

MARIA UHNIAT, STANISŁAW KUDŁA, MARIAN ZEMLAK, WOJCIECH BALCEROWIAK

Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej Błachownia
ul. Energetyków 9, 47-225 Kędzierzyn-Koźle

Reometryczne badania procesu sieciowania polietylenu i kopolimerów etylenu wobec nadtlenuków

Cz. III. WPŁYW STĘŻENIA I RODZAJU NADTLENUKU NA SZYBKOŚĆ PROCESU^{*)}

RHEOMETRIC STUDIES ON THE PROCESS OF POLYETHYLENE OR ITS COPOLYMERS' CROSSLINKING IN THE PRESENCE OF PEROXIDES. Part III. EFFECTS OF THE CONCENTRATION AND TYPE OF PEROXIDE ON THE PROCESS RATE

Summary — Kinetics of the processes of low density polyethylene (PE-LD) crosslinking in the presence of three commercial organic peroxides: dicumyl (Di-Cup R), *t*-butylcumyl (Interox BCUP) or 2,5-dimethyl-2,5-di-(*t*-butylperoxy)-hexyne (Interox DYBP) ones were compared using rheometric method. Ranges of the peroxides themselves decompositions temperatures were determined using TA-TG and DSC methods. All of them underwent thermal decompositions in the range of temperature 170–200 °C (Table 1, Figs. 1 and 2). Rheometric studies on PE-LD crosslinking process were carried out in the range of temperature 170–200 °C in the presence of peroxides used in concentrations from 1.0 to 3.0 wt. %. Scheme of crosslinking process with the model of kinetic equation resulted from it, related to non-branched chain reactions, were assumed in kinetic considerations. All this enabled to determine the kinetic equation coefficients [equation (12), Table 3] from characteristic parameters of rheometric curves (Table 2) and then to determine rate constants of torque changes (k_x) in the crosslinking process (Table 4) as well as activation energies (E_a) of the processes activated with one of three chosen peroxides (Table 5). Dicumyl peroxide appeared to be most effective in the crosslinking process in the temperature range investigated. It allowed reaching the highest values of maximal torque (M_{max}) during the shortest time and E_a of the process was 119.2 kJ/mol. E_a values of crosslinking processes in the presence of the other peroxides were significantly higher, while M_{max} values were in those cases approximately twice lower than M_{max} values reached in the presence of dicumyl peroxide.

Key words: polyethylene, rheometry, crosslinking, organic peroxides, kinetics, activation energy.

Obecna praca stanowi kontynuację naszych badań opisanych w [1] i [2]. Publikacja [1] dotyczyła reometrycznej metody kontroli przebiegu procesu sieciowania z zastosowaniem Wulkamtru WG-03 i oceny powtarzalności metody. W pracy [2] przedstawiliśmy wyniki przeprowadzonych tą metodą badań porównawczych szybkości procesów sieciowania polietylenu małej gęstości

(PE-LD), kopolimeru etylenu z octanem winylu (E/VAC) i polietylenu liniowego małej gęstości (PE-LLD) wobec nadtlenuku dikumylu. Zgodnie ze sposobem zaproponowanym w publikacjach [3] i [4] obliczyliśmy stałe szybkości i wartości energii aktywacji procesu sieciowania (w warunkach pomiarów reometrycznych) na podstawie zmian wartości momentu skręcającego.

Podane w naszej pracy [2] zależności kinetyczne nie obejmowały wpływu początkowego stężenia (c_0) nad-

^{*)} Cz. II — por. [2].

tlenku na szybkość procesu sieciowania. Niniejsza publikacja dotyczy natomiast porównawczych badań szybkości sieciowania PE-LD wobec trzech nadtlenuków organicznych z uwzględnieniem tego stężenia. W przypadku wybranego układu polimer-nadtlenek w stałej temperaturze, stężenie c_0 decyduje zarówno o szybkości procesu sieciowania, jak i stopniu usieciowania polimeru, wywierającym wpływ na właściwości końcowego wyrobu. W tej części pracy wyznaczaliśmy parametry kinetyczne procesu sieciowania PE-LD wobec nadtlenuku dikumylu, nadtlenuku *t*-butylokumylu i 2,5-dimetylo-2,5-di(*t*-butyloperoksy)-heksynu-3.

NADTLENKI ORGANICZNE JAKO INICJATORY PROCESU SIECIOWANIA POLIETYLENU

W badaniach procesu sieciowania tworzyw polietylenowych stosuje się jako inicjatory różne nadtlenuki organiczne, np. nadtlenek dikumylu, benzoilu, di-*t*-butylu, *t*-butylokumylu oraz 2,5-dimetylo-2,5-di(*t*-butyloperoksy)-heksan, 2,5-dimetylo-2,5-di(*t*-butyloperoksy)-heksyn-3 i inne [5—11]. Najszerzej stosowany w przemysłowych technologiach wytwarzania sieciujących odmian polietyleny (przeznaczonych np. na izolacje kabli elektroenergetycznych i osprzętu elektrotechnicznego, rury na gorącą wodę bądź też na wyroby termokurczliwe) jest nadtlenek dikumylu i dlatego ten inicjator był najczęściej badany [12—18]. Dobre jego właściwości inicjujące w procesie sieciowania PE wynikają z tego, że łatwo ulega on rozkładowi na wolne rodniki, zdolne do odrywania wodoru z makrocząsteczki polimeru i utworzenia makrorodnika. Temperatura rozkładu nadtlenuku dikumylu mieści się w obszarze temperatury dobrego uplastycznienia tworzyw polietylenowych. Niska temperatura topnienia, ok. 38 °C, i dobra mieszalność z PE ułatwiają jego homogenizację w stosunkowo niskiej (<130 °C) temperaturze, w której jeszcze nie zachodzi szybki rozkład nadtlenuku. Nadtlenek dikumylu charakteryzuje się także stosunkowo znaczną trwałością ułatwiającą transport, magazynowanie i zwiększającą bezpieczeństwo pracy.

Zwykle bada się wpływ małych ilości nadtlenuków (do 1 % mas.) na właściwości po usieciowaniu PE-LD, PE-HD i PE-LLD oraz kopolimerów E/VAC [12, 13, 19, 20]. W pracy [21] przedstawiono wyniki prowadzonych metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) badań wpływu stężenia nadtlenuków na kinetykę sieciowania PE-LD. Abraham i wsp. [22] określili wpływ stężenia nadtlenuku dikumylu (od 0,5 do 2,0 % mas.) oraz temperatury (160—170 °C) na zmianę naprężenia podczas mieszania w plastografie Brabendera PE-LD i mieszaniny PE-LD z PE-LLD o składzie 75:25, a także wpływ tych czynników na zawartość żelu w polimerze po usieciowaniu oraz zależności pomiędzy tą ostatnią wielkością a właściwościami wytrzymałościowymi przy rozciąganiu (wydłużenie przy zerwaniu, moduł Younga).

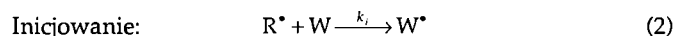
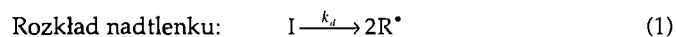
PODSTAWY FIZYKOCHEMICZNE PRZYJĘTE W INTERPRETACJI WYNIKÓW BADAŃ REOMETRYCZNYCH SZYBKOŚCI PROCESU SIECIOWANIA

Reakcja rozkładu nadtlenuku jest reakcją jednocząsteczkową, której cechą charakterystyczną jest to, że niezależnie od stężenia początkowego ten sam stopień przemiany zostaje osiągnięty w tym samym czasie [23]. Można ją opisać równaniem kinetycznym pierwszego rzędu.

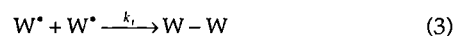
Szybkość reakcji sieciowania w stałych warunkach (przede wszystkim w stałej temperaturze) zależy wyłącznie od szybkości rozpadu nadtlenuku i dlatego szybkość sieciowania można również opisać równaniem kinetycznym pierwszego rzędu [4, 24]. W stałej temperaturze, w czasie od chwili zakończenia okresu indukcji do chwili zakończenia procesu *quasi*-stacjonarnego, stałe szybkości rozpadu nadtlenuku i sieciowania nie zmieniają się. W myśl powyższych uogólnień w pracach [2—4] obliczano szybkość zmian momentu skręcającego podczas sieciowania tworzyw poliolefinowych posługując się równaniem kinetycznym pierwszego rzędu. Wymiar stałej szybkości *k* w takim równaniu, zgodnie z przyjętym modelem, zależy tylko od wybranej jednostki czasu. Wartość stężenia nadtlenuku — inicjatora sieciowania — w tak dobranym równaniu zmian reometrycznych nie występuje. Trudno więc na podstawie tego modelu rozpatrywać zależności pomiędzy stężeniem nadtlenuku w badanym polimerze a szybkością przebiegu procesu sieciowania.

Przeanalizowaliśmy możliwość obliczenia szybkości reakcji sieciowania za pomocą sposobu przyjmowanego często w obliczeniach kinetycznych nierozgałęzionych reakcji łańcuchowych, zakładającego występowanie stanu stacjonarnego [23]. W chemii polimerów ten właśnie sposób obliczeń kinetycznych jest przyjęty w przypadku rodnikowych procesów polimeryzacji inicjowanych nadtlenukami [25, 26].

Rozważania kinetyczne oparliśmy na ogólnie znanym schemacie rodnikowego procesu sieciowania, który w uproszczeniu przedstawić można następująco:



Terminacja (zakończenie) łańcucha kinetycznego:



gdzie: *I* — nadtlenkowy inicjator, R^* — rodnik powstały z rozkładu nadtlenuku, *W* — makrocząsteczka polimeru, W^* — makrorodnik, *W*–*W* — usieciowany polimer, oraz odpowiednio: k_d , k_i , k_t — stałe szybkości rozkładu nadtlenuku, inicjowania łańcucha, terminacji (zakończenia) łańcucha.

Szybkość poszczególnych etapów sieciowania można wyrazić równaniami:

$$V_i = \frac{d[W^*]}{dt} = 2f \cdot k_d c_0 \quad (4)$$

a po przyjęciu $k_i = 2f \cdot k_d$

$$V_i = \frac{d[W^*]}{dt} = k_i c_0 \quad (5)$$

$$V_t = -\frac{d[W^*]}{dt} = k_t [W^*]^2 \quad (6)$$

gdzie: V_i — szybkość inicjowania z uwzględnieniem reakcji rozkładu nadtlenu, V_t — szybkość terminacji łańcucha kinetycznego i sieciowania polimeru, f — ułamekowy udział wolnych rodników powstałych z rozkładu inicjatora nadtlenu i czynnych w procesie inicjowania, c_0 oraz $[W^*]$ — odpowiednio, stężenia: inicjatora i makrorodników.

Stężenia makrocząsteczek polimeru $[W]$ nie uwzględniono z powodu jego dużego udziału w mieszaninie i faktu, że, teoretycznie biorąc, każdy atom wodoru makrołańcucha może wchodzić w reakcje tworzenia makrorodnika.

W konsekwencji przyjętego pojęcia stanu stacjonarnego zakłada się, że stężenie obecnych w układzie rodników jest stałe. Oznacza to, że szybkość powstawania rodników w tym stanie (V_i) i szybkość ich zaniku (V_t) są sobie równe.

Porównując równania (5) i (6) otrzymuje się

$$k_i c_0 = k_t [W^*]^2 \quad (7)$$

Z równania (7) można określić stężenie makrorodników jako:

$$[W^*] = \sqrt{\frac{k_i}{k_t}} \cdot \sqrt{c_0} \quad (8)$$

Przyjmując, że sieciowanie zachodzi głównie w wyniku reakcji rekombinacji makrorodników, i że szybkość sieciowania (V_s) jest równa szybkości terminacji łańcucha kinetycznego (V_t) można ją wyrazić, zgodnie z równ. (3) i (6), w postaci:

$$V_s = \frac{-dW^*}{dt} = k_z \cdot \left(\sqrt{\frac{k_i}{k_t}} \cdot \sqrt{c_0} \right)^2 = k_i \cdot c_0 \quad (9)$$

Z równania (9) wynika, że szybkość sieciowania w funkcji stężenia początkowego inicjatora jest zależnością liniową.

Do wniosku o liniowej zależności pomiędzy szybkością sieciowania tworzyw poliolefinowych a stężeniem początkowym nadtlenu można dojść opierając się na kinetycznej prawidłowości jednocząsteczkowej reakcji rozkładu nadtlenu, według której niezależnie od stężenia początkowego taki sam stopień przemiany zostaje osiągnięty w takim samym czasie. Można więc oczekiwać, że w stałej temperaturze wartości momentu skręcającego odpowiadające 10-proc. (M_i) i 90-proc. (M_{90}) zmianie tego momentu na krzywej reometrycznej będą osiągnięte po stałych czasach (t_i i t_{90}) w odniesieniu do każdej wartości c_0 .

Podjęliśmy próbę wyprowadzenia prostej zależności pomiędzy zmianą momentu skręcającego w czasie od t_i do t_{90} (czyli $M_{90} - M_i$), wartością c_0 i temperaturą. Przyjęliśmy przy tym, że w odniesieniu do wybranego układu tworzywo polietylenowe—nadtlenu, w stałej temperaturze, zmiany momentu skręcającego w czasie są pro-

porcjonalne do zmian stopnia usieciowania. Drugie założenie to fakt, że stała szybkości reakcji sieciowania w stałej temperaturze, w przedziale czasu od t_i do t_{90} , zależy tylko od szybkości rozkładu nadtlenu na wolne rodniki i nie ulega zmianie.

Przyjęliśmy więc, że szybkość zmian momentu skręcającego jest liniową zależnością początkowego stężenia nadtlenu w sieciowanym tworzywie, którą można wyrazić w postaci:

$$\frac{dM}{dt} = k c_0 \quad (10)$$

gdzie: M — wartość momentu skręcającego w czasie t , t — czas od chwili rozpoczęcia pomiaru reometrycznego, k — stała szybkości zmian momentu skręcającego badanego układu polimer—nadtlenu.

Po rozdzieleniu zmiennych i scałkowaniu równania (10) w granicach wartości momentu skręcającego od M_i do M_{90} i odpowiadającego im czasu od t_i do t_{90} otrzymuje się równanie:

$$M_{90} - M_i = k_x (t_{90} - t_i) \cdot c_0 \quad (11)$$

w którym: k_x — stała szybkości zmiany momentu skręcającego w toku procesu sieciowania tworzyw polietylenowych wobec nadtlenu w przedziale czasu od t_i do t_{90} .

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

— Polietylen małej gęstości (PE-LD) o wskaźniku szybkości płynięcia (MFR) 2 g/10 min (producent Z. Ch. Blachownia w Kędzierzynie Koźlu),

— Nadtlenu dikumylu o nazwie handlowej „Di-Cup R” (producent Hercules, USA),

— Nadtlenu *t*-butylokumylu o nazwie handlowej „Interox BCUP” (producent Peroxide-Chemie GmbH, Niemcy),

— 2,5-dimetylo-2,5-di(*t*-butyloperoksy)-heksyn-3 o nazwie handlowej „Interox DYBP” (producent Peroxide-Chemie GmbH, Niemcy).

Wszystkie materiały były produktami handlowymi, stosowanymi w przemysłowych procesach technologicznych. Nie poddawano ich oczyszczaniu przed badaniami.

Badanie rozkładu nadtlenu

Przebieg rozkładu nadtlenu oceniano metodami termogravimetryczną i różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC).

Pomiary termogravimetryczne prowadzono metodą dynamiczną stosując termowagę TG-50 (szybkość ogrzewania 6 °C/min, temp. 25—260 °C, atmosfera azotu przepływającego z szybkością 100 ml/min). Próbkę o masie 10±0,001 mg umieszczano w płaskodennym, cylindrycznym tygielku i zamykano pokrywą z otworkami średnicy 1 mm.

Pomiary DSC prowadzono w takich samych warunkach, stosując różnicowy kalorymetr skaningowy DSC-30 w systemie termooanalitycznym TA-4000, firmy Mettler Toledo.

Badania reometryczne procesu sieciowania

W badaniach reometrycznych stosowano reometr oscylacyjny „Wulkametr WG-3”, opisany w [1, 2].

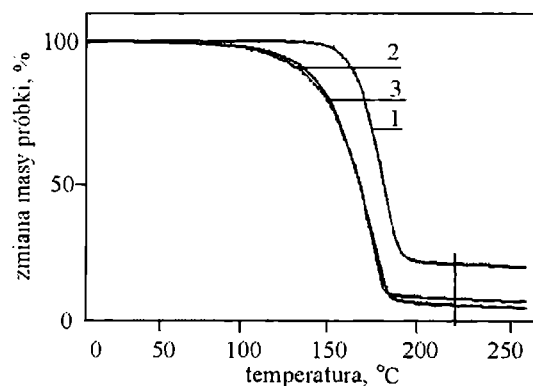
Przyrząd ten umożliwiał rejestrację zmian momentu skręcającego w funkcji czasu i odczyty wartości momentów charakteryzujących proces sieciowania, mianowicie maksymalny (M_{maks}), minimalny (M_{min}), M_{90} i M_i , oraz odpowiadających im wartości czasu: t_{maks} , t_{min} , t_{90} i t_i .

Badane mieszaniny sporządzano z PE-LD i określonego nadtlenu, którego stężenie w próbkach zmieniano w zakresie od 0,5 do 3,0 % mas. Próbki homogenizowano w stanie uplastycznionym metodą opisaną w [1] (wałcarka, temp. 125 °C, czas 10 min). Otrzymaną gorącą nieusieciowaną jeszcze masę prasowano na płyty grubości 5 mm w temp. 125 °C w ciągu 5 min i chłodzono pod ciśnieniem 5 MPa. Z uformowanych płyt wycinano krążki średnicy 40 mm i poddawano podczas sieciowania badaniom reometrycznym metodą opisaną w [2], polegającą na rejestracji wartości momentu skręcającego w toku badanego procesu. Pomiary reometryczne prowadzono w warunkach izotermicznych w przedziale temp. 170–200 °C.

WYNIKI BADAŃ

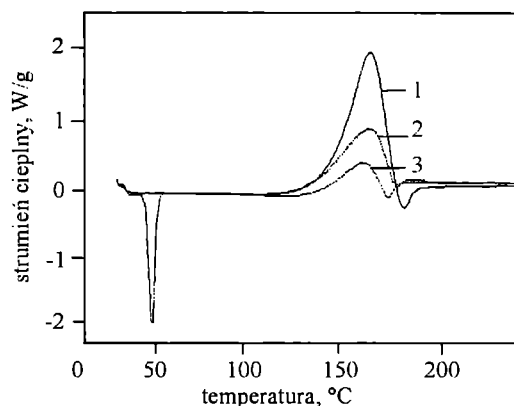
Termiczny rozkład nadtlenu

Wyniki badań termooanalitycznych trzech wytypowanych handlowych próbek nadtlenu przedstawiają



Rys. 1. Krzywe TG termicznego rozkładu badanych nadtlenu: 1 — „Di-Cup R”, 2 — „Interox BCUP”, 3 — „Interox DYBP”

Fig. 1. TG curves of thermal decomposition of peroxides investigated: 1 — Di-Cup R, 2 — Interox BCUP, 3 — Interox DYBP



Rys. 2. Krzywe DSC termicznego rozkładu badanych nadtlenu (oznaczenia krzywych jak na rys. 1)

Fig. 2. DSC curves of thermal decomposition of peroxides investigated (curves denotations as in Fig. 1)

rys. 1 i 2. Krzywe TG na rys. 1 obrazują ubytek masy towarzyszący rozkładowi termicznemu badanych nadtlenu. W temp. 220 °C ubytki te wynoszą: „Di-Cup R” — 80,98 % masy nadtlenu, „Interox BCUP” — 93,75 % i „Interox DYBP” — 96,00 %.

T a b e l a 1. Ogólna charakterystyka oraz wyznaczone z krzywych DSC wartości temperatury początku (P), maksimum efektu cieplnego (M) i końca (K) rozkładu badanych nadtlenu

T a b l e 1. General characteristic and, determined from DSC curves, temperatures of beginning (P), maximum of thermal effect (M) and end (K) of decompositions of peroxides investigated

Nazwa nadtlenu	Stan skupienia (20 °C)	Zawartość aktywnego tlenu, % mas.	Temperatura rozkładu w atm. N ₂ , °C		
			P	M	K
„Di-Cup R”	ciało stałe	5,9	141,6	168,4	183,5
„Interox BCUP”	ciecz	7,7	132,1	161,4	173,5
„Interox DYBP”	ciecz	11,1	125,7	167,8	181,3

Na rysunku 2 porównano krzywe DSC rozkładu badanych nadtlenu. Największy efekt egzotermiczny towarzyszy więc rozkładowi „Di-Cup R”. W tabeli 1 podano wyznaczone na podstawie krzywych DSC przybliżone wartości temperatury rozkładu: początkowej (P), odpowiadającej maksimum efektu cieplnego (M) i końcowej (K) badanych nadtlenu. Ich dokładne wyznaczenie utrudniały procesy endotermiczne następujące tuż po egzotermicznym rozkładzie; są to prawdopodobnie efekty odparowywania produktów rozkładu.

Wytypowane nadtlenu ulegają więc rozkładowi w zakresie temperatury, w którym PE-LD osiąga wysoki stopień uplastycznienia i łatwo odszczepia wodór, tworząc makrorodniki zdolne do reakcji sieciowania. Wszystkie one są zalecane przez producentów jako inicjatory procesów sieciowania PE-LD (np. [27]).

Reometryczne pomiary szybkości procesu sieciowania

Przebieg krzywych reometrycznych zarejestrowanych w reometrze typu „Wulkametr WG-03” i obrazujących proces sieciowania tworzyw polietylenowych pod

Wykresy obrazujące funkcje $(M_{90} - M_i) = f(c_0)$ mogą być przybliżone w obszarze $1 > c_0 > 3$ liniami prostymi opisanymi równaniem ogólnym:

$$M_{90} - M_i = ac_0 + b \quad (12)$$

T a b e l a 2. Wpływ rodzaju i stężenia nadtlenu (c_0) oraz temperatury na wartości M_i , M_{90} i $(t_{90} - t_i)$ wyznaczone w procesie sieciowania PE-LD wobec nadtlenuków „Di-Cup R”, „Interox BCUP” oraz „Interox DYBP”

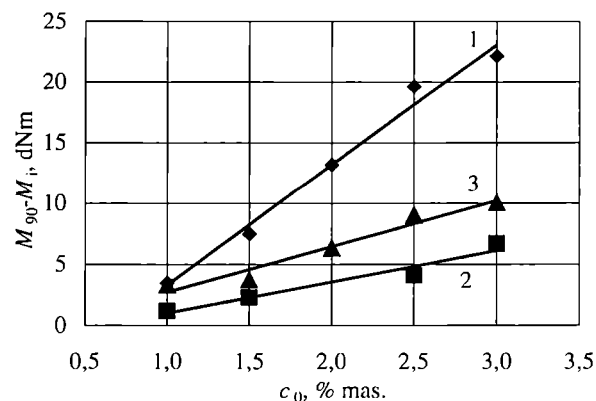
T a b l e 2. Effects of peroxide type and concentration (c_0) as well as temperature on the values M_i , M_{90} and $(t_{90} - t_i)$ determined for the process of PE-LD crosslinking in the presence of Di-Cup R, Interox BCUP or Interox DYBP

c_0 , % mas.	Wartości M_i , M_{90} i $t_{90} - t_i$ w temperaturze											
	170 °C			180 °C			190 °C			200 °C		
	M_i dNm	M_{90} dNm	$t_{90} - t_i$ s	M_i dNm	M_{90} dNm	$t_{90} - t_i$ s	M_i dNm	M_{90} dNm	$t_{90} - t_i$ s	M_i dNm	M_{90} dNm	$t_{90} - t_i$ s
„Di-Cup R”												
1,0	9,6	13,7	431	9,3	12,8	196	8,8	12,3	106	11,2	13,9	60
1,5	9,7	17,5	419	9,3	16,8	181	9,0	16,5	107	11,2	17,8	52
2,0	9,9	20,9	432	10,1	22,0	191	8,1	21,3	112	10,8	23,1	63
2,5	10,5	29,0	432	10,9	29,4	195	8,5	28,1	106	12,2	31,9	62
3,0	10,1	31,2	440	10,9	34,7	211	11,4	33,5	103	12,0	33,3	62
Wartość średnia			431			195			107			60
„Interox BCUP”												
1,0	9,1	11,6	623	8,9	10,8	217	9,0	10,2	106	8,4	9,3	73
1,5	9,0	12,5	626	9,1	11,7	255	8,9	11,2	128	8,5	10,2	63
2,5	9,5	14,8	697	8,9	13,1	252	8,6	12,7	144	8,6	12,6	71
3,0	9,1	15,9	715	9,0	14,0	296	8,7	15,4	101	8,3	15,2	80
Wartość średnia			665			255			120			72
„Interox DYBP”												
1,0				6,4	9,6	880	6,3	9,6	370	6,0	9,3	180
1,5				6,0	10,1	851	6,7	10,4	396	6,7	10,3	194
2,0				6,5	12,6	869	7,1	13,4	390	6,2	12,1	182
2,5				7,0	15,6	916	7,0	16,0	396	7,2	16,3	193
3,0				6,8	16,6	866	6,9	16,9	400	6,9	16,1	206
Wartość średnia						876			390			191

wpływem nadtlenuków przedstawiliśmy już w publikacjach [1, 2].

Wyniki omawianych obecnie badań reometrycznych, obejmujące wpływ temperatury i początkowego stężenia (c_0) nadtlenu w PE-LD na wartości M_{90} i M_i oraz różnice odpowiadających im czasów ($t_{90} - t_i$) w przypadku stosowanych nadtlenuków zestawiono w tabeli 2.

Z przedstawionych w tabeli 2 różnic czasu ($t_{90} - t_i$) widać, że zmieniają się one zasadniczo ze zmianą temperatury, a, praktycznie biorąc, nie zależą od wartości c_0 . W celu obliczenia stałej szybkości zmian momentu skręcającego w procesie sieciowania PE-LD wykreślono (na podstawie wyników zamieszczonych w tabeli 2) zależności: $M_{90} - M_i = f(c_0)$, wyznaczone w różnej temperaturze pomiarów. Przykład wykresu takiej zależności dotyczącej trzech badanych nadtlenuków w temp. 190 °C przedstawia rys. 3.



Rys. 3. Zależności wartości $M_{90} - M_i$ od początkowego stężenia badanych nadtlenuków (c_0) w sieciowanym PE-LD, wyznaczone w temp. 190 °C (oznaczenia krzywych jak na rys. 1)
Fig. 3. Dependence of $M_{90} - M_i$ value on initial concentration (c_0) of any peroxide in PE-LD crosslinked, determined at temp. 190 °C (curves denotations as in Fig. 1)

Niezgodność wyników doświadczalnych z przebiegiem idealnym przewidzianym równaniem (11) polega więc na tym, że w warunkach rzeczywistych $b \neq 0$. Wynika to stąd, że zmiany M pojawiają się dopiero po przekroczeniu pewnej granicy stężenia nadtlenu, co było szczególnie wyraźnie widoczne w przypadku sieciowania PE-LD inicjowanego za pomocą „Di-Cup R” (nadtlenu dikumylu).

Uwidacznia się to podanymi w tabeli 3 wartościami b mającymi w przypadku „Di-Cup R” dość istotne znaczenie. Wartości takie, aczkolwiek mniejsze, występują też w przypadku dwu pozostałych nadtlenu. Wyjaśnienie przyczyn zarówno pojawiania się wartości b , jak i ich różnic w odniesieniu do poszczególnych nadtlenu wymaga dalszych badań.

W tabeli 3 podano parametry równania liniowego (12) i współczynniki korelacji odnoszące się do omawianych nadtlenu.

Tabela 3. Parametry równania liniowego $M_{90} - M_i = ac_0 + b$ i współczynniki korelacji dotyczące trzech badanych nadtlenu
Table 3. Parameters of linear equation $M_{90} - M_i = ac_0 + b$ and correlation coefficients concerning three peroxides investigated

Temperatura, °C	Współczynniki równania liniowego		Współczynnik korelacji r^2
	a	b	
„Di-Cup R”			
170	8,94	-5,38	0,975
180	10,32	-7,60	0,991
190	9,86	-6,54	0,990
200	10,06	-7,60	0,970
„Interox BCUP”			
170	2,08	0,36	0,990
180	1,60	0,25	1
190	3,10	-1,95	0,940
200	3,38	-2,74	0,950
„Interox DYBP”			
180	3,74	-0,92	0,940
190	3,92	-1,20	0,920
200	3,42	-0,66	0,930

Tabela 4. Wartości stałych szybkości zmian momentu skręcającego (k_x) w procesie sieciowania PE-LD wobec badanych nadtlenu
Table 4. Values of rate constants of torque changes (k_x) in PE-LD crosslinking process in the presence of peroxides investigated

Temp., °C	„Di-Cup R”	„Interox BCUP”	„Interox DYBP”
	$k_x, \text{dNm} \cdot \text{s}^{-1} (\% \text{mas.})^{-1}$		
170	0,0207	0,0031	—
180	0,0529	0,0063	0,0043
190	0,0921	0,0258	0,0100
200	0,1677	0,0469	0,0179

Tabela 4 zawiera wartości stałych szybkości zmian momentu skręcającego z równania (12) obliczone w różnej temperaturze z wartości współczynników kierunkowych prostych (a), które wg idealnego równania (11) odpowiadają iloczynowi $k_x(t_{90} - t_i)$. Sprawdzono, czy spełniają one równanie Arrheniusa, które, jak wiadomo, wyraża zależność stałej szybkości reakcji (k) od temperatury:

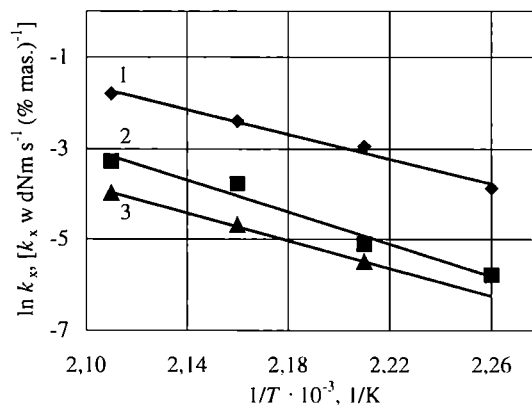
$$k = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (13)$$

gdzie: k_0 — stała charakterystyczna dla danej reakcji, E_a — molowa energia aktywacji, R — stała gazowa, T — temperatura bezwzględna.

Zgodność zmian stałej k_x w funkcji temperatury z równaniem Arrheniusa potwierdzają liniowe zależności przedstawione na rys. 4, które można wyrazić w postaci

$$\ln k_x = A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (14)$$

gdzie: $A = \ln k_0$.



Rys. 4. Zależności wartości $\ln k_x$ od odwrotności temperatury sieciowania PE-LD inicjowanego różnymi nadtlenu — por. równ. (14) (oznaczenia krzywych jak na rys. 1)

Fig. 4. Dependence of $\ln k_x$ value on the reciprocal of temperature of PE-LD crosslinking initiated with various peroxides — compare equation (14) (curves denotations as in Fig. 1)

Tabela 5. Wartości parametrów występujących w równ. (14) oraz energii aktywacji (E_a) procesu sieciowania PE-LD wobec badanych nadtlenu w warunkach pomiaru reometrycznego
Table 5. Values of parameters present in equation (14) as well as activation energy (E_a) values of PE-LD crosslinking processes in the presence of peroxides investigated, in the rheometric measurements conditions

Parametr	„Di-Cup R”	„Interox BCUP”	„Interox DYBP”
E_a/R	-14 340	-20 035	-15 297
A	28,58	39,38	28,36
r^2	0,9879	0,9755	0,9914
$E_a, \text{kJ/mol}$	119,23	166,58	127,18

Obliczone parametry równania (14), współczynniki korelacji (r^2) i wartości energii aktywacji procesu siecio-

wania E_a PE-LD wobec badanych nadtlenczków zestawiono w tabeli 5.

DYSKUSJA WYNIKÓW

Opisane wyniki potwierdzają możliwość wyrażania zmian momentu skręcającego w toku procesu nadtlenczkowego sieciowania tworzyw polietylenowych jako funkcji czasu, temperatury i początkowego stężenia nadtlenczków. Wykazaliśmy, że wartość E_a procesu sieciowania PE-LD wobec nadtlenczków dikumylu w warunkach pomiaru reometrycznego obliczona z założeniem przebiegu reakcji zgodnie ze schematem nierozgałęzionej reakcji rodnikowej nie różni się w sposób istotny od podanej w [2], obliczonej z zastosowaniem modelu kinetycznego jednocząsteczkowej reakcji rozkładu nadtlenczków (119,23 kJ/mol obecnie, 112,40 kJ/mol uprzednio).

W sposób przyjęty w niniejszej pracy obliczyliśmy obecnie również wartości E_a procesu sieciowania badanych uprzednio kopolimerów E/VAC—„Escorene UL00728” i PE-LLD—„Escorene LL1001” wobec tego nadtlenczków. Tak wyznaczone wartości E_a odnoszące się do tych polimerów wynoszą, odpowiednio, 93,1 i 93,4 kJ/mol (uprzednio 87,30 i 95,45 kJ/mol). Znajomość wartości E_a , czynnika przedwykładniczego k_0 z równania Arrheniusa i współczynnika b z równania (12) umożliwia [z wykorzystaniem podanej uprzednio zależności $a = k_x(t_{90} - t_i)$ oraz równania (12) i (14)] przedstawienie ogólnego równania szybkości zmian M w procesie sieciowania w przedziale od M_i do M_{90} (odpowiednio czasu od t_i do t_{90}):

$$M_{90} = M_i + b + e^{A - \frac{E_a}{RT}} \cdot c_0 (t_{90} - t_i) \quad (15)$$

Wprowadzone równanie kinetyczne jest słuszne w odniesieniu do przebadanych przez nas tworzyw poliolefinowych sieciowanych wobec omówionych tu trzech nadtlenczków w zakresie stężeń nadtlenczków od 1,0 do 3,0 % mas. w przebadanym zakresie temperatury.

Porównując procesy sieciowania wobec opisanych nadtlenczków stwierdziliśmy, że najkorzystniejsze wyniki uzyskuje się z zastosowaniem nadtlenczków dikumylu. Jest to nadtlenczek zawierający jedną grupę -O-O- i najmniejszą (5,9 % mas., teoretycznie biorąc) zawartość tlenu aktywnego. Maksymalne (świadczące o stopniu usieciowania) wartości momentu skręcającego (M_{maks}) odczytane z krzywych reometrycznych w temp. 170–200 °C wobec stężenia tego nadtlenczków równego 3 % mas. wynosiły ok. 35 dNm, a osiągnęto je już po stosunkowo krótkich czasach procesu sieciowania. Natomiast stosując nadtlenczek *t*-butylokumylu i 2,5-dimetylo-2,5-di(*t*-butyloperoksy)-heksyn-3 o zawartości grup nadtlenczkowych, odpowiednio, 7,7 i 11,1 % mas., w tych samych warunkach osiągnęto znacznie mniejsze wartości M_{maks} równe 16 i 17 dNm i to po dłuższych czasach sieciowania niż w przypadku nadtlenczków dikumylu. Jednakże większe wartości E_a procesu sieciowania PE-LD wobec nadtlenczków *t*-butylokumylu i 2,5-dimetylo-2,5-di(*t*-butyloper-

oksy)-heksyn-3 (por. tabela 5) mogą świadczyć o ewentualnej ich przydatności do procesów sieciowania prowadzonych w wyższej temperaturze niż stosowana w naszych obecnych badaniach.

LITERATURA

1. Uhniat M., Zemlak M., John J., Szulc R.: *Polimery* 2003, 48, 709.
2. Uhniat M., Zemlak M., Kudła S., Balcerowiak W.: *Polimery* 2003, 48, 816.
3. Coran A. Y.: *Rubber Chem. Technol.* 1964, 37, 689.
4. Manley T. R., Qayyum M. M.: *Polymer* 1973, 14, 156.
5. Simunkova D., Rado R., Mlejnek O.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1970, 14, 1825.
6. Manley T. R., Qayyum M. M.: *Polymer* 1971, 12, 177.
7. Borsig E., Szocs F.: *Polymer* 1982, 22, 1400.
8. Boer J., Pennings A. J.: *Polymer* 1982, 23, 1944.
9. Kampouris E. M., Andreopoulos A. G.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1987, 34, 1216.
10. Mikheev Y. A.: *Khim. Fiz.* 1991, 10, 715.
11. Navarra S., Maillard B.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2000, 38, 2957.
12. Abraham D., George K. E., Francis D. J.: *Angew. Makromol. Chem.* 1992, 200, 15.
13. Vogel J., Heinze C.: *Angew. Makromol. Chem.* 1993, 207, 157.
14. Kapishnikov Y. V., Kalinins M.: *Modifir. Polimer. Mater. (Riga)* 1980, 9, 30.
15. Kapishnikov Y. V., Kalinins M.: *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, Kim. Ser.* 1981, 2, 195.
16. Yamazaki T., Seguchi T.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1997, 35, 279.
17. Yamazaki T., Seguchi T.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1999, 37, 349.
18. Yamazaki T., Seguchi T.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2000, 38, 3099.
19. Kurian P. F., George K. E., Francis D. J.: *Eur. Polym. J.* 1992, 28, 13.
20. Nawarre S., Maillard B.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2000, 38, 2963.
21. Kim D. Hoo: *Pollimo* 1984, 8, 44; *wg C.A.* 1984, 100:192 473j.
22. Abraham D., George K. E., Francis D. J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, 67, 789.
23. Pigoń K., Ruziewicz Z.: „*Chemia fizyczna*”, PWN, Warszawa 1981.
24. Kunert K. A.: „*Chemiczne sieciowanie polietylenu*”, IPPT PAN, 1976.
25. Porejko S., Fejgin J., Zakrzewski L.: „*Chemia związków wielocząsteczkowych*”, WNT, Warszawa 1974.
26. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, t. 6., John Wiley and Sons, Nowy Jork 1985, 387–389.
27. Informacja techniczna na temat nadtlenczków organicznych INTEROX, firmy Peroxid-Chemie GmbH (1990).

Otrzymano 9 XII 2002 r.
Wersja skorygowana 1 X 2003 r.