

PACS 61.10-i

Кількісне визначення ефективності органічних пероксидів у процесі зшивання поліетилену

Шийчук О.В., Токарик Г.В.

Прикарпатський університет ім. В. Стефаника, кафедра біоорганічної хімії, Шевченка 57, 76000 Україна

Методом логарифмічної шкали оброблено експериментальні дані з пероксидно-ініційованого зшивання поліетилену високого тиску. Встановлено, що ефективний вихід зшивок макромолекул становить величину в межах від 0,8 до 1,8 молів на моль пероксиду, а ефективний вихід розривів макромолекул – від 0,3 до 1,0.

Стаття поступила до редакції 1.12.1999; прийнята до друку 18.12.1999

I. Вступ

Зшивання макромолекул поперечними ковалентними зв'язками є перспективним методом покращення фізико-механічних властивостей полімерних конструкційних матеріалів. Особливу увагу дослідників привертає поліетилен, який є одним з найбільш поширених полімерів і легко утворює зшиті сіткові структури під впливом органічних пероксидів [1-4]. Реакції зшивання макромолекул поліетилену відбуваються за вільно-радикальним механізмом, проміжними активними частинками якого є аліфатичні і ароматичні радикали: метильний, фенільний, трет-бутильний, трет-бутоксильний та інші, які утворюються під час термолізу пероксидів. Здатність відривати атом водню від полімерного ланцюга залежить від стійкості вільного радикалу і тому різні типи пероксидів забезпечують різну ефективність зшивання. Окрім того, на кінетичні параметри процесу значною мірою впливає молекулярна структура полімеру: середні молярні маси, полідисперсність і розгалуженість макромолекул, наявність подвійних зв'язків

і карбонільних груп тощо.

Разом з тим, набутий досвід з пероксидного зшивання поліетилену переважно містить інформацію якісного характеру, оскільки дослідники обмежуються порівнянням даних з накопичення масової частки гелю - нерозчинної фракції полімеру. Застосування широко відомого рівняння Чарлзбі-Піннера обмежується тим, що молекулярно-масовий розподіл переважної більшості промислових зразків поліетилену належить до логарифмічно-нормального типу і суттєво відрізняється від найбільш ймовірного розподілу, який є необхідним для коректного застосування рівняння Чарлзбі-Піннера [5]. З огляду на необхідність кількісного визначення інтенсивності процесу зшивання, розроблено новий підхід, який ґрунтується на використанні давно відомої логарифмічної системи координат разом з моделюванням за методом Монте-Карло [6]. В даній роботі за новим методом виконано кількісне визначення відносного виходу зшивок і розривів макромолекул на кожну витрачену молекулу ініціатора.

Кінетичні параметри зшивання поліетилену в присутності органічних пероксидів.

Марка пероксиду	m	b	C_{g_s} ммоль/кг	λ	N_{c,g_s} ммоль/кг	E_c	E_s
1	2	3	4	5	6	7	8
Lx-500 (\diamond)	-0.787	0.562	5.17	0.59	8.906	1.722	1.009
Px SB (\square)	-0.855	0,608	5.14	0.38	8.189	1.592	0.605
Px 14 (Δ)	-0.859	0,569	4.59	0.37	8.144	1.771	0.650
Lx 130 (\circ)	-0.749	0,716	9.05	0.70	9.309	1.029	0.722
Lx 101 (+)	-0.860	0,853	9.81	0.36	8.132	0.829	0.302

II. Експериментальна частина

Для розрахунку ефективності зшивання макромолекул в присутності органічних пероксидів використано числові дані з вмісту гелю у зшитому поліетилені, запозичені з ґрунтовної роботи [7], де за необхідності можна знайти більш детальний опис експериментів. Вихідним полімером був поліетилен високого тиску марки Тіполен (FA2210) з такими молекулярно-масовими характеристиками: $M_n = 20,98$ кг/моль, $M_w = 87,503$ кг/моль, $M_z = 288,75$ кг/моль. В якості зшиваючих агентів використано ароматичні та аліфатичні пероксиди п'яти торгових марок: дикумілпероксид (марки Lx-500 та Px-SB);

1,3-біс(2-трет-бутил-перокси-ізопропіл)-бензол (Px-14); 2,5-диметил-2,5-біс(трет-бутил-перокси)-гексан (Lx-101) та 2,5-диметил-2,5-біс(трет-бутил-перокси)-гексин-3 (Lx-130). Первинні експериментальні дані оброблено за допомогою програми Graph Processor і трансформовано до вигляду: десятковий логарифм масової частки золю ($\lg S$) залежно від логарифма еквівалентної концентрації пероксиду ($\lg C$), - див. рис 1. Засобами Microsoft Excel за методом найменших квадратів побудовано прямі тренду відповідно до лінійного рівняння апроксимації:

$$\lg S = m \cdot \lg C + b, \quad (1)$$

де b – точка перетину апроксимаційної прямої з вертикальною віссю, а m – коефіцієнт нахилу лінійної залежності. Значення гелю-точки в координатах еквівалентної концентрації пероксиду, C_g (ммоль/кг), визначено за рівнянням:

$$\lg C_g = -b/m. \quad (2)$$

За допомогою програми GelSim5 виконано моделювання процесу зшивання для полімеру з початковим логарифмічно-нормальним розподілом і значеннями середніх молекулярних мас, відповідними до експериментальних. Побудову ліній тренду і знаходження критичної концентрації зшивок у точці гелю, N_{cg} (ммоль/кг), виконано за вищеописаною методикою. Ефективний вихід зшивок, E_c (у моль на 1 моль пероксиду), вираховано за формулою:

$$E_c = N_{cg} / C_g, \quad (3)$$

а ефективний вихід розривів, E_s , відповідно

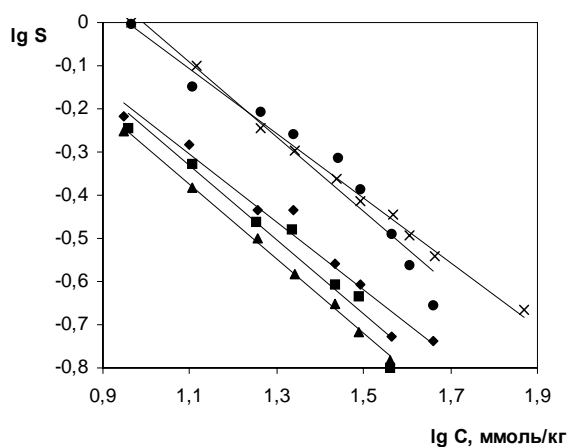


Рис.1. Експериментальні залежності вмісту золю від еквівалентної концентрації пероксиду.

дорівнює:

$$E_s = E_c \cdot \lambda. \quad (4)$$

III. Результати та обговорення

Рисунок 1 демонструє залежності вмісту золю від еквівалентної концентрації пероксиду в логарифмічних координатах. При цьому символи означають експериментальні точки, а лінія – апроксимацію, побудовану за методом найменших квадратів. Параметри апроксимаційних прямих, а саме: коефіцієнт нахилу m і точка перетину з вертикальною віссю b представлено в таблиці (колонки 2,3). Всі випробувані експериментальні залежності вмісту золю від концентрації пероксиду добре спрямляються в логарифмічних координатах, що дало можливість з високою точністю визначити концентрації пероксидів у гель-точці – див. колонку 4 таблиці.

На рисунку 2 показано аналогічні залежності, побудовані за результатами моделювання при різних співвідношеннях кількості розривів до кількості зшивок макромолекул. Як бачимо, із зменшенням відносної частки реакцій зшивання, λ , коефіцієнти нахилу отриманих залежностей поступово зменшуються. За графіком залежності коефіцієнта нахилу m від параметру λ (рис. 3а) і попередньо отриманими значеннями m знайдено реальні співвідношення концентрації розривів і зшивок в процесі пероксидного зшивання поліетилену. Як видно з таблиці (колонка 5), вказане співвідношення змінюється в межах від 0,36 до 0,7. В колонці 6 представлено значення критичної концентрації зшивок, необхідної для утворення гелю при відповідному значенні параметра λ , визначені за даними рисунка 3б. В таблиці наведено також ефективні виходи зшивок і розривів на 1 моль еквівалентної концентрації пероксиду – колонки 7 і 8. Цифрові дані з колонки 7 свідчать, що ароматичні пероксиди мають помітно вищу ефективність ініціювання зшивок у поліетилені порівняно з пероксидами аліфатичної структури. Це можна пояснити їх більш високою стійкістю

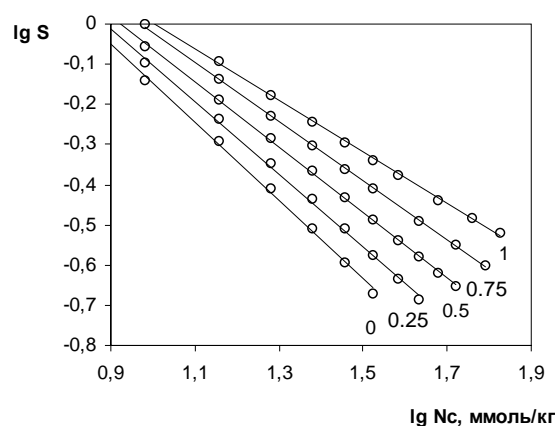


Рис.2. Залежність вмісту золю від концентрації зшивок за даними комп'ютерного моделювання. Співвідношення розривів і зшивок вказано цифрами біля прямих.

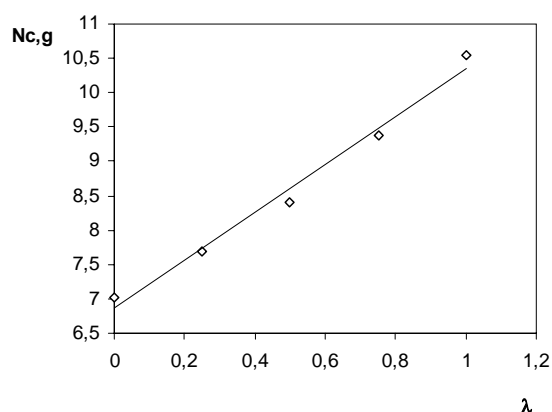
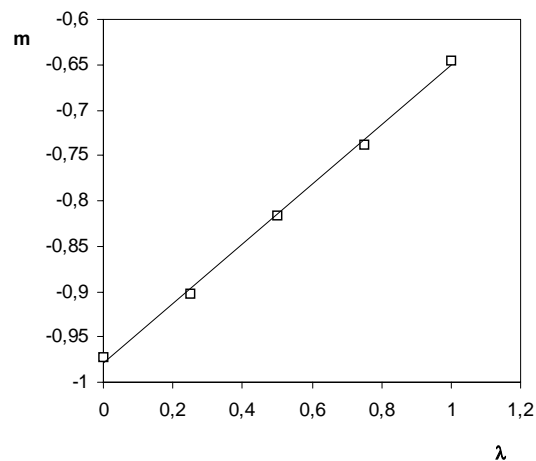


Рис.3. Залежність коефіцієнта нахилу m (а) та критичної концентрації зшивок в точці гелю N_{cg} (б) від співвідношення розривів і зшивок макромолекул λ .

за рахунок делокалізації неспареного

електрона у π -електронній системі ароматичного ядра. Щодо ефективності виходу розривів макромолекул, то цей параметр не має чіткого взаємозв'язку з структурою молекули пероксиду. Більше того, дві випробувані марки дикумілпероксиду – Lx-500 і Pх-SB помітно відрізняються за ефективним виходом розривів – див. колонку 8 таблиці. Очевидно, на швидкість утворення розривів макромолекул під час зшивання поліетилену певною мірою впливають домішки, які завжди присутні у промислових зразках пероксидів.

IV. Висновки

За допомогою раніше розробленої методики виконано кількісне визначення ефективних виходів зшивок і розривів у процесі пероксидно-ініційованого зшивання поліетилену. Встановлено, що ароматичні пероксиди забезпечують більш високий вихід зшивок на моль використаного ініціатора, ніж пероксиди аліфатичної структури.

- [1] Ghosh P., Dev D., Charrabarti A. Reactive melt processing of polyethylene: effect of peroxide action on polymer structure, melt reology and relaxation behavior // *Polymer*. 38. pp.6175-6180 (1997).
- [2] Smedberg A., Hjertberg T., Gustafsson B. Crosslinking reactions in an unsaturated low density polyethylene // *Polymer*. 38. pp.4127-4138 (1997).
- [3] Sajkiewicz P., Phillips P.J. Peroxide crosslinking of linear low density polyethylenes with homogenous distribution of short chain branching // *J. Polym. Sci., A, Polym.Chem.* 33(5), pp.853-862 (1995).
- [4] Celina M., Geoge G.A. Characterization and degradation studies of peroxide and silane crosslinked polyethylene // *Polym. Degrad. & Stab.* 48(2), pp.297-312 (1995).
- [5] Charlesby A. *Atomic Radiation and Polymers*. Pergamon Press, Oxford. (1960).
- [6] Shyichuk A.V. A way to gel-point determination // *Eur. Polym. J.* 32(9), pp.1167-1168 (1996).
- [7] Калафски Л. *Химическое пространственное структурирование и модификация полиолефиновых систем*. Дис. ...канд. хим. наук. Львов, (1988).

Quantitative determination of efficiency of organic peroxides during a ligation of polyethylene.

Shyichuk A.V., Tokaryk G.V.

Experimental data on peroxide-induced crosslinking of high-pressure polyethylene have been treated by means of logarithmic scale method. The effective yield of crosslinking has been found to be valua 0,8 to 1,8 mole per peroxide mole and the effective field of scission – 0,3 to 1,0.