

## СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

© В. О. Кудышкин, Н. И. Бозоров, Н. Ш. Ашуров, С. Ш. Рашидова

Институт химии и физики полимеров АН Республики Узбекистан,  
100128, Узбекистан, г. Ташкент, ул. А. Кодири, д. 76  
E-mail: persival2015@yandex.ru; polymer@academy.uz

Поступила в Редакцию 3 марта 2020 г.

После доработки 20 мая 2020 г.

Принята к публикации 29 мая 2020 г.

*Осуществлен синтез привитых сополимеров акриловой кислоты на низкомолекулярный полиэтилен в присутствии пероксида бензоила в растворе о-ксилола. Методами функционального анализа карбоксильных групп и ИК-Фурье-спектроскопии доказан факт образования сополимеров. Показаны закономерности синтеза, позволившие получить привитые сополимеры в широком диапазоне составов. Рентгеноструктурным анализом установлено, что наличие звеньев акриловой кислоты в сополимере приводит к снижению степени кристалличности сополимеров по сравнению с исходным низкомолекулярным полиэтиленом.*

Ключевые слова: привитая сополимеризация; низкомолекулярный полиэтилен; акриловая кислота; состав; структура

DOI: 10.31857/S0044461820100035

Полиэтилен является одним из наиболее распространенных в мире полимеров, применяемых для создания конструкционных материалов. На его основе получают также композиционные материалы в виде полимерных смесей с широким диапазоном эксплуатационных свойств. Однако создание композиций, как правило, затруднено ввиду несовместимости полиэтилена с полимерами, содержащими полярные группы. Для улучшения совместимости полиэтилен подвергают модификации, вводя в него функциональные группы, способные к взаимодействию с другим компонентом композиции. Для этих целей синтезируют сополимеры полиэтилена с акриловой кислотой, имеющие блочную структуру [1–4]. Модификаторы такого типа, располагаясь на границе раздела фаз, способны предотвратить коалесценцию частиц и способствуют стабилизации заданной морфологии смеси. В частности, полиэтилен, модифицированный полярным мономером, нашел широкое применение в качестве реакционноспособного компатибилизатора в смесях, в которых вторым компонентом смеси является реакционноспособный полимер.

Представляет интерес получение привитых сополимеров акриловой кислоты на низкомолекулярный полиэтилен. Последний применяется в композиционных материалах на основе полиолефинов в качестве лубриканта для увеличения показателя текучести расплава и улучшения распределения частиц наполнителя в матрице полимера. В частности, низкомолекулярный полиэтилен присутствует в саженаполненных композициях на основе полиолефинов [5], способствуя созданию равномерного распределения частиц сажи в матрице полиэтилена. Модификация низкомолекулярного полиэтилена акриловой кислотой позволила бы обеспечить лучшее его взаимодействие с компонентами композиции в случае совместимости с ними звеньев акриловой кислоты.

Цель работы — синтез привитого сополимера акриловой кислоты на низкомолекулярный полиэтилен, являющийся побочным продуктом при промышленном синтезе полиэтилена низкого давления на катализаторах Циглера–Натта, и исследование структурных особенностей сополимеров.

### Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись: низкомолекулярный полиэтилен высшего сорта, выпускаемый Устюртским газохимическим комплексом (Узбекистан) в качестве побочного продукта при получении полиэтилена высокой плотности по технологии LOTTE Chemical Corporation (Корея). Характеристики низкомолекулярного полиэтилена: температура начала плавления 110°C, белизна 90%, зольность 0.028%. Ледяную акриловую кислоту производства HIMEDIA Laboratories (Индия) очищали перегонкой,  $T_{\text{кип}} = 141.6^\circ\text{C}$  при 760 мм рт. ст., показатель преломления  $n_D^{20} 1.4224$ . Инициатор — пероксид бензоила, предварительно очищенный перекристаллизацией. Растворитель — *o*-ксилол китайского производства с массовой долей основного вещества 99.0%.

Синтез привитых сополимеров на основе низкомолекулярного полиэтилена и акриловой кислоты осуществляли по радикальному механизму при различных соотношениях компонентов реакционной смеси (табл. 1) при температуре 95°C в атмосфере азота. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, загружали расчетное количество низкомолекулярного полиэтилена. Добавляли растворитель и колбу помещали в термостат. При перемешивании температуру доводили до  $95 \pm 0.5^\circ\text{C}$ . При этой температуре наблюдалось растворение низкомолекулярного полиэтилена. Далее в колбу добавляли расчетное количество акриловой кислоты и инициатор пероксид бензоила. Синтез осуществляли в атмосфере азота. Время процесса не более 2 ч. Через некоторое время наблюдалось помутнение раствора. После завершения полимеризации реакционную массу осаждали в ацетон с целью удаления непрореагировавшей акриловой кислоты и растворителя. После этого продукт реакции, представляющий собой смесь гомополимера акриловой кислоты и привитого сополимера, отфильтровывали в вакууме. Осадок 2–3 раза промывали ацетоном для полного удаления ксилола и мономера и сушили в вакууме до постоянной массы ( $m$ ). Полученный продукт неоднократно промывали дистиллированной водой с целью удаления полиакриловой кислоты от сополимера. Затем также отфильтровывали в вакууме и высушивали до постоянной массы ( $m_2$ ). Массу растворимой в воде фракции  $m_3 = m - m_2$  принимали за массу гомополимера акриловой кислоты.

Для определения состава привитых сополимеров анализировали содержание карбоксильных групп титрованием спиртовым раствором едкого калия в присутствии индикатора фенолфталеина.

Эффективность прививки (ЭП) акриловой кислоты на низкомолекулярный полиэтилен была рассчитана по формуле

$$\text{ЭП} = \frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_1 + m_3} \cdot 100\%,$$

где  $m_1$  — масса низкомолекулярного полиэтилена, использованного для синтеза;  $m_2$  — масса привитого сополимера;  $m_3$  — масса гомополимера акриловой кислоты.

ИК-спектроскопические исследования синтезированных привитых сополимеров осуществляли с использованием ИК-Фурье-спектрометра IRTracer-100 (Shimadzu Corp.) в комплекте с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения MIRacle-10 с призмой diamond/ZnSe, спектральный диапазон по шкале волновых чисел —  $4000 \pm 400 \text{ см}^{-1}$ , разрешение —  $4 \text{ см}^{-1}$ , чувствительность — соотношение сигнал/шум — 60 000:1, скорость сканирования — 20 спектров в секунду.

Рентгенографические исследования образцов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М с монохроматизированным  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучением при 22 кВ и силе тока 10 мА. Образцы исследовали в виде таблеток. Съемку проводили в интервале  $2\theta = 2\text{--}52^\circ$ .

Расчет степени кристалличности (СК) проводили по оценке интенсивности максимального пика и по формуле [6]

$$\text{СК} = \frac{I_k}{I_k + KI_a} \cdot 100\%,$$

где  $I_k$  и  $I_a$  — интенсивности кристаллического рефлекса и аморфного рассеяния соответственно,  $K$  — поправочный коэффициент.

Размер кристаллитов определяли по формуле Шеррера [7]

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta},$$

где  $L$  — эффективный размер кристаллита (Å);  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$  — длина волны;  $2\theta$  — брэгговский угол (град);  $k$  — коэффициент, зависящий от формы кристаллита,  $k = 0.9$ ;  $\beta$  — ширина полувысоты пика (град).

### Обсуждение результатов

Синтезированные сополимеры представляли собой белые порошкообразные вещества, нера-

створимые в воде и органических растворителях. Исследована зависимость состава сополимера и эффективности прививки от соотношения низкомолекулярного полиэтилена и акриловой кислоты в реакционной смеси. Исследования проводили при 95°C, поскольку при этой температуре наблюдалось полное растворение низкомолекулярного полиэтилена в *o*-ксилоле. Время синтеза 2 ч обусловлено скоростью распада пероксида бензоила при данной температуре. Масса привитого сополимера ( $m_2$ ) во всех опытах превышает массу низкомолекулярного полиэтилена, использованного для синтеза ( $m_1$ ) (табл. 1). В процессе переосаждения и отделения гомополимера от сополимера неизбежны потери продукта реакции. Поэтому данные по привесу могут только на качественном уровне подтвердить факт образования сополимера. Также о факте образования сополимера свидетельствует его кислотное число, которое возрастает с увеличением доли акриловой кислоты в реакционной смеси.

Варьируя соотношение низкомолекулярного полиэтилена и акриловой кислоты в реакционной смеси,

можно синтезировать сополимеры с заданным составом. Увеличение концентрации акриловой кислоты в реакционной смеси приводит к закономерному росту содержания ее звеньев в сополимере. Эффективность прививки возрастает с увеличением мольной доли акриловой кислоты в реакционной смеси, но не превышает 60%, что свидетельствует о существенной роли реакции гомополимеризации акриловой кислоты. При этом наблюдается закономерность увеличения эффективности прививки при проведении синтеза в присутствии низкой концентрации инициатора.

Факт образования привитых сополимеров подтвержден также методом ИК-Фурье-спектроскопии (рис. 1).

В спектре низкомолекулярного полиэтилена наблюдаются полосы поглощения при 700 и 1470  $\text{см}^{-1}$ , характеризующие маятниковые и деформационные колебания  $-\text{CH}_2$ -групп. В области 2920 и 2850  $\text{см}^{-1}$  наблюдается дублет сильных полос поглощения, характеризующих симметричные и асимметричные валентные колебания  $-\text{CH}_2$ -групп. При 1377  $\text{см}^{-1}$  проявляется слабая полоса поглощения  $\text{CH}_3$ -групп.

Таблица 1

Состав сополимеров, синтезированных при различных соотношениях низкомолекулярного полиэтилена и акриловой кислоты  
Растворитель — *o*-ксилол,  $T = 95^\circ\text{C}$

Концентрация компонентов, мол%		Масса привитого сополимера $m_2$ , г	Масса низкомолекулярного полиэтилена $m_1$ , г	Масса полимера акриловой кислоты $m_3$ , г	Кислотное число, мг КОН/г	Состав сополимера, мол%		Эффективность прививки ЭП, %
низкомолекулярный полиэтилен	акриловая кислота					низкомолекулярный полиэтилен	акриловая кислота	
Инициатор — пероксид бензоила $5 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$								
95	5.0	4.00	3.99	0.13	70.6	96.3	3.7	7.2
90	10	3.82	3.78	0.38	109.8	94.0	6.0	9.5
85	15	3.67	3.57	0.49	131.6	92.7	7.3	17.0
80	20	3.56	3.36	0.53	140.9	92.1	7.9	27.4
75	25	3.47	3.15	0.58	148.7	91.6	8.4	35.6
60	40	3.01	2.52	0.73	238.2	85.4	14.6	40.2
50	50	2.41	1.73	0.90	336.9	77.1	22.9	43.0
40	60	2.40	1.68	0.80	494.6	59.6	40.4	47.4
25	75	—	—	—	584.3	46.0	54.0	—
Инициатор — пероксид бензоила $1 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$								
95	5.0	4.02	3.99	0.15	28.6	98.5	1.5	16.7
90	10	3.86	3.78	0.19	38.5	98.0	2.0	29.6
85	15	3.69	3.57	0.21	77.3	95.9	4.1	36.4
80	20	3.65	3.36	0.31	86.6	95.2	4.8	48.3
75	25	3.63	3.15	0.33	102.8	94.4	5.6	59.3

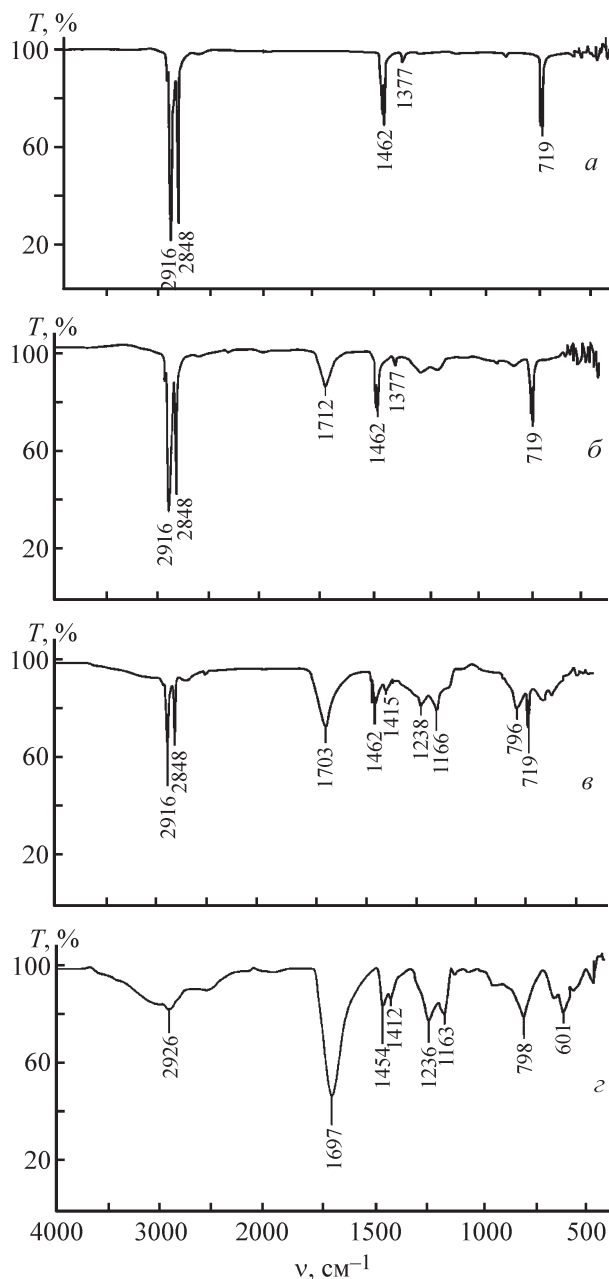


Рис. 1. ИК-Фурье-спектры низкомолекулярного полиэтилена (а), привитых сополимеров, синтезированных при мольных соотношениях низкомолекулярного полиэтилена и акриловой кислоты 85:15 (б), 25:75 (в); полиакриловой кислоты (з).

В спектре привитого сополимера низкомолекулярного полиэтилена и акриловой кислоты сохраняются вышеуказанные полосы поглощения и появляется новая полоса с максимумом в области  $1700 \text{ см}^{-1}$ , характеризующая С=О-группу акриловой кислоты, полосы поглощения, характеризующие симметричные валентные колебания  $-\text{COO}^-$ -групп, проявляются при  $1400 \text{ см}^{-1}$ . В области  $1257, 1153 \text{ см}^{-1}$  имеются полосы

поглощения валентных и деформационных колебаний С–О. Интенсивность полос поглощения увеличивается с ростом содержания звеньев акриловой кислоты в привитом сополимере.

На рентгеновских дифрактограммах (рис. 2) наблюдаются кристаллические рефлексы при  $2\theta = 21$  и  $23^\circ$ , относящиеся к плоскостям (110) и (200), интенсивность рефлексов уменьшается с ростом содержания акриловой кислоты в сополимере. При  $2\theta = 36^\circ$  наблюдается кристаллический рефлекс, относящийся к плоскости (020), который уменьшается и становится шире с увеличением содержания акриловой кислоты и исчезает при содержании акриловой кислоты 50%. Рассчитаны степени кристалличности сополимеров и основные структурные характеристики (табл. 2).

Наблюдается закономерное уменьшение степени кристалличности сополимера при увеличении содержания в нем акриловой кислоты. Образование привитого сополимера низкомолекулярного полиэтилена и акриловой кислоты препятствует кристаллизации из-за большого пространственного объема блоков акриловой кислоты, которые не дают возможности молекулам переходить в ориентационное состояние.

Использование низкомолекулярного полиэтилена для получения привитого сополимера имеет преимущества перед его высокомолекулярным аналогом. Процесс синтеза можно проводить в достаточно мягких условиях в растворе. Кроме того, можно ожи-

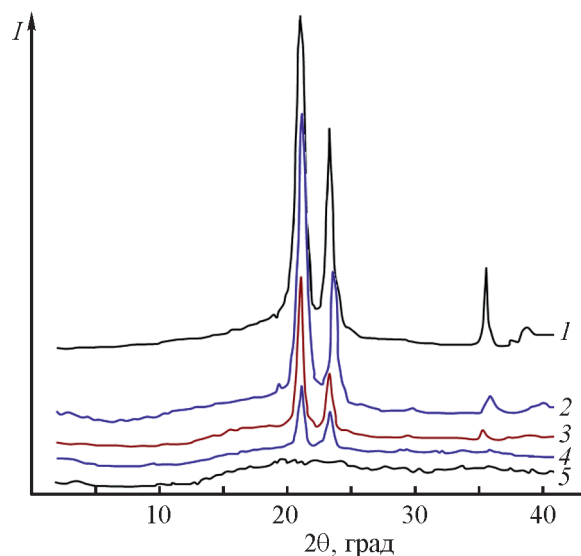


Рис. 2. Рентгеновские дифракционные кривые исходного низкомолекулярного полиэтилена (1), привитых сополимеров, синтезированных при мольных соотношениях низкомолекулярного полиэтилена и акриловой кислоты 80:20 (2), 50:50 (3), 25:75 (4), полиакриловой кислоты (5).

Таблица 2

Параметры кристаллических структур привитых сополимеров, синтезированных при различных соотношениях низкомолекулярного полиэтилена и акриловой кислоты  
Растворитель — *o*-ксилол,  $T = 95^\circ\text{C}$ ,  $[\text{I}] = 1 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>

Концентрация компонентов, мол%		Дифракция на пике	Брэгговский угол $2\theta$ , град	Межплоскостное расстояние $d$ , Å	Ширина полувысоты пика $\beta$ , град	Размер кристаллита $L_{hkl}$ , Å	Степень кристалличности СК, %
низкомолекулярный полиэтилен	акриловая кислота						
100	—	110	21.33	4.166	0.17	528.8	59.6
		200	23.64	3.763	0.085	1062	
95	5.0	110	21.30	4.171	0.16	561.8	58.7
		200	23.65	3.762	0.075	1203	
90	10	110	21.28	4.175	0.155	579.9	57.5
		200	23.55	3.778	0.07	1289	
85	15	110	21.32	4.167	0.14	642.1	56.6
		200	23.75	3.746	0.065	1389	
80	20	110	21.28	4.175	0.13	691.4	54.2
		200	23.79	3.74	0.06	1505	
75	25	110	21.17	4.197	0.125	718.9	51.2
		200	23.27	3.822	0.055	1640	
60	40	110	21.61	4.112	0.11	817.6	45.6
		200	23.8	3.739	0.11	820.7	
50	50	110	21.16	4.199	0.065	1383	38.5
		200	23.44	3.795	0.12	751.8	
40	60	110	21.3	4.171	0.08	1124	25.9
		200	23.55	3.778	0.125	721.9	
25	75	110	21.13	4.205	0.07	1284	19.5
		200	23.4	3.802	0.115	784.5	

дать, что такой привитой сополимер будет обладать одновременно и свойствами лубриканта, поскольку присутствие низкомолекулярного полиэтилена в композиции снижает показатель текучести расплава и облегчает ее переработку в изделие.

### Выводы

Низкомолекулярный полиэтилен может быть модифицирован акриловой кислотой посредством привитой сополимеризации в растворе при умеренной температуре. Образование сополимера сопровождается нарушением кристаллической структуры, что выражается в трехкратном снижении степени кристалличности сополимера по сравнению с исходным низкомолекулярным полиэтиленом. Полученные сополимеры могут быть полезны в качестве компа-

тибилизаторов для создания композиций полиэтилена в смесях с полярными полимерами, совместимыми с акриловой кислотой.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

Кудышкин Валентин Олегович, д.х.н., проф.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9646-6555>

Бозоров Нурад Исматович, к.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9749-1146>

Ашууров Нурбек Шодиевич, к.ф.-м.н.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3454-1791>

Рашидова Сайера Шарафовна, акад. АН РУз,  
д.х.н., проф.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3104-6004>

### Список литературы

- [1] Pat. EP 3 058 029 B1 (publ. 2017). Double component system for polyolefin compatibilization.
- [2] *Tahseen A. S.* Reactive melt blending of low-density polyethylene with poly (acrylic acid) // *Arabian J. Chem.* 2015. V. 8. N 2. P. 191–199.  
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.05.021>
- [3] *Третинников О. Н., Пилипенко В. В., Приходченко Л. К.* Иницированная бензофеноном прививочная фотополимеризация акриловой кислоты на поверхности полиэтилена из водного раствора мономера без его деаэрации // *Высокомолекуляр. соединения.* 2012. Т. 54Б. № 9. С. 1458–1465  
[*Tretinnikov O. N., Pilipenko V. V., Prihodchenko L. K.* Benzophenone initiated grafting photopolymerization of acrylic acid on the surface of polyethylene from the monomer aqueous solution without its deaeration // *Polym. Sci. Ser. B.* 2012. V. 54. N 9–10. P. 427–433.  
<https://doi.org/10.1134/S1560090412090060>].
- [4] *Kaur I., Gupta N., Kumari V.* Functionalization of polyethylene by graft copolymerization for separation processes // *Adv. Mater. Res.* 2013. V. 2. N 1. P. 15–36.  
<http://dx.doi.org/10.12989/amr.2013.2.1.015>
- [5] *Pircheraghil G., Sarafpourl A., Rashedi R., Afzali K., Adibfar M.* Correlation between rheological and mechanical properties of black PE100 compounds – Effect of carbon black masterbatch // *eXPRESS Polym. Lett.* 2017. V. 11. N 8. P. 622–634.  
<https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2017.60>
- [6] *Вундерлих Б.* Физика макромолекул. Т. 1. Кристаллическая структура, морфология, дефекты / Пер. с англ. Ю. К. Годовского и В. С. Папкина. М.: Мир, 1976. С. 459.
- [7] *Мартынов М. А., Вылегжанина К. А.* Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972. С. 30.