

УДК 678.74.01 : 53 : 541.459

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Коновал И. В., Коноваленко Н. Г., Иванчев С. С.

Рассмотрено современное состояние проблемы пространственного структурирования полиолефинов под действием химических сшивающих агентов: органических пероксидов, азосоединений, органосиланов. Обсуждены механизмы структурирования, условия проведения процесса, требования, предъявляемые к сшивающим агентам, факторы, определяющие свойства сшитых полимеров, а также перспективы развития методов.

Библиография — 29 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	134
II. Механизм и кинетика сшивания полиолефинов химическими методами	135
III. Требования, предъявляемые к сшивающим агентам	141
IV. Условия проведения процессов структурирования	143
V. Состав и свойства сшивающихся композиций	144
VI. Заключение	147

I. ВВЕДЕНИЕ

Пространственное структурирование (сшивание) полиолефинов — одно из основных направлений модифицирования их структуры, позволяющее улучшить эксплуатационные характеристики, расширить температурный диапазон и сферы применения полиолефинов.

Пространственное структурирование осуществляется различными методами: под действием радиационного или ультрафиолетового излучения или с использованием химических сшивающих агентов. Радиационный метод структурирования, как правило, не требует введения в полимер специальных добавок. Однако его реализация связана с необходимостью использования громоздкой и дорогостоящей аппаратуры и соблюдения условий безопасности. В настоящее время наиболее распространенным и удобным для практики является химическое структурирование, которое применяют в двух основных вариантах: 1) сшивание полиолефинов с помощью радикалообразующих агентов пероксидов и азосоединений, 2) сшивание полиолефинов органосиланами. Структурирование полиолефинов пероксидами известно давно. Органосиланы начали применять для этих целей немногим более десяти лет назад, азосоединения — лишь в последние годы.

Несмотря на очевидные успехи в области промышленного использования химического структурирования, теоретические аспекты проблемы, в частности кинетика и механизм процесса, не получили еще должного развития. Дело в том, что реакции сшивания полиолефинов протекают либо в твердом полимере, либо в его расплаве. Известно [1], что структурно-физическое состояние является важнейшим фактором, влияющим на химические процессы в полимерах. Структурная микронеоднородность полимеров обуславливает неоднородность распределения добавок и реагентов в полимерной системе, пространственную локализацию физических процессов и химических реакций в некоторых областях полимера, а также зависимость кинетических параметров от кинетики молекулярных движений и молекулярно-релаксационных свойств полимера [1]. Однако с этих позиций кинетика и механизм химического структурирования пока почти не изучены.

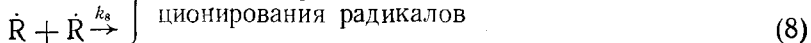
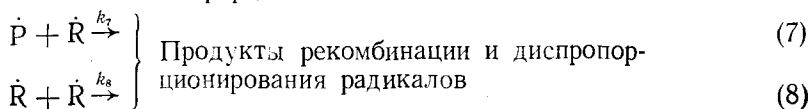
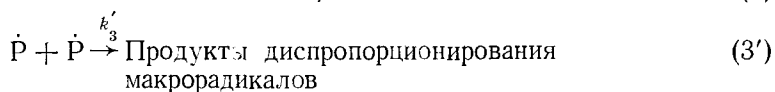
В литературе имеется весьма обширный материал, касающийся структуры и свойств сшитых полиолефинов, их взаимосвязи с составом композиций, определения кинетических параметров разложения пероксидов и процесса структурирования. Однако значительная часть результатов непригодна для анализа состояния проблемы.

II. МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА СШИВАНИЯ ПОЛИОЛЕФИНОВ ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Механизм сшивания радикалообразующими агентами изучен лишь на примере органических пероксидов. По существующим представлениям [2], он включает реакцию образования радикалов при гомолитическом разложении пероксида, передачу радикальной активности на макромолекулу полиолефина путем отрыва от нее атома водорода и рекомбинацию макрорадикалов полиолефинов с образованием поперечных углерод-углеродных связей:



Кроме трех основных элементарных реакций возможно протекание побочных радикальных реакций, например, радикально-индуцированного распада пероксида, фрагментации макрорадикалов, их взаимодействия с низкомолекулярными радикалами, диспропорционирования и др.:



где P_2 — макромолекула с двойной связью.

Лимитирующими стадиями процесса сшивания являются последовательно протекающие реакции (1) и (2). Часть пероксида, разлагающаяся иначе, чем мономолекулярно, для процесса структурирования теряет неэффективно [3]. Наличие или отсутствие индуцированного разложения при прочих равных условиях определяется природой сшивающего агента.

С точки зрения конечного результата определяющими являются две элементарные реакции: рекомбинация (3) и деструкция (6) полимерных радикалов. Реакция (3) в зависимости от строения полимерных радикалов приводит к линейному росту, разветвлению или сшиванию макромолекул; реакция (6) — к деструкции. От преимущественного протекания каждой из этих реакций в значительной степени зависит эффективность процесса пространственного структурирования, т. е. число поперечных связей, возникающих в полимере в результате распада одной пероксидной группы. Например, в полиэтилене полимерные радикалы практически всегда рекомбинируют с образованием поперечных связей. Полимеры, содержащие третичные атомы углерода, склонны к деструкции.

Изучение превращений, происходящих при разложении бензоилпероксида в полиэтилене, полипропилене и полиизобутилене, позволило вывести общие кинетические уравнения, которые учитывают возмож-

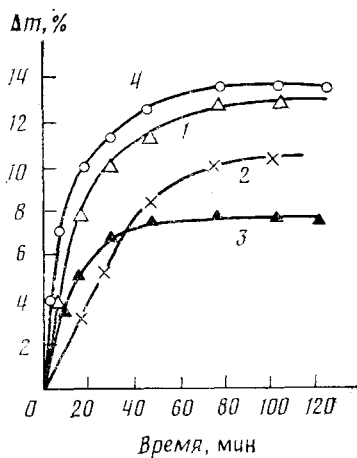


Рис. 1

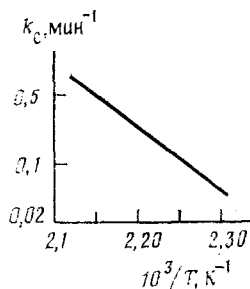


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые набухания (при 140° С) в *n*-ксилоле образцов ПЭВП (1—3) и ПЭНП (4), сшитых ди-*трет*-бутилпероксизпропилбензолом. Содержание пероксида, %: 1—1,5; 2, 4—2,0; 3—3,0

Рис. 2. Зависимость константы скорости сшивания полиэтилена с плотностью $d=0,960$ г/см³ от температуры [6]

ность одновременного протекания реакций структурирования и деструкции полиолефинов [4].

1. Для мономолекулярного распада пероксида (реакция (1)):

$$\Delta n = K_c [I]_0 (1 - e^{-k_1 t}) / k_1 - K_d \{ [I]_0 (1 - e^{-k_1 t}) / k_1 \}^{1/2}$$

2. Для цепного распада пероксида (реакция (4)):

$$\Delta n = K_c \frac{2,303 \lg \{ e^{k_1 t} (k_{11} [I]_0 / k_1 + 1) - k_{11} [I]_0 / k_1 \} - k_1 t}{k_{11}} - K_d \left\{ \frac{2,303 \lg \{ e^{k_1 t} (k_{11} [I]_0 / k_1 + 1) - k_{11} [I]_0 / k_1 \} - k_1 t}{k_{11}} \right\}^{1/2}$$

3. Для цепного распада пероксида (реакция (5)):

$$\Delta n = K_c \frac{2k_1}{k_{11}^2} \left[(a+1) - \frac{A(a+1)}{A(a+1)-a} - 2,303 \lg \frac{A(a+1)-a}{A} \right] - K_d \left\{ \frac{2k_1}{k_{11}^2} \left[(a+1) - \frac{A(a+1)}{A(a+1)-a} - 2,303 \lg \frac{A(a+1)-a}{A} \right] \right\}^{1/2}$$

где Δn — изменение концентрации связей в полимере, $K_c = k_1 k_3 / (k_3 + k_3')$ — постоянная структурирования, $K_d = k_1^{1/2} k_6 / (k_3 + k_3')^{1/2}$ — постоянная деструкции, k_{11} — константа скорости цепного разложения пероксида, $[I]_0$ — начальная концентрация пероксида, t — время, $a = k_{11} [I]_0^{1/2} / k_1$, $A = e^{k_1 t/2}$.

Уравнения учитывают, с одной стороны, возможность как мономолекулярного, так и цепного распада пероксида, а с другой — различные типы обрыва радикалов. Однако эти уравнения носят все же частный характер и, равно как и приведенная выше схема механизма (реакции (1)–(8)), не учитывают структурно-физические особенности полимера, его молекулярно-массовое распределение, роль клеточного эффекта в системе и эстафетной передачи в транспорте реагирующих частиц — радикалов и молекул. О необходимости учета этих факторов свидетельствуют экспериментальные данные. Так например, скорость радикальных реакций в полиэтилене низкой плотности (ПЭНП) на два порядка выше, чем в полиэтилене высокой плотности (ПЭВП) [5]. Введение одинакового количества сшивающего агента при прочих равных условиях при-

Таблица 1

Эффективность сшивания линейного полиэтилена ($d=0,960 \text{ г/см}^3$) дикумилпероксидом в начальной точке гелеобразования (при 150°C) [7]

Полимер*	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n	c^{**} , ммоль/кг		Эффективность сшивания***, %
			эксперимент	расчет	
1	79,0	9,0	42	12,6	30
2	70,0	10,0	50	14,3	29
3	81,0	12,5	55	12,3	22
4	61,0	5,0	63	16,4	26
5	60,0	4,0	66	16,7	25
6	40,0	5,0	77	25,0	32
7	58,0	8,0	68	17,3	25
8	60,0	6,0	70	16,7	24
9	95,0	3,0	33	10,5	32
10	49,5	2,7	70	20,0	29
C	60,0	3,5	22	16,7	76
H	52,0	6,0	81	19,3	24

* Полимеры 1—10 содержат менее 0,07 винильных групп на 1000 атомов углерода. Смесь полимера 10 с дикумилпероксидом перед реакцией освобождали от кислорода в атмосфере азота. Полимер C содержит 0,5 винильных групп на 1000 атомов углерода. H — гидрированный полимер.

** Здесь c — концентрация дикумилокси-радикалов.

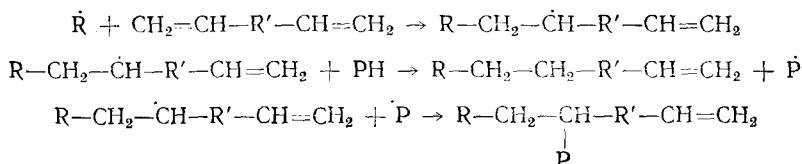
*** Отношение расчетной и реальной концентрации пероксида в начале гелеобразования.

водит к образованию в ПЭВП большего числа поперечных связей, чем в ПЭНП (рис. 1) [6].

Изучение особенностей процесса сшивания линейного полиэтилена [7] в присутствии дикумилпероксида показало, что на эффективность сшивания, выход продуктов термоллиза пероксида и преимущественное протекание одной из конкурирующих реакций существенно влияет наличие винильной группы в системе, носителями которой могут быть как продукты разложения пероксида, так и полиолефин. Это находит выражение, в частности, в значительном расхождении между теоретическим, рассчитанным по соотношению Флори—Штокмайера, и экспериментальным количеством кумилокси-радикалов, обеспечивающим одну и ту же эффективность сшивания [7] (табл. 1). Кинетические параметры процесса сшивания пероксидами зависят от концентрации активного кислорода в системе, природы и концентрации компонентов, температуры процесса (рис. 2) [6]. Кроме того, на скорость сшивания и выход сшитого полимера влияет давление [8]; возможно, что причина наблюдаемого эффекта кроется в уменьшении активационного объема реакции [9].

Рассмотренные примеры наглядно свидетельствуют о несовершенстве существующих представлений о механизме сшивания полиолефинов органическими пероксидами, поскольку они не учитывают целый ряд существенных факторов.

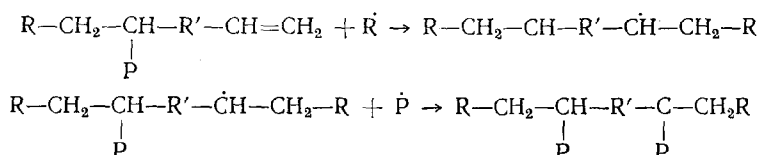
Сшивание полиолефинов под действием азосоединений еще менее изучено. Долгое время полагали [10], что азосоединения не могут служить инициаторами сшивания полиолефинов, поскольку радикалы, образующиеся при распаде большинства из них (по реакции (1)), не способны отрывать водород от макромолекул полиолефинов. Однако при наличии в полимерной системе двойных связей (этилен-пропилен-диеновые сополимеры, их смеси с насыщенными полиолефинами и др.) структурирование может происходить путем присоединения первичных радикалов с раскрытием двойных связей по схеме [10]:



Азосодержащие сшивающие агенты [10]

Название		Формула	Температура, °C	
химическое	торговое		$\tau=10$ ч	$\tau=12$ ч
2- <i>трет</i> -Бутилазо-2-метокси-4-метилпентан	Луазо-135	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{O}-\text{CH}_3 \end{array} $	135	155
2- <i>трет</i> -Бутилазо-2,4-диметилпентан	Луазо-148	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} $	148	168
1- <i>трет</i> -Бутилазо-1-ацетоксикиклогексан	Луазо-165	$ \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_{10} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_{10} \\ \\ \text{O} \end{array} $	165	187
2,2-Азо-бис-2-ацетоксипропан	Луазо AP	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{O} \quad \text{CH}_3-\text{C}=\text{O} \end{array} $	189	215

Обозначение: τ — период полураспада азосоединения.

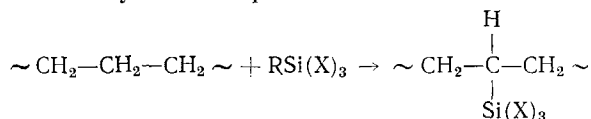


Тщательное изучение механизма еще предстоит, но уже сейчас ясно, что использование азосоединений позволяет избежать деструкции (реакция (6)) при структурировании полиолефинов, содержащих третичные атомы углерода. Кроме того, открываются дополнительные возможности повышения эффективности действия сшивающего агента за счет применения смесей азосоединений, регулирования продолжительности и глубины процесса структурирования и др. [10]. В табл. 2 приведены некоторые азосоединения, рекомендованные для сшивания полиолефинов.

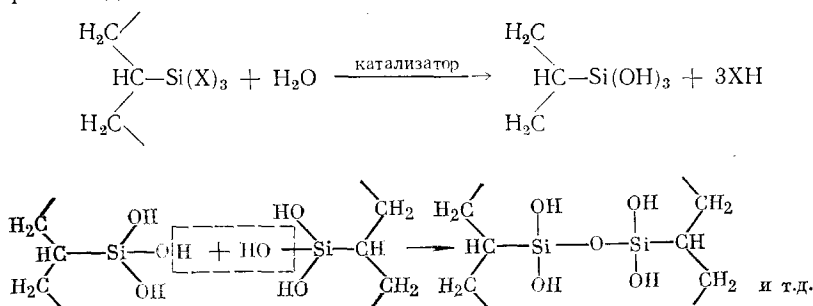
Обладая рядом несомненных достоинств, к числу которых относятся высокая прочность, стойкость к растрескиванию, воздействию органических растворителей и механических нагрузок при высоких температурах, возможность варьирования свойств в широком диапазоне, равномерность структурирования изделия во всем объеме и др., сшивание радикалообразующими соединениями имеет и существенные недостатки. В первую очередь следует отметить возможность преждевременного сшивания материала уже на стадии введения сшивающего агента в полимер. Другой недостаток — ограниченный выбор методов, пригодных для получения готовых изделий из сшивающихся композиций. Использование в качестве сшивающих агентов органосиланов позволяет устранить некоторые из этих недостатков и дает принципиально иное решение проблемы.

Механизм сшивания полиолефинов органосиланами описан в литературе в самом общем виде, сколько-нибудь глубокие исследования кинетики нам не известны. По имеющимся данным процесс сшивания полиолефинов включает две основные реакции: прививку органосилана типа

$R_nSiX_{(4-n)}$ к полиолефину и последующее структурирование модифицированного полимера в присутствии воды и катализатора гидролиза [11]. (X — водород, галоген или радикал: алкил, арил, ариалкил, циклоалкил, алкиламин, ариламин и т. п.; R — радикалы с олефиновыми ненасыщенными связями, содержащие 2—12 атомов углерода; $n=1, 2$). Полагают [12], что процесс прививки силана к полиолефину в общем виде может быть представлен следующим образом:



а вторая стадия — схемой:



Полиолефин, модифицированный силаном, представляет собой полифункциональное соединения, которое является своеобразным центром

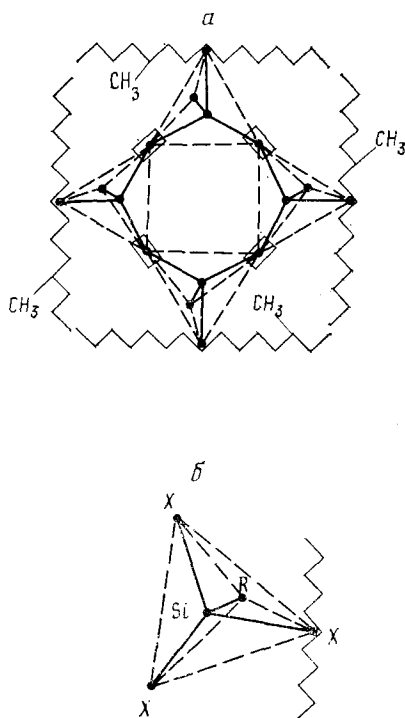


Рис. 3. Конфигурация узлов сшивки: а — узел связи четырех макромолекул, прямоугольниками показаны центры межмолекулярного взаимодействия заместителей силана; б — схема расположения заместителей, способных участвовать в процессе сшивания

сшивки, способным связать сразу несколько макромолекул. При этом четыре заместителя в молекуле силана, способные соединяться с макромолекулами и друг с другом, образуют тетраэдр с атомом кремния в центре (рис. 3, б) [13]. В полимере обычно имеется три реакционноспособных заместителя. Однако, как это видно из рис. 3, а, в среднем в процессе структурирования участвуют только два заместителя. При структурировании силанами образуются полимеры, свойства которых отличаются от свойств полиолефинов, сшитых органическими пероксидами, что

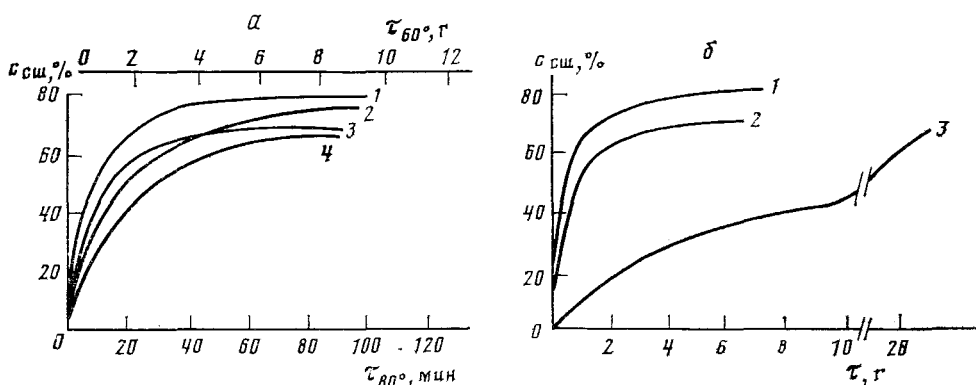


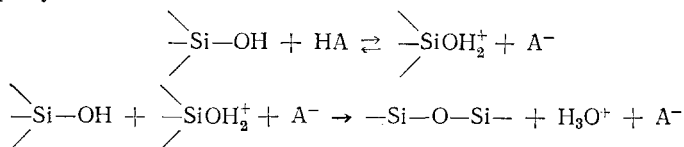
Рис. 4. Зависимость содержания сшитой фракции $c_{сш}$ в композиции от условий процесса структурирования: а — Moldex S — 181 в воде: 1 — при 80° С, 2 — при 60° С, 3 и 4 — Moldex S — 161 в аналогичных условиях (τ_{60° , ч и τ_{80° , мин — время выдержки в воде при температуре 60° и 80° С); б — Moldex S — 181 при 40° С и влажности 90%; 2 — Moldex S — 161 при тех же условиях; 3 — Moldex S — 161 при 25° С (τ — время выдержки, ч) [12]

в значительной степени обусловлено различием в природе поперечных связей ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{C}$ вместо $-\text{C}-\text{C}-$) и функциональности узлов сетки [13].

Силан обычно прививают к полиолефину методом механохимической деструкции с применением любого из известных способов переработки полимеров. Наилучшие результаты получены в смесителе Бенбери и на валковой машине [12]. Режим механической обработки зависит от типа полимера, его молекулярной массы, требуемой степени прививки и типа оборудования [11]. Эффективность процесса прививки можно повысить введением в полимер веществ, способных генерировать свободные радикалы (пероксидов и азосоединений). Содержание радикалообразующего соединения определяется типом полиолефина и желаемой степенью прививки, однако оно не должно быть настолько большим, чтобы произошло сшивание полимера.

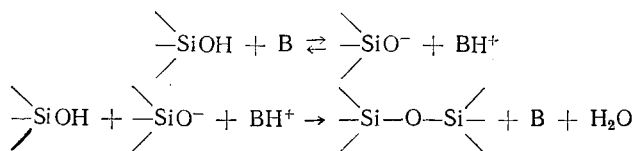
Гидролиз полимера, модифицированного силаном, проходит уже при комнатной температуре под действием влаги воздуха. Тем не менее для ускорения реакции сшивание зачастую проводят в водной среде при 40—90° С в присутствии катализатора, или водяным паром при температуре $\geq 100^\circ \text{C}$. Достижимое при этом предельное значение плотности сшивки не меняется (рис. 4). Катализаторами гидролиза могут служить минеральные и жирные кислоты, органические основания (этиламин, дибутиламин, пиперидин), эфиры ортотитановой кислоты, хелаты, карбоксилаты металлов. В зависимости от природы катализатора предполагаются следующие схемы образования силоксановой связи [12]:

а) в присутствии кислот:



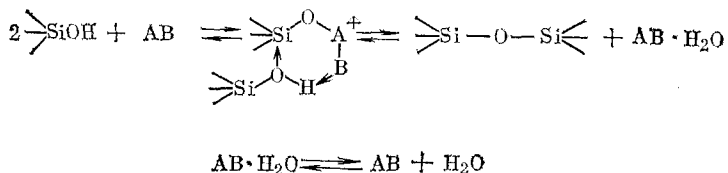
где A^- — анион кислоты;

б) в присутствии щелочи:



где B — основание;

в) в присутствии нейтральных солей:



Среди множества катализаторов сшивания под действием органосиланов предпочтение отдается оловоорганическим соединениям, таким как дибутилоловодиолаурат, дибутилоловодиоацетат, дибутилоловодиоктанат. Эти соединения являются нейтральными солями, обладают высокой каталитической активностью, не создают коррозионной среды [11, 12].

Стадии прививки и структурирования можно совместить, если ввести в систему добавки, образующие воду в ходе химического взаимодействия с компонентами системы [12]. Структурированию органосиланами могут быть подвергнуты полиолефины с любыми плотностью и показателем текучести расплава.

III. ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К СШИВАЮЩИМ АГЕНТАМ

Комплекс требований, которым должны отвечать агенты сшивания полиолефинов, определяется прежде всего механизмом процесса сшивания, его кинетическими особенностями, способом реализации. Кроме того, существует ряд технико-экономических требований, общих для всех типов химических сшивающих агентов: стабильность и низкая летучесть в условиях совмещения с полимером, летучесть и нетоксичность продуктов термоллиза или взаимодействия с компонентами композиции, доступность сырьевой базы; для радикалообразующих агентов — достаточно высокая скорость разложения (период полураспада 4—6 мин) при температуре, на 40—60° превышающей температуру их введения в полимер.

Реакции (1) и (2) определяют основное требование к пероксидам как к сшивающим агентам: способность генерировать радикалы, достаточно активные в реакциях отрыва водорода от полимерной цепи. Известно, что активность радикалов в реакциях отрыва водорода зависит как от их собственного строения, так и от строения элементов макроцепи [7, 8]. В процессах сшивания полиолефинов предпочтительнее использовать пероксиды, генерирующие при распаде алкокси-радикалы. Исследование поведения в процессе сшивания ряда несимметричных пероксидов типа $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R}'$ показало, что максимальной эффективностью обладает *трет*-бутилкумилпероксид. При его распаде образуются *трет*-бутокси- и кумилокси-радикалы, которые, в свою очередь, разлагаются до метильных радикалов и, соответственно, ацетона и ацетофенона.

Среди пероксидов различного строения — перкислот, перацеталей, перкеталей, перэфиров, гидропероксидов, диалкил- и диацилпероксидов наиболее полно предъявляемым требованиям отвечают третичные диалкилпероксиды. Оптимальные условия проведения технологического процесса сшивания и характеристики сшитых полиолефинов обеспечивает дикумилпероксид, который широко используется в промышленных масштабах. Механизм и кинетические особенности его термического разложения достаточно подробно изучены [14]. Образование высокотоксичного ацетофенона при термоллизе дикумилпероксида послужило причиной поиска других пероксидов, сочетающих все положительные качества дикумилпероксида с отсутствием токсичных продуктов распада. Такими сшивающими агентами оказались некоторые бифункциональные пероксиды. Ниже указаны рекомендуемые температуры смешения их с полимером ($T_{\text{см}}$) и температуры сшивания ($T_{\text{сш}}$), а также эффективность (f) сшивания ПЭНП [15]:

	$T_{\text{см}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{сш}}, ^\circ\text{C}$	f
Ди- <i>трет</i> -бутилпероксид	до 100	150	—
Дикумилпероксид	до 120	160	0,61
1,3-Ди- <i>трет</i> -бутилпероксиизопропилбензол	до 130	170	—
1,4-Ди- <i>трет</i> -бутилпероксиизопропилбензол	до 130	170	—
<i>n</i> -Бутил-4,4'-бис- <i>трет</i> -бутилпероксивалерьянат	до 110	150	—
1,1-Ди- <i>трет</i> -бутилперокси-3,3,5-триметилциклогексан	до 100	140	—
2,5-Диметил-2,5-ди- <i>трет</i> -бутилпероксигексан	до 130	170	0,29
2,5-Диметил-2,5-ди- <i>трет</i> -бутилпероксигексин-3	до 130	170	0,74

Определенный интерес представляет возможность сшивания полиолефинов двухкомпонентными сшивающими системами, генерирующими радикалы в ходе окислительно-восстановительной реакции. Примером может служить сшивающая система, состоящая из гидропероксида и иона металла переменной валентности [16]. Низкая энергия активации реакции взаимодействия гидропероксида с ионом металла переменной валентности позволяет проводить структурирование при более низких температурах и избежать преждевременного сшивания полимера. Скорость процесса можно регулировать изменением не только температуры, но и содержания металла. Преимущество таких систем, заключающееся в снижении температуры процесса сшивания, одновременно оказалось и их недостатком, так как они могут инициировать структурирование только в процессе приготовления и формования смесей. Однако такой принцип получения макрорадикалов обеспечивает контакт компонентов посредством диффузии на нужной стадии процесса. При его реализации для получения тонкослойных материалов значительно снижается температура сшивания, что дает возможность сшивать полиэтиленовые пленки при температурах, не вызывающих их деформации.

Наиболее широкое использование нашли *мета*- и *пара*-изомеры ди-*трет*-бутилпероксиизопропилбензола или их смесь — пероксимон. В качестве агентов сшивания можно применять дипероксидные производные кетонов, различного строения три- и тетрапероксиды [17]. Однако методы их синтеза, как правило, сложны, сырьевая база — малодоступна, а сшитые ими полиолефины не проявляют в свойствах каких-либо существенных преимуществ. Поэтому названная группа пероксидов может представлять интерес лишь для изучения влияния строения и функциональности пероксида на механизм и кинетические особенности процесса сшивания. Предположение о том, что бифункциональный ди-*трет*-бутилпероксиизопропилбензол может обладать более высокой эффективностью в процессе сшивания полиолефинов, чем дикумилпероксид, не нашло экспериментального подтверждения [18].

Впоследствии было показано [19], что может происходить ступенчатое разложение пероксидных групп в дипероксиде. Энергия активации распада второй пероксидной группы больше ($E_1=152$ кДж/моль, $E_2=161$ кДж/моль), а скорость разложения меньше — $k_{\text{рас}}^1=58 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹; $k_{\text{рас}}^2=30 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹ при 150°С (для сравнения напомним, что для дикумилпероксида определенные в аналогичных условиях значения составляют $E=153$ кДж/моль, а $k_{\text{рас}}=53 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹) [19]. Наблюдаемые особенности обусловлены различиями в строении переходных комплексов и стабильности радикалов, образующихся при распаде первой и второй пероксидных групп [19]. Эти различия являются причиной пониженной эффективности сшивания полиолефинов в присутствии ди-*трет*-бутилпероксиизопропилбензола по сравнению с дикумилпероксидом в интервале температур 140—160°С. Повышение температуры уменьшает различия.

Ранее предполагалось, что механизм термического разложения пероксидов при переходе от модельных систем к полимеру сохраняется [20]. Однако в свете существующих представлений о механизме реакций в твердой фазе [1] такое предположение следует считать ошибочным, связанным с низкой точностью эксперимента.

Специфические требования, предъявляемые к сшивающим агентам, тесно связаны с проблемой введения и разложения радикалообразующих соединений в полиолефинах.

IV. УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА СТРУКТУРИРОВАНИЯ

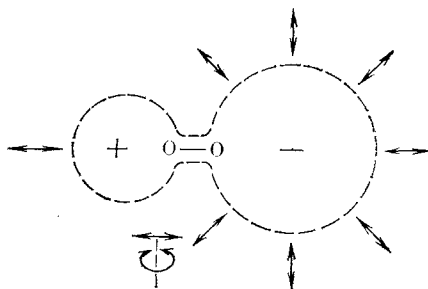
Радикалообразующие сшивающие агенты можно вводить в полиолефины различными методами: 1) смешением в расплаве полимера, 2) методом диффузии, 3) сухим смешением, 4) путем внутреннего синтеза сшивающего агента [21]. В качестве примера использования последнего способа можно привести синтез ди-*трет*-бутилпероксалата из тетракилгидропероксида и оксалилхлорида непосредственно в массе полимера [23].

Силаны можно вводить в расплав полимера или диспергировать на поверхности полиолефина. Катализаторы гидролиза вводят в композицию различными способами: до начала, во время или по окончании реакции прививки силана к полиолефину; путем смешения компонентов; диффузией; обработкой привитого сополимера водной суспензией, эмульсией или раствором катализатора [11].

До недавнего времени для разложения пероксида на свободные радикалы применяли только термолиз. Новые возможности открыло использование для этой цели воздействия электромагнитного поля сверхвысокой частоты (микроволновое сшивание или, что то же самое, СВЧ-сшивка, УВЧ-сшивка) [22].

Сшивание под действием СВЧ-поля можно реализовать тремя способами.

1. Разложение в СВЧ-поле пероксидов, например, *трет*-бутилпероксибензоата или ди-*трет*-бутилперокситерефталата. Распад пероксида происходит вследствие мгновенного поглощения энергии СВЧ-поля, обычно с частотой 2450 МГц, по схеме:



2. Применение малополярных пероксидов и высокоактивных в СВЧ-поле вспомогательных веществ, таких как галогенсодержащие углеводороды, сажа, триаллилокси-С-триазин и др. Молекулы вспомогательных веществ поглощают энергию СВЧ-поля и передают ее молекулам пероксидов. Сшивающаяся полимерная композиция в СВЧ-поле нагревается равномерно до температуры, при которой начинается термическое разложение пероксида [21].

3. Применение высокоактивных в СВЧ-поле вспомогательных веществ и малополярных продуктов, образующих с ними соединения типа комплексных. В результате молекулы пероксидов всегда находятся в непосредственной близости от молекул вспомогательных веществ, которые передают им поглощенную энергию СВЧ-поля, благодаря чему термолиз пероксида возможен при более низкой температуре полимера.

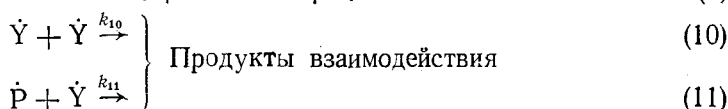
В литературе имеется пока немного сведений о механизме микроволнового сшивания, разложения пероксидов в СВЧ-поле, действия вспомогательных добавок, о кинетических параметрах процесса и т. д. Отмечено лишь влияние природы пероксида и вспомогательных добавок на их активность в СВЧ-поле и степень структурирования полиэтилена, а также обнаружена зависимость скорости сшивания от концентрации пероксида, начальной температуры полимерной массы и продолжительности воздействия СВЧ-поля [22, 23]. Тем не менее уже сейчас очевидны достоинства метода микроволнового сшивания полиолефинов: снижение энергоемкости процесса, уменьшение длины производственной линии и зоны охлаждения, возможность сшивания толстостенного изделия.

Кроме того, разложение полярных пероксидов до малополярных продуктов благоприятно сказывается на диэлектрических характеристиках структурированных полимеров (для ПЭ при использовании ди-*трет*-бутилпероксидтерефалата тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta = 1,5 \cdot 10^{-4}$ при 20°C и частоте 100 Гц, а диэлектрическая постоянная $\epsilon = 2,34$) [22]. Возможность сшивания изделий независимо от их толщины — основное преимущество метода, обусловившее его интенсивное развитие и промышленное использование [22].

V. СОСТАВ И СВОЙСТВА СШИВАЮЩИХСЯ КОМПОЗИЦИЙ

Рассмотрение влияния состава сшивающихся композиций на их свойства с достаточной полнотой возможно лишь на примере полиолефинов, структурированных органическими пероксидами, как на наиболее изученных системах.

Реальная сшивающаяся композиция — сложная полимерная система, в которой, как правило, присутствуют стабилизаторы, ускорители, наполнители, модификаторы, не всегда инертные по отношению к сшивающим агентам или к свободным радикалам. Антиоксидант, предотвращающий деструкцию, является обязательным компонентом сшивающихся композиций на основе полиолефинов. Реакции структурирования и ингибированного термоокисления протекают по радикальному механизму, поэтому при наличии в полимере одновременно пероксида и антиоксиданта последний взаимодействует с радикалами, образующимися при распаде сшивающего агента. Продукты взаимодействия ингибируют реакцию сшивания и снижают эффективность процесса структурирования. При этом кроме реакций (1) — (8) возможно протекание следующих элементарных реакций [20]:



Для пространственного структурирования пероксидами относительную реакционную способность антиоксиданта можно оценить с помощью соотношения (рис. 5) [20]:

$$\left(\frac{[i]}{[i']} \right)^{1/2} = rk \frac{[YH]}{[PH]} + k$$

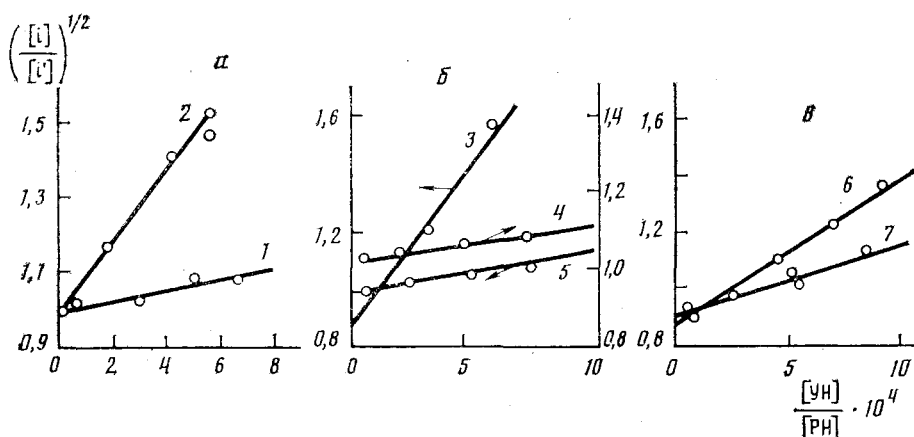


Рис. 5. Зависимость $([i]/[i'])^{1/2}$ от отношения концентраций антиоксидант/полиэтилен [20]: а, б — сшивающий агент — дикумилпероксид; в — 1,3-ди-*трет*-бутилпероксидизо-пропилбензол. Кривые 1, 7 — антиоксидант N,N'-динафтил-*п*-фенилендиамин; 2 — N,N'-ди-*трет*-бутил-4-метил-6-*трет*-бутилфенол; 3 — 4,4'-тио-бис-(3-метил-6-*трет*-бутил)фенол; 4 — N-фенил-N'-циклогексил-*п*-фенилендиамин; 5 — N,N'-дифенил-*п*-фенилендиамин; 6 — 2,2'-метил-бис-(4-метил-6-*трет*-бутилфенол)

где $[YH]$ и $[PH]$ — количество антиоксиданта и полимера, моль; k — соотношение констант скоростей, характеризующих реакцию сшивания стабилизированного и нестабилизированного полиолефина; r — относительная реакционная способность антиоксиданта, $[i]$ — количество пероксида, которое вызывает образование такого же числа поперечных связей в нестабилизированном полиолефине, что и $[i']$ — в стабилизированном.

Таким образом, по соотношению $[i]$ и $[i']$ можно оценить относительную реакционную способность антиоксиданта. У антиоксидантов фенольного типа последняя выше, чем у антиоксидантов аминного типа. Ниже приведены значения r и k для системы полиэтилен — дикумилпероксид; в скобках — данные, полученные в случае 1,3-ди-*трет*-бутилпероксиизопропилбензола [23]:

	r	k
N-Фенил-N'-циклогексил- <i>n</i> -фенилендиамин	60	1,02
N,N'-Дифенил- <i>n</i> -фенилендиамин	90	0,97
N,N'-Динафтил- <i>n</i> -фенилендиамин	160(280)	0,99(0,90)
2,2'-Метилен-бис-(4-метил-6- <i>трет</i> -бутилфенол)	540(300)	0,91(0,86)
4,4'-Тио-бис-(3-метил-6- <i>трет</i> -бутилфенол)	1500	0,83

Для интенсификации процесса пероксидного сшивания в композицию могут быть введены соагенты сшивки, роль которых обычно выполняют сера или полифункциональные мономеры (дивинилбензол, триалилцианурат, триметилпропантриметилакрилат, тетраметакрилат пентаэритрита) [2].

На кинетические параметры структурирования влияет также и введение наполнителя, поскольку скорости элементарных реакций, протекающих на поверхности наполнителя и в объеме полимера отличаются [21]. Это различие обусловлено избирательной адсорбцией реагентов на поверхности раздела и участием в реакциях функциональных групп наполнителя. Адсорбционное взаимодействие пероксидов с поверхностью наполнителя можно нивелировать путем внесения добавок (например, поли-1,2-дигидро-2,2,4-триметилхинолина), адсорбирующихся на поверхности наполнителя в первую очередь.

Наполнители, содержащие на поверхности кислые центры (сажа, каолин и др.), вызывают неэффективный (нерадикальный) распад пероксида. В результате снижается эффективность и плотность сшивания, изменяются физико-механические характеристики структурированного полимера (табл. 3).

Свойства сшитых полиолефинов определяются множеством факторов, важнейший из которых — показатель сшивания. В ряде работ используют понятие плотности сшивки, которое либо совпадает с понятием показателя сшивания, либо выражается как: а) концентрация эффективных цепей, б) число мест сшивки, отнесенное к 1000 углеродных атомов,

Таблица 3

Физико-механические характеристики сшитого наполненного ПЭНП ($d = 0,917$ г/см³, содержание дикумилпероксида равно 2,5 масс.%) [17]

Наполнитель	c_n , %	σ_p , МПа	l , %	$\Delta\Sigma$, %
—	—	14,5	500	45,0
Мел	10,0	12,0	350	30,0
Мел	20,0	13,5	300	23,0
Тальк	10,0	11,0	360	23,0
Каолин	20,0	8,0	120	83,0
Каолин	30,0	9,0	100	60,0

Обозначения: c_n — содержание наполнителя; σ_p — разрушающее напряжение при растяжении; l — относительное удлинение при разрыве; $\Delta\Sigma$ — деформация под нагрузкой 5 Н при 200° С.

* Плотность сшивания оценивается по величине деформации.

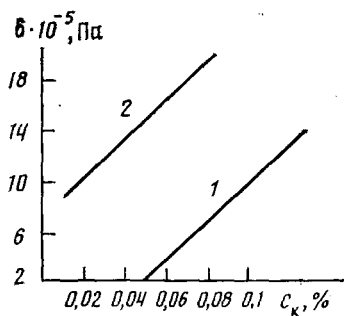


Рис. 6. Зависимость плотности сшивания (оценивается по модулю сдвига δ) полиэтилена разной плотности от содержания активного кислорода c_K в системе: 1 — $d=0,924$ г/см³, 2 — $d=0,960$ г/см³

в) молекулярная масса участка цепи, заключенного между двумя узлами (M_c) [6, 13].

Величина показателя сшивания полиолефинов определяется температурой процесса, концентрацией активного кислорода (рис. 6), структурно-морфологическими особенностями полимера, природой и концен-

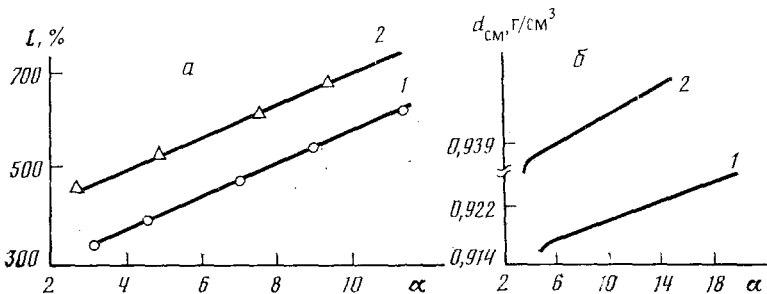


Рис. 7. Зависимость относительного удлинения l (а) и плотности $d_{сш}$ (б) сшитого полиэтилена различной плотности (1 — $d=0,924$ г/см³, 2 — $d=0,960$ г/см³) от коэффициента набухания α , определенного при 140° С [6]

трацией прочих ингредиентов композиции [24]. С увеличением показателя сшивания снижается относительное удлинение [24] (по другим данным [13] — не изменяется) и плотность полиолефинов (рис. 7), их деформируемость под действием механических нагрузок (рис. 8). Содержание гель-фракции мало изменяется с изменением плотности сшивания (рис. 9). Дело в том, что уже при небольших ее значениях экстрагируемая часть полимера мала. Теоретически для образования нерастворимого геля достаточно двух узлов сшивания на среднемассовую макромолекулу, однако в зависимости от ММР полиолефина содержание гель-фракции может быть различным при одном и том же показателе сшивания [25].

Поскольку основной областью применения сшитых композиций является электротехническая промышленность, необходимо знать факторы, определяющие их диэлектрические характеристики. К ним относятся содержание, летучесть и полярность компонентов полимерной композиции. Повышение полярности и снижение летучести приводит к ухудшению диэлектрических показателей.

Степень кристалличности и размер элементарной ячейки сшитого полиолефина не зависят от типа и содержания пероксида [26, 27]. Так, если для ПЭНП ($d=0,917$ г/см³) она составляет ~65%, то для этого же полимера, сшитого в расплаве 2,5-диметил-2,5-ди-*трет*-бутилпероксигексаном или 2,5-диметил-2,5-ди-*трет*-бутилпероксигексином-3, она равна 33—37% при концентрации пероксида в композиции 0,5—4,5%. Средний размер кристаллитов составляет 70 Å [27]. Интересно выяснить, существует ли преимущественное протекание процесса структурирования в аморфной или в кристаллической фазах полимера. Пока нет единого мнения о характере расположения поперечных связей по фазам полиолефинов. Однако едва ли следует говорить о вероятности протекания

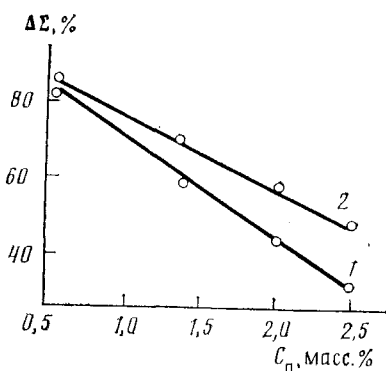


Рис. 8

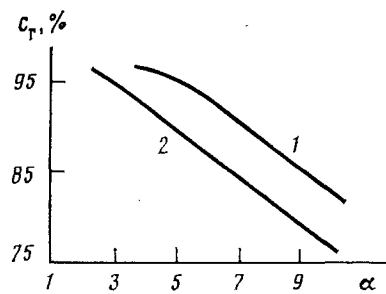


Рис. 9

Рис. 8. Зависимость степени деформации $\Delta\Sigma$ сшитого ПЭНП под нагрузкой 5Н при 200°С от концентрации пероксида c_p (1 — 2,5-диметил-2,5-ди-трет-бутилпероксигексан, 2 — 2,5-диметил-2,5-ди-трет-бутилпероксигексин-3)

Рис. 9. Зависимость содержания гель-фракции c_g в полиэтилене различной плотности от коэффициента набухания α [6]: 1 — $d = 0,960$ г/см³, 2 — $d = 0,924$ г/см³

процесса структурирования в той или иной фазе [28] в тех случаях, когда он осуществляется в расплаве полимера, а фазовая структура формируется по окончании процесса структурирования, при охлаждении образца.

VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выше мы рассмотрели современное состояние проблемы пространственного структурирования полиолефинов химическими методами. Вне сферы нашего внимания остались вопросы технологии, специфика и обширность которых требует отдельного рассмотрения.

В настоящее время совершенно очевидно, что по степени промышленного освоения и практической значимости ведущее положение пока занимает метод сшивания полиолефинов органическими пероксидами при термическом разложении последних. Он же является и наиболее изученным. Последующее развитие и совершенствование этого метода требует, во-первых, изучения механизма термического распада органических пероксидов в полиолефинах и модельных углеводородах с целью критического анализа принятого механизма процесса структурирования; во-вторых, разработки и организации промышленного производства эффективных структурирующих агентов нового поколения. Представляется также целесообразным изучение структурирующего действия смесей органических пероксидов, как одного из путей повышения эффективности процесса и совершенствования технологии.

Наиболее прогрессивным с точки зрения промышленной реализации является структурирование полиолефинов органическими пероксидами при разложении их под действием СВЧ-поля. Для развития этого направления необходимо изучение кинетики и механизма микроволнового сшивания, разработка и освоение промышленного производства полярных пероксидов.

Рядом бесспорных преимуществ обладает метод структурирования полиолефинов органосиланами, что обусловило его интенсивное промышленное освоение (только в Западной Европе этим занято примерно 25 фирм), несмотря на сравнительно малую изученность. Однако этот метод имеет ограниченное применение, в основном для сшивания тонкостенных изделий, например, при изготовлении труб, ориентированных пленок, упаковочных материалов с повышенной стойкостью к воздействию влаги и агрессивных сред и с пониженной газопроницаемостью, для изоляции проводов и кабелей. Механизм структурирования органосиланами и взаимосвязь состав — структура — свойства мало изучены.

В целом сшивающиеся композиции должны стать предметом интенсивных исследований на основе современных теоретических подходов и с использованием современных методов изучения кинетики, структуры и свойств полимеров, что обеспечит успешное развитие этого направления и получение материалов с ценными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982. 356 с.
2. Сирота А. Г.//Модификация структуры и свойств полимеров. Л.: Химия, 1985. С. 138, 139.
3. Радо Р., Лазар М.//Высокомолекуляр. соединения. 1961. Т. 2. С. 310.
4. Радо Р.//Там же. 1962. Т. 4. С. 1746.
5. Charlesby A., Libby D., Ormerod M.//Proc. Roy. Soc. 1961. V. A262. P. 207.
6. Köhulen E.//Kunststoffe. 1970. B. 60. S. 883.
7. Hulse G. E., Kersting R. J., Wurjel D. R.//J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1981. V. 19. P. 655.
8. Boer J., Penning A. J.//Polymer. 1982. V. 23. P. 1944.
9. Энтелс С. Г., Тигер Р. П.//Кинетика реакций в жидкой фазе. М.: Химия, 1974. С. 242.
10. Runies C. J., Kamath V. R., Sheppard C. S.//Polymer. Prepr. 1981. V. 22. P. 116.
11. Коноваленко Н. Г., Климанова Л. Б., Сафроненко Е. Д., Евдокимов Е. И.//Пластич. массы. 1978. № 11. С. 9.
12. Хватова Т. П., Сафроненко Е. Д., Климанова Л. Б., Фирсов Ю. И. Сшивание полиолефинов органосиланами. М.: НИИТЭХИМ, 1980. 17 с.
13. Voight H. U.//Kaut. und Gummi, Kunst. 1976. B. 29. S. 17.
14. Markel H., Wiedenman R.//Siemens Forsch.-Entwicklungsber. 1973. B. 2. S. 85.
15. Антоновский В. Л.//Органические перекисные инициаторы. М.: Химия, 1972. С. 395.
16. Chodak J., Rado R.//J. Polym. Sci. Polym. Symp. 1975. V. 13. P. 133.
17. Иванчев С. С., Иванова Н. Г., Евдокимов Е. И.//Пластич. массы. 1978. № 7. С. 16.
18. Ballini G., Portolany A.//Atti Congr. Intern. Mat. Plast. 1963. V. 15. P. 247.
19. Мышковский В. И., Нудельман З. Н., Антоновский В. Л.//Каучук и резина. 1980. № 10. С. 20.
20. Simunkova D.//Plast. Hmoty and Kauc. 1970. V. 7. P. 207.
21. Иванчев С. С.//Радикальная полимеризация. Л.: Химия, 1985. С. 198.
22. Menges G., Kircher K., Franzhoch B., Hoffacker W.//Kunststoffe. 1979. B. 69. S. 430.
23. Simunkova D.//Plaste and Kaut. 1971. B. 18. № 2. P. 92.
24. Hummel R.//Kaut. und Gummi. 1968. B. 21. № 2. S. 240.
25. Замотаев В. П.//Пластич. массы. 1986. № 11. С. 10.
26. Комитов П., Каргалов П., Михнев Б., Полизов Х.//Научн. тр. Пловдивского ун-та физ. 1978/1979. Т. 16. № 2. С. 77.
27. Иванова Н. Г., Глебо А. С., Евдокимов Е. И. и др.//Пластич. массы. 1976. № 8. С. 49.
28. Кашаев Р. С., Прокопьев В. П., Дебердеев В. Я. и др.//Высокомолекуляр. соединения. 1984. Т. Б26. С. 115.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»,
Ленинград