именно при таких значениях технологических параметров удается получить функционализированные полиолефины с максимальной степенью прививки МА – 2,8%.

Научная новизна. Установлено механизм взаимного влияния основных технологических параметров процесса функционализации полиолефинов на степень прививки малеинового ангидрида.

Практическая значимость. Полученные рациональные параметры процесса функционализации полиолефинов, позволяющие разработать промышленную технологическую схему получения привитых полиолефинов.

Ключевые слова: *функционализация, полиолефины, малеиновий ангидрид, реакционная экструзия, степень прививки.*

RESEARCH OF PROCESS POLYOLEFIN FUNCTIONALIZATION BY REACTIVE EXTRUSION

SLIEPTSOV O.O., SAVCHENKO B.M.

Kyiv National University of Technology and Design

Purpose. Getting cultivate polyolefins by reaction extrusion with high vaccinations maleic anhydride.

Methodology. Getting functionalized polyethylene and polypropylene by reactive extrusion is performed under pre-mixing. Previously a high-speed mixer powder loaded polymer initiator - dykumylperoksyd dissolved in media - liquid paraffin and monomer - maleic anhydride. Components mixed in a mixer for 3 minutes at 1000 rev / min. and the resulting mixture ekstrudovalas to the extruder. To evacuate residual monomer derived polyethylene granules cultivate subjected to evacuation at 100 °C for 4 hours.

Findings. The high efficiency of obtaining functionalized polyolefins by reaction extrusion is achieved during the process in the presence of media - VM, initiator content - SCE - 1.2 % by weight. and monomer content - MA - 6.0 % by weight. It is at these values of process parameters can be obtained functionalized polyolefins with the highest level of grafting degree MA

Originality. The mechanism mutual influence main technological parameters of the functionalization of polyolefins to maleic anhydride grafting degree was established

Practical value. The rational process paratmetry functionalization of polyolefins, allowing to develop industrial technologic of produce polyolefins was obtained.

Keywords: *functionalization, polyolefins, maleic anhydride, reactive extrusion, the degree of grafted.*