

ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ ПОПЕРЕЧНЫХ СВЯЗЕЙ
В ПОЛИЭТИЛЕНЕ, ВЫЗВАННЫЙ ПЕРЕКИСЯМИ

P. Радо, M. Лазар

Метод структурирования насыщенных полимеров перекисями уже давно нашел в некоторых случаях промышленное применение. Это главным образом относится к полисилоксанам и к фторсодержащим сополимерам винилиденфторида. Только недавно начали использовать метод спшивания также и для полиэтилена и сополимера этилена с пропиленом. Полиэтилен, спитый химическим путем, обладает некоторыми выгодными техническими свойствами, и поэтому в последнее время его изучению уделяется большое внимание. При изучении процесса образования поперечных связей при действии свободных радикалов, возникших в результате распада перекисей, обычно проводят сравнение результатов с результатами, полученными при структурировании полиэтилена ионизирующим излучением [1]. Но в случае перекисей (в отличие от ионизирующего излучения) источник, образующий свободные радикалы в ходе реакции структурирования, изменяется количественно. Для более глубокого понимания связей, ведущих к структурированию, был исследован распад перекиси дикумила в модельной среде минерального масла [2]. Сравнением эффективности одной и той же перекиси при спивании различных полимеров судят о влиянии строения макромолекулы на ее взаимодействие с первичными радикалами [3, 4].

В наших исследованиях мы применяли в качестве источника свободных радикалов перекись бензоила и изучали протекание образования поперечных связей, процесс распада перекиси в твердом полиэтилене и возникновение продуктов распада. В этой работе мы излагаем выводы, вытекающие из наших экспериментальных наблюдений, и обсуждаем общий ход реакции структурирования.

Экспериментальная часть¹

Образцы полиэтилена, содержащие перекись бензоила, были приготовлены из раствора. Количество неразложившейся перекиси после темперирования в инертной атмосфере было определено йодометрически [8]. Содержание бензойной кислоты, образовавшейся при распаде перекиси бензоила после темперирования, мы определяли алкалиметрическим титрованием, а выделившуюся двуокись углерода — весовым методом после поглощения аскаритом [9]. Поперечные связи были количественно определены измерением растворимости спищих образцов полиэтилена в четыреххлористом углероде после 24-часовой экстракции при температуре кипения растворителя. Для вычисления содержания поперечных связей мы применили соотношение, выражющее зависимость между растворимостью и степенью спшивания для полимера со случайным распределением молекулярных весов [10].

Результаты опытов

Измеренные величины расхода перекиси бензоила, образования бензойной кислоты и двуокиси углерода в полиэтилене показаны в табл. 1, а протекание образования поперечных связей в табл. 2.

¹ Спецификация примененных материалов, а также подготовка образцов и методы работы подробно описаны нами ранее [5—7], а потому здесь мы ограничимся только кратким описанием принципа некоторых методов.

Таблица 1¹
Распад перекиси бензоила в полиэтилене

Температура, °C	Время, сек. $\cdot 10^{-4}$	Концентрация перекиси бензоила, моль/кг	Расход перекиси бензоила, моль/кг	Образовалось бензойной кислоты, моль/кг	Образовалось двуокись углерода, моль/кг
70,3	8,46	0,0164	0,0044	0,0047	0,0020
		0,0203	0,0063	0,0051	0,0038
		0,0284	0,0082	0,0072	0,0062
		0,0368	0,0153	0,0087	0,0103
		0,0586	0,0272	0,0116	0,0188
80,1	1,44	0,0284	0,0083	0,0079	0,0026
		0,0360	0,0124	0,0086	0,0073
		0,0586	0,0296	0,0184	0,0114
		0,103	0,0555	0,0240	0,0230
		0,116	0,0645	0,0274	0,0364
89,4	0,42	0,0368	0,0174	0,0208	0,0045
		0,0586	0,0324	0,0330	0,0101
		0,103	0,0555	0,0394	0,0276
		0,116	0,0724	0,0529	0,0323
		0,198	0,1145	0,0675	0,0646

Таблица 2
Образование поперечных связей в полиэтилене

Температура, °C	Время, сек. $\cdot 10^{-5}$	Концентрация перекиси бензоила, моль/кг	Содержание поперечных связей, моль/кг	Температура, °C	Время, сек. $\cdot 10^{-5}$	Концентрация перекиси бензоила, моль/кг	Содержание поперечных связей, моль/кг
70,3	1,728	0,116	0,0152	89,4	0,108	0,041	0,0139
	2,160		0,0184			0,058	0,0150
	2,592		0,0213			0,061	0,0182
	3,564		0,0246			0,082	0,0191
	4,464		0,0289			0,103	0,0208
	5,184		0,0260			0,116	0,0230
80,1	0,216	0,116	0,0112			0,123	0,0220
	0,288		0,0130			0,144	0,0273
	0,504		0,0214			0,164	0,0252
	0,864		0,0260			0,177	0,0268
	1,296		0,0274				
	1,728		0,0296				

¹ Результаты, показанные в таблицах, представляют средние величины из 3—5 параллельных измерений.

Исходные концентрации перекиси бензоила при всех температурах были взяты до такой максимальной величины, при которой ход распада перекиси в полиэтилене еще можно сравнивать с ее распадом в растворах. Эта предельная концентрация растет с температурой и так же, как и в жидким растворителе, отвечает величине, при которой образуется насыщенный раствор [11]. В пересыщенном растворе скорость распада изменяется под влиянием нерастворимой части перекиси, распад которой в конденсированном состоянии протекает более медленно, чем в растворе [12].

Механизм и кинетика распада перекиси бензоила в полиэтилене.

Из расхода перекиси бензоила в областях испытанных концентраций (табл. 1) видно, что распад в среде полиэтилена не является мономолекулярной реакцией. Видимому повышению постоянной скорости первого порядка с увеличением концентрации перекиси способствует цепной распад, порядок которого больше первого. На основании полученных результатов экспонент индуцированного распада

может иметь два значения — 1,5 или 2,0 в зависимости от возможных комбинаций элементарных стадий цепного распада и обрыва (табл. 3).

Порядок цепного распада, равный 1,5, невероятен. Первый случай индуцированного распада не принимается во внимание вследствие химической природы среды [13]. Во втором случае количество продукта, воз-

Таблица 3
Элементарные стадии цепной реакции
для порядков индуцированного распада,
равных 1,5 и 2,0 [13]

Порядок цепного рас- пада	Индукцион- ный распад	Обрыв
1,5	$R\cdot + P\dot{B}$ $P\cdot + P\dot{B}$	$R\cdot + R\cdot$ $P\cdot + P\cdot$
2,0	$R\cdot + P\dot{B}$ $R\cdot + P\dot{B}$	$R\cdot + P\cdot$ $P\cdot + P\cdot$

никающего в результате переноса цепи, должно быть больше расхода перекиси бензоила и тогда при неизменном индуцированном распаде одновременно протекало бы взаимодействие полимерного и первичного радикалов. (Моль перекиси, проагировавшей в самопроизвольном распаде, дает два моля, а в индуцированном распаде — один моль продукта переноса.) Если предположить, что продуктом реакции переноса является только бензойная кислота, а

не бензол, то можно исключить и эту вторую альтернативу, как это следует из сравнения результатов определения бензойной кислоты с расходом перекиси (табл. 1).

На основании такого исключения мы вывели кинетические уравнения для цепной реакции перекиси бензоила с индуцированным распадом второго порядка. Общий расход перекиси тогда выражается уравнением

$$-\frac{d[\text{ПБ}]}{dt} = k_1[\text{ПБ}] + k_{\text{п}}[\text{ПБ}]^2, \quad (1)$$

в котором $[\text{ПБ}]$ — концентрация перекиси бензоила, k_1 и $k_{\text{п}}$ — константы скорости самопроизвольного и индуцированного распада.

Решением дифференциального уравнения (1) и его преобразованием получаем:

$$[\text{ПБ}]_t = \frac{(\text{ПБ})_0}{A(a+1)-a}, \quad (2)$$

где $A = e^{k_1 t}$, $a = k_{\text{п}}/k_1$ $[\text{ПБ}]_0$, $[\text{ПБ}]_0$ — начальная концентрация перекиси и $[\text{ПБ}]_t$ — ее концентрация по истечении времени t .

Количество самопроизвольно разложившейся перекиси бензоила (X_1) является интегралом произведения $k_1 [\text{ПБ}]_t$, как это следует из уравнения (1). После преобразования получаем для расхода перекиси в результате самопроизвольного распада соотношение:

$$X_1 = \frac{k_1}{k_{\text{п}}} \left\{ 2,303 \lg \left[A(a+1) - a \right] - k_1 t \right\}. \quad (3)$$

Аналогичным образом для расхода перекиси в результате индуцированного распада получаем:

$$X_2 = \frac{k_1}{k_{\text{п}}} \left[(a+1) - \frac{A(a+1)}{A(a+1)-a} - 2,303 \lg \frac{A(a+1)-a}{A} \right]. \quad (4)$$

Константы скоростей самопроизвольного и индуцированного распада мы вычисляли решением уравнения прямой из обратной формы соотношения (2) (табл. 4).

Из экспериментальных результатов мы определили и другую кинетическую постоянную — «константу переноса», которая выражает отношение между константами скорости переноса (k_3) и индуцированного распада (k_2).

Для скорости цепного распада следует:

$$k_2[R^\cdot][\text{ПБ}] = k_\Pi[\text{ПБ}]^2, \quad (5)$$

а для скорости переноса:

$$k_3[R^\cdot][\text{PH}] = \frac{d\text{RH}}{dt} = \frac{\Delta \text{RH}}{\Delta t}. \quad (6)$$

Заменой $[R^\cdot]$ и преобразованием получаем:

$$\frac{\Delta \text{RH}}{k_\Pi[\text{ПБ}] \Delta t} = \frac{k_3}{k_2} [\text{PH}] = k_\Pi. \quad (7)$$

Отношение количества образовавшейся бензойной кислоты (ΔRH) и произведения $k_\Pi[\text{ПБ}] \Delta t$ позволяет вычислить константу переноса (k_Π).

Величину $[\text{ПБ}] \Delta t$ можно вывести из уравнений (1) — (3). После вычисления и подстановки в уравнение (7) получаем для k_Π соотношение:

$$k_\Pi = \frac{\Delta \text{RH}}{2,303 \lg [A(a+1) - a] - k_1 t}. \quad (8)$$

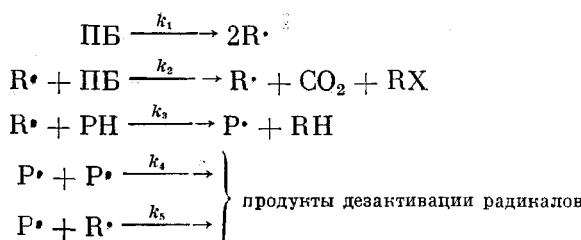
При помощи выведенного уравнения (8) из найденного количества бензойной кислоты и соответствующей концентрации перекиси бензоила мы вычислили константы переноса, средние величины которых при некоторых температурах приведены в табл. 4.

Таблица 4
Кинетические константы распада перекиси бензоила в полиэтилене

Температура, °C	$k_1, \text{сек}^{-1}$	$k_\Pi, \text{кг}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{сек}^{-1}$	$k_\Pi, \text{моль}\cdot\text{кг}^{-1}$
70,3	$1,92 \cdot 10^{-6}$	$1,21 \cdot 10^{-4}$	0,0296
80,1	$1,83 \cdot 10^{-5}$	$4,30 \cdot 10^{-4}$	0,0657
89,4	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^{-3}$	0,1330
$E, \text{ккал/моль}$	50,5	28,5	17,3

Теперь необходимо установить, какая из двух возможных реакций обрыва протекает в данном рассматриваемом случае. Так как скорость возбуждения (самопроизвольного распада) больше скорости переноса (возникновение бензойной кислоты) (рис. 1), то следует предположить, что при обрыве, кроме взаимодействия двух полимерных радикалов, имеет место также и реакция первичных бензоатных радикалов с радикалами полиэтилена. Поэтому часть первичных радикалов, которые не исчезают при переносе, потом принимает участие в реакциях обрыва.

На основании проведенного анализа можно обозначить механизм реакции распада перекиси бензоила в полиэтилене следующей схемой:



Первая реакция выражает самопроизвольный распад перекиси бензоила и является иницированием реакции распада перекиси. Возникающие бензоатные радикалы реагируют в индуцированном распаде с молекулами перекиси бензоила. Главная часть бензоатных радикалов переносит свою активность на полиэтилен (PH), причем образуются полимерный радикал (P') и бензойная кислота (RH). Обрыв цепного процесса

протекает в результате взаимной дезактивации двух полимерных радикалов или первичного радикала с полимерным. Рассмотренная схема реакции основана на предположении, что декарбоксилирование первично возникших бензоатных радикалов не имеет места. Согласно этому, двуокись углерода образуется только при частичной реакции индуцированного рас-

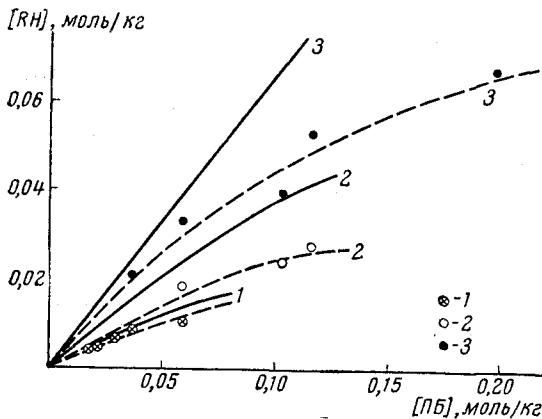


Рис. 1

Рис. 1. Количество образовавшейся бензойной кислоты и расход перекиси бензоила в результате самопроизвольного распада в зависимости от исходной концентрации перекиси:

1 — при 70,3°; 2 — при 80,1°; 3 — при 89,4° (сплошные кривые изображают значения, вычисленные из уравнения (3), а точки — экспериментально найденные количества бензойной кислоты)

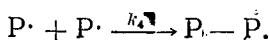
Рис. 2. Цепной распад и образование двуокиси углерода в зависимости от начальной концентрации перекиси бензоила

1 — при 70,3°; 2 — при 80,1°; 3 — при 89,4° (кривые представляют теоретический ход цепного распада, вычисленный из уравнения (4); экспериментальные точки отвечают возникшему количеству образовавшейся двуокиси углерода)

пада. Что такое предположение очень хорошо приближается к действительности, видно из рис. 2, на котором сравнивается вычисленный ход индуцированного распада с количеством образующейся двуокиси углерода.

Кинетический анализ процесса спшивания

Для количественного выражения соотношения между содержанием возникших поперечных связей и концентрацией перекиси или же продолжительностью реакции необходимо исходить из установленного механизма распада перекиси бензоила в полиэтилене. Согласно этому, поперечные связи возникают при соединении полимерных радикалов, т. е. при реакции



Возможность диспропорционирования радикалов полиэтилена в рассматриваемом случае и при данных условиях невероятна.

При указанных условиях можно вывести кинетическое уравнение структурирования при помощи определенных кинетических постоянных, рассуждая следующим образом. В конкретном случае частота поперечных связей зависит от относительного наличия обеих рассмотренных реакций отрыва и поэтому может изменяться от нуля до концентрации, отвечаю-

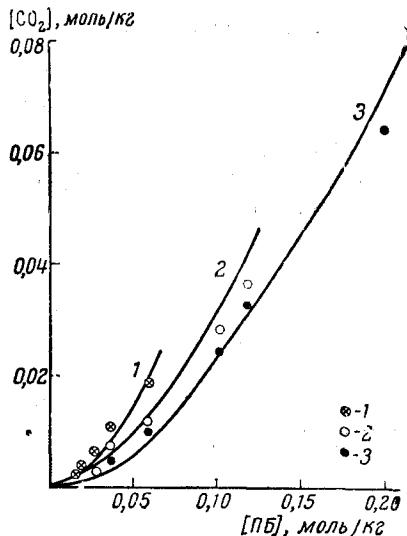


Рис. 2

щей количеству самопроизвольно разложившейся перекиси. В одном граничном случае, если бы к реакции обрыва вела только реакция $P' + R'$, константа цепного распада выразилась бы как

$$k_{\text{ц}} = \frac{k_1 k_2}{k_3 [\text{PH}]} ,$$

а когда обрыв вызывает реакция типа $P' + P'$, то

$$k_{\text{ц}} = \frac{2k_1 k_2}{k_3 [\text{PH}]} .$$

В нашем случае, когда оба типа обрыва протекают одновременно, численная величина коэффициента дроби, выражаяющая константу цепного распада, будет лежать в пределах от 1 до 2. Однаковым образом будет изменяться и эффективность самопроизвольного распада в зависимости от относительного участия обеих реакций обрыва (табл. 5).

На основании показанного ранее определения $k_{\text{ц}}$ и k_p выражение $(k_{\text{ц}} k_{\text{п}} - k_1) [\text{ПБ}]_t$ обозначает самопроизвольный эффективный распад для образования поперечных связей.

Для первого случая $k_{\text{ц}}$ оно равно нулю, а для второго случая — величине $k_1 [\text{ПБ}]_t$. Для скорости структурирования получаем таким образом:

$$\frac{d[\text{P}-\text{P}]}{dt} = (k_{\text{ц}} k_{\text{п}} - k_1) [\text{ПБ}]_t . \quad (9)$$

Таблица 5
Эффективность самопроизвольного распада перекиси бензоила при структурировании полиэтилена при различных температурах

Температура, °C	Коэффициент $k_{\text{ц}}$ $\left(\frac{k_{\text{ц}} k_{\text{п}}}{k_1} \right)$	Эффективность самопроизвольного распада $\left(\frac{k_{\text{ц}} k_{\text{п}}}{k_1} - 1 \right)$
70,3	1,87	0,87
80,1	1,54	0,54
89,4	1,33	0,33

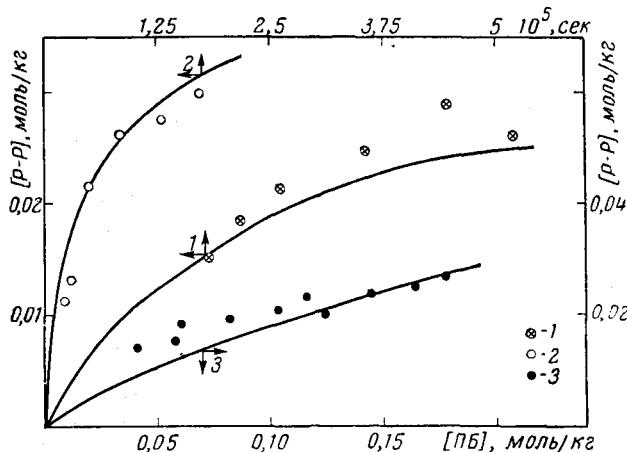


Рис. 3. Содержание образовавшихся поперечных связей в зависимости от времени при 70,3° (1) и 80,1° (2) или же от начальной концентрации перекиси бензоила при 89,4° (3):

Кривые изображают вычисленный ход, а точки представляют величины, полученные при измерении

Подстановкой значения $[\text{ПБ}]_t$ из (2) и интегрированием полученного соотношения в пределах от нуля до t получим уравнение, выражающее зависимость концентрации образовавшихся поперечных связей

от исходной концентрации перекиси и времени реакции сшивания

$$[\text{P} - \text{P}] = \left(k_{\text{п}} - \frac{k_1}{k_{\text{п}}} \right) \left\{ 2,303 \lg [A(a+1) - a] - k_1 t \right\}. \quad (10)$$

Пользуясь выведенным уравнением, при помощи прежде определенных констант мы вычислили по экспериментальным данным о содержании поперечных связей соответствующие теоретические величины. Сравнение обеих величин показано на рис. 3. Хотя экспериментальные точки не совсем точно соответствуют вычисленным кривым, все-таки можно констатировать, что согласование удовлетворительное. Дело в том, что вычисление очень сильно зависит от соотношения трех экспериментально определенных констант и уже незначительное изменение величины одной из них в значительной мере влияет на форму вычисленной кривой.

Из наблюдений и из проведенного анализа можно вывести, что при более низких температурах происходит только обрыв двух полимерных радикалов. При повышении температуры изменяется механизм реакции обрыва, в которой начинает принимать участие также и взаимодействие первичного радикала с полимерным, и при более высоких температурах обрыв этого типа преобладает. Наблюданное явление можно объяснить значительной разностью энергии активации самопроизвольного распада и переноса, а также и разностью изменений скоростей реакций с изменением температуры.

Обсуждение результатов

Кинетический анализ процесса структурирования перекисью бензоила показывает, что образование поперечной связи является только элементарной стадией цепной реакции распада перекиси, но при структурировании может эффективно принимать участие только перекись, разложившаяся самопроизвольно. Дело в том, что часть перекиси, разложившаяся иначе, чем мономолекулярно, не образует в системе радикалов и теряется неэффективно. Однако наиболее значительную роль играет частичный процесс переноса, который определяет частоту соединения полимерных радикалов, или же образование поперечных связей. Это значит, что количество поперечных связей, образовавшихся в полимере, будет вообще равно самопроизвольно разложившейся части перекиси, эквивалентной соединению полимерных радикалов. В этом заключается роль источника свободных радикалов относительно структурированного полимера [14]. Идеальным случаем структурирования будет тот, при котором структурированный полимер выступает в качестве ингибитора цепной реакции распада перекиси.

Из оценки экспериментальных результатов распада перекиси бензоила в полиэтилене достаточно убедительно следует, что этот процесс не происходит мономолекулярно, а имеет цепной характер, точно так же, как и в жидкой среде. Этот факт заслуживает внимания, потому что работ, посвященных этому вопросу, очень мало, и потому, что при исследовании распада перекиси бензоила в полистироле [15] автор пришел к другому выводу. Установленный мономолекулярный ход распада перекиси, по нашему мнению, вызван присутствием кислорода из воздуха, который при опытах не был исключен. Дело в том, что одновременное образование макромолекулярных гидроперекисей может в значительной степени маскировать действительный ход цепной реакции, как мы это наблюдали при распаде перекиси бензоила в полиэтилене в присутствии воздуха [16].

Следует также отметить, что если при кинетическом анализе структурирования полидиметилсилоксана перекисью [3] не рассматривается цепной распад, то такой механизм в случае перекиси бензоила не исключ-

чен. Автор в сущности не имел в виду это доказывать. Дело в том, что в одном случае он анализирует перекись дикумила, которая известна тем, что и в растворах разлагается только мономолекулярно [17], а в другом случае рассматривает перекись бензоила, но из-за сравнительно высоких температур при структурировании (125°) цепной распад уже практически не наблюдается. Точно так же и кинетическое уравнение, выведенное автором для структурирования, вызванного мономолекулярным распадом перекиси,

$$\left(\frac{[\Pi\text{Б}]}{[P - P]} \right)^{0,5} = k[\Pi\text{Б}]^{0,5} + 1$$

маскирует и тот случай, когда цепной распад играет уже более значительную роль. Это наглядно видно из графического изображения приведенного уравнения (рис. 4), которое и для наших результатов дает прямую, сегмент которой приблизительно равен единице.

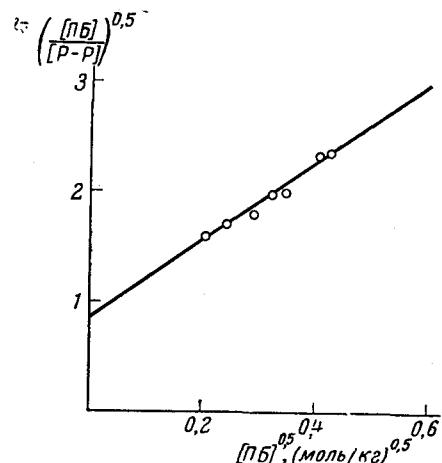


Рис. 4. Зависимость квадратного корня обратной величины эффективности перекиси бензоила от квадратного корня его исходной концентрации при структурировании полиэтилена при $89,4^\circ$:

Для выражения эффективности были применены соответствующие величины расхода перекиси бензоила, вычисленные из уравнения (2) при помощи найденных констант k_1 и k_{Π} .

Необходимо остановиться на относительно высокой величине энергии активации как самопроизвольного, так и цепного распада. Подходящее объяснение этому явлению можно прежде всего найти в значительно высокой вязкости среды, в которой происходит разложение, что способствует повышению скорости первичной рекомбинации разлагающих фрагментов с образованием исходной молекулы перекиси. Диссоциация перекисной связи требует в таком случае повышения энергии активации ввиду затрудненного процесса диффузии. В связи с тем надо отметить, что качественно подобное различие было установлено и при термическом распаде перекиси диацетила в газовой фазе [18] и в растворах [19]. Понижение скорости распада наблюдалось тоже и при нагревании перекиси *n*-дихлорбензоила в полистироле и еще заметнее при распаде чистой твердой перекиси бензоила [12]. Этот результат авторы объясняют также повышенной вероятностью первичной рекомбинации бензоатных радикалов в твердом состоянии.

Выводы

- При исследовании процесса структурирования полиэтилена перекисью бензоила было установлено, что поперечные связи между макромолекулами полиэтилена возникают в результате обрыва радикального процесса распада перекиси вследствие соединения полимерных радикалов.
- Распад перекиси бензоила в полиэтилене имеет цепной характер и его возбуждают бензоатные радикалы, которые возникают в результате самопроизвольного распада. Стадия роста этой цепной реакции (индуцированный распад) — второго порядка, и поэтому она происходит при

реакции бензоатных радикалов с молекулами перекиси бензоила. При переносе первичных радикалов на полиэтилен возникают полимерные радикалы, которые соединяются как между собой, так и с первичными радикалами.

3. Механизм обрыва изменяется с температурой вследствие значительной разности энергий актирации иницирования и переноса. При более высоких температурах преобладает неэффективное, с точки зрения структурирования, взаимодействие первичных и полимерных радикалов.

4. Самую значительную роль играет элементарный акт переноса, который определяет частоту рекомбинации полимерных радикалов или же возникновения поперечных связей.

5. Затрудненная диффузия реагирующих веществ в полиэтилене (как самый медленный процесс) определяет скорость всех реакций, протекающих в полимере.

Научно-исследовательский институт
кабелей и изоляционных материалов
Химический институт
Словацкой академии наук
Братислава

Поступила в редакцию
26 X 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. E. B. Atkinson, A. E. Horsfield, M. R. Pettit, Internationales Symposium über Makromoleküle, Wiesbaden Okt., 1959, Kurzmitteilungen, IV C S.
2. E. M. Dannenberg, M. E. Jordan, H. M. Cole, J. Polymer Sci., 31, 127, 1958.
3. A. A. Miller, J. Polymer. Sci., 42, 441, 1960.
4. Л. О. Амберг, В. Д. Уиллис, Химия и технология полимеров, 1960, 93.
5. R. Rado, M. Lazàr, Chem. Zvesti, 15, 63, 1961.
6. R. Rado, M. Lazàr, Chem. Zvesti, 1961.
7. R. Rado, M. Lazàr, Chem. Zvesti, 1961.
8. Т. Н. Кастрюна, М. А. Иткина, Сборник работ по синтетическим смолам и пластмассам, Москва, 1947, стр. 156.
9. С. Райков, Б. С. Кудинова, Изв. АН Каз. ССР, 1953, 54.
10. A. Charlesby, Atomics, 5, 12, 1954.
11. R. Rado, M. Lazàr, Internationales Symposium über Makromoleküle, Wiesbaden Okt., 1959, Kurzmitteilungen, IV C 10.
12. J. W. Brietenbach, H. Frittum, J. Polymer. Sci., 29, 565, 1958.
13. A. V. Tobolsky, R. B. Mesrobian, Organic Peroxides, New York, 1954, 86-87.
14. Р. Радо, М. Лазар, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960, Доклады и авторефераты, III, стр. 280.
15. H. C. Haas, J. Polymer Sci., 39, 493, 1959.
16. R. Rado, M. Lazàr, J. Polymer Sci., 45, 257, 1960.
17. M. S. Kharash, A. Fono, W. Nudenberg, J. Org. Chem., 16, 105, 1951.
18. A. Rembaum, M. Szwarc, J. Amer. Chem. Soc., 76, 5975, 1954.
19. M. Levy, M. Steinberg, M. Szwarc, J. Amer. Chem. Soc., 76, 5978, 1954.

PEROXIDE INDUCED CROSSLINKING IN POLYETHYLENE

R. Rado, M. Lazar

Summary

The mechanism of the reaction which leads to polymer crosslinking was deduced from kinetic analyses of benzoyl peroxide decomposition, crosslinking and secondary reaction products. Crosslinks between polyethylene macromolecules were found to be formed in consequence of polymer-radicals recombination. In polyethylene, benzoyl peroxide decomposes by a chain mechanism with a second order induced decomposition reaction caused by interaction of benzyloxy radicals with benzoyl peroxide. Termination is effected partly by recombination of two polymer radicals, partly by desactivation between benzyloxy and macro-radicals. The most important role is played by the elementary transfer step, which determines the yield of crosslinks. The rate of crosslinking is generally equal to the rate of that part of spontaneous cleavage which is equivalent to polymer-radical recombination.