

УДК 541(15+64)

## РАДИАЦИОННОЕ СТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ МОНОМЕРОВ, НЕ СПОСОБНЫХ К ГОМОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

© 2001 г. С. С. Иванчев\*, М. Ratzsch\*\*, А. М. Меш\*, С. Я. Хайкин\*,  
Н. Bucka\*\*, А. Hesse\*\*, N. Reichelt\*\*, М. Е. Моисеева\*

\*Санкт-Петербургский филиал Института катализа Сибирского отделения Российской академии наук  
197198 Санкт-Петербург, пр. Добролюбова, 14

\*\*Borealis AG, St-Peter-Straße, 25, A-4012, Linz, Austria

Поступила в редакцию 27.06.2000 г.

Принята в печать 11.07.2000 г.

Рассмотрен способ радиационного структурирования ПП, позволяющий достигать гелеобразования при низкой дозе облучения. Эффективность структурирования достигается использованием в качестве сшивающей добавки пары мономеров, не способных к гомополимеризации, – винилалкоксисилана и малеинового ангидрида. Исследован механизм процесса структурирования. Показано, что при радиационном облучении ПП в присутствии указанных соединений происходит прививка к ПП каждого из мономеров в виде единичных звеньев и химическое взаимодействие функциональных групп привитых фрагментов с образованием между макроцепями ПП поперечных мостиков.

Известно, что структурирование полиолефинов позволяет улучшить их физико-механические и химические свойства – прочность, ударную вязкость, сопротивляемость к растрескиванию, теплостойкость, стойкость к действию агрессивных сред [1, 2]. Достаточно широко описаны такие методы структурирования, как перекисное, радиационное, силанольное [2–4]. Они реализуются на практике для ПЭ. При их использовании для структурирования ПП возникает ряд трудностей, связанных со склонностью данного полимера к деструкции. В связи с этим методы структурирования, применяемые для ПЭ, в случае ПП требуют определенной модификации, обеспечивающей преобладание актов сшивания макромолекул ПП над актами разрыва. Так, для повышения эффективности перекисного или радиационного сшивания ПП используют добавки полифункциональных мономеров – дивинилбензола, триаллилцианурата, ди- и триакрилатов [5–7]. В случае силанольного сшивания ПП хорошие результаты обеспечивают выбором перекисных инициаторов специфического строения [8] и типа прививаемого аллоксисилана [9].

E-mail: ivanchev@SM2270.spb.edu (Иванчев Сергей Степанович).

Нами ранее [10, 11] предложена и исследована прямая радиационная прививка винилалкоксисиланов к ПП как первая стадия процесса его силанольного сшивания. Выбраны условия, позволяющие вводить в ПП несколько процентов винилалкоксисилана при столь незначительных дозах облучения (0.0005–0.0025 МГр), что деструкция полимера практически не наблюдается. Но процесс силанольного сшивания требует обязательной второй стадии – гидролиза аллоксигрупп привитых аллоксисиланов путем длительной обработки полимера горячей водой или водяным паром.

В настоящей работе предложен и описан способ одностадийного структурирования ПП путем его радиационного облучения в присутствии специфической пары мономеров – винилалкоксисилана и малеинового ангидрида.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали нестабилизированный изотактический ПП марки “Daplen” в виде порошка с показателем текучести расплава (ПТР) 0.45 г/10 мин (230°C, 2.16 кг) производства фирмы “Borealis”. В качестве мономеров применяли винил-

триэтоксисилан (ВТЭС) квалификации "ч." и малеиновый ангидрид (МА) квалификации "ч.д.а."

Эксперимент проводили следующим образом. Раствор МА в ВТЭС (эквимольное соотношение реагентов) вводили в порошок ПП, помещенный в стеклянную отвакуумированную ампулу. Суммарное содержание мономеров 5 мас. % от ПП. Ампулу запаивали и помещали в термостат, где выдерживали 30 мин при 100°C для обеспечения сорбции мономеров ПП; затем проводили радиационное облучение ПП с сорбированными мономерами при температуре окружающей среды. Использовали лабораторную установку РХ-γ-30,  $^{60}\text{Co}$  с мощностью дозы 0.003 МГр/ч. После радиационного облучения ампулы вскрывали, полимер промывали ацетоном и сушили в вакууме при 80–100°C. Гель-фракцию образцов, характеризующую степень структурирования ПП, определяли кипячением образцов ПП в *o*-ксилоле (с добавлением стабилизатора) в течение 24 ч. ПТР образцов измеряли на пластометре ИРТ при 230°C и нагрузках 2.16 и 10.16 кГ.

Щелочной гидролиз структурированного ПП проводили путем обработки его при 105°C 20%-ным водным раствором NaOH в течение 30 ч.

Содержание привитых к ПП мономеров определяли методом FTIR на спектрометре фирмы "Perkin-Elmer" (модель 1750), по интегральной интенсивности группы полос в области характеристических колебаний функциональных групп. Для анализа использовали прессованные пленки толщиной 75 мкм.

Радиационно-химический выход прививки  $G_{\text{пр}}$  мономеров (молекул/100 эВ) рассчитывали по формуле

$$G_{\text{пр}} = [(cN_A)/D] \times 100,$$

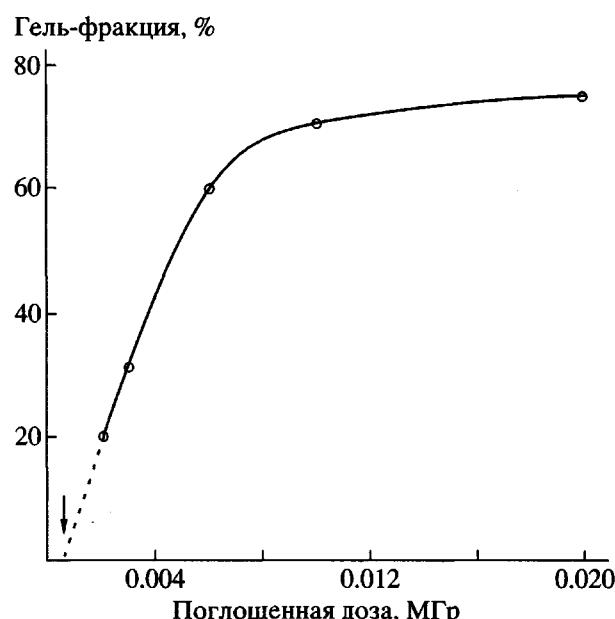


Рис. 1. Зависимость содержания гель-фракции ПП, структурированного при радиационном облучении в присутствии ВТЭС и МА, от величины поглощенной дозы. Суммарное содержание мономеров в ПП 5 мас. %, мольное соотношение ВТЭС : МА = 1 : 1.

где  $c$  – содержание привитого мономера, моль/кг;  $N_A$  – число Авогадро;  $D$  – поглощенная доза, эВ/кг.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 и на рис. 1 представлены некоторые показатели, характеризующие процесс прямого радиационного облучения ПП в присутствии пары мономеров ВТЭС и МА и некоторые свойства модифицированного ПП.

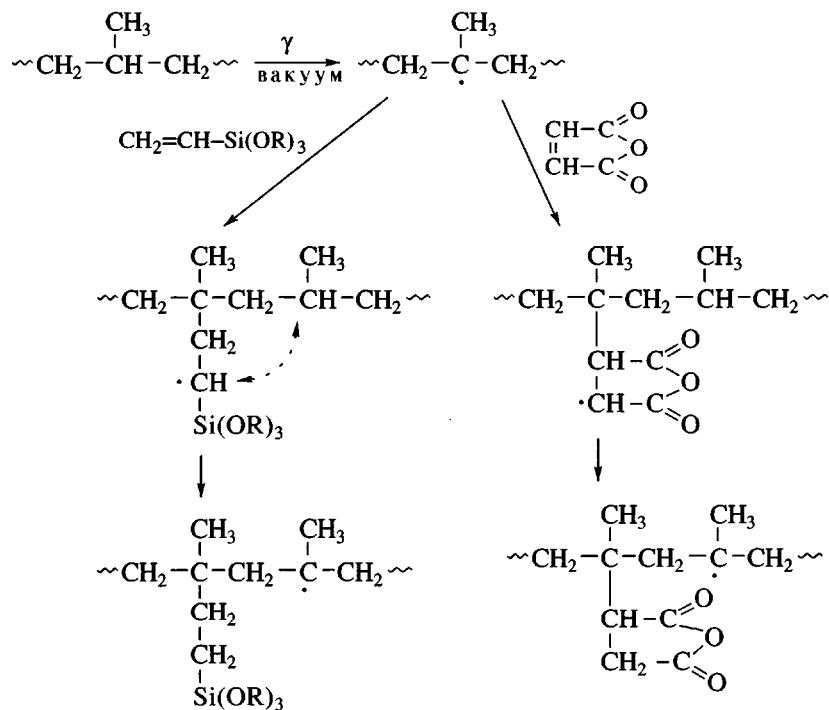
Таблица 1. Параметры радиационного облучения ПП с ВТЭС и МА и свойства модифицированного ПП (исходное суммарное содержание мономеров в ПП 5 мас. %, мольное соотношение ВТЭС : МА = 1 : 1)

Поглощенная доза, МГр	Содержание привитых мономеров в ПП				Радиационно-химический выход прививки $G_{\text{пр}}$ , молекул/100 эВ		Гель-фракция, %	ПТР (г/10 мин) при 230°C и нагрузках		
	ВТЭС		МА					2.16 кГ	10.16 кГ	
	мас. %	моль/кг	мас. %	моль/кг	ВТЭС	МА				
0.002	1.1	0.058	0.15	0.015	279	72	20	0	0.87	
0.003	1.2	0.063	0.19	0.019	202	61	31	0	0.56	
0.005	1.3	0.068	0.25	0.026	131	50	60	0	0.10	
0.01	1.4	0.074	0.30	0.031	72	40	70	0	0	
0.02	1.6	0.084	0.40	0.041	40	20	74	0	0	

Наличие значительной гель-фракции в ПП и понижение способности полимера к течению указывает на его структурирование при радиационном облучении в присутствии сорбированной пары мономеров – ВТЭС и МА. Важно отметить, что предложенный способ структурирования характеризуется чрезвычайно низкой для ПП дозой гелеобразования – менее 0.001 МГр (рис. 1). Доза гелеобразования при радиационном сшивании данного ПП без каких-либо дополнительных компонентов, по нашим экспериментальным данным, составляет 0.05 МГр. Понижение дозы гелеобразования в 50 раз – показатель высокой эффективности пары ВТЭС и МА как сшивающих добавок.

Рассмотрим особенности механизма структурирования ПП при его радиационном облучении в присутствии пары ВТЭС и МА. Наши экспериментальные результаты показали, что при радиационном облучении в вакууме даже дозами, в несколько раз превышающими используемые в процессе структурирования, как ВТЭС, так и МА не образуют гомополимеров. На это указывает идентичность FTIR-спектров мономеров до и после радиационного облучения. Отсутствие полимеризации является результатом низкой реакционной способности рассматриваемых мономеров в радикальной полимеризации [12, 13]. (Полагаем, что полимеризация под действием радиационного облучения при комнатной температуре при небольшой мощности дозы и без специальной осушки мономеров чаще всего протекает по ра-

дикальному механизму.) Вследствие этого при совместном радиационном облучении ПП и пары ВТЭС-МА наблюдается не прививочная полимеризация с образованием длинных привитых цепей, а прививка ВТЭС и МА в виде единичных звеньев. Это подтверждено нами ранее результатами изучения структуры модифицированного прививкой ВТЭС полипропилена методами FTIR и спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  [10]. Для рассматриваемого процесса радиационно-химический выход прививки удобно представить как:  $G_{\text{пр}} = G_R \bar{X}$ , где  $G_R$  – радиационно-химический выход макрорадикалов в ПП, а  $\bar{X}$  – число звеньев мономера, привитых к одному активному центру (для активных мономеров  $\bar{X}$  – степень полимеризации). Известно, что для ПП  $G_R = 2-5$  [14].  $\bar{X}$ , как мы уже отмечали, равно единице. В таком случае для ВТЭС и для МА должно выполняться соотношение  $G_{\text{пр}} = G_R$ . Но экспериментальные данные показывают, что для обоих мономеров  $G_{\text{пр}} \gg G_R$  (табл. 1). Полученный результат можно объяснить протеканием прививки по механизму, допускающему размножение инициирующих центров. Подобный механизм радиационной прививки с эстафетной передачей радикального центра на макромолекулу ПП ранее предложен и обоснован нами для прививки к ПП винилалкоксисилианов [10]. В случае совместной прививки ВТЭС и МА, по-видимому, также реализуется цепной механизм процесса:



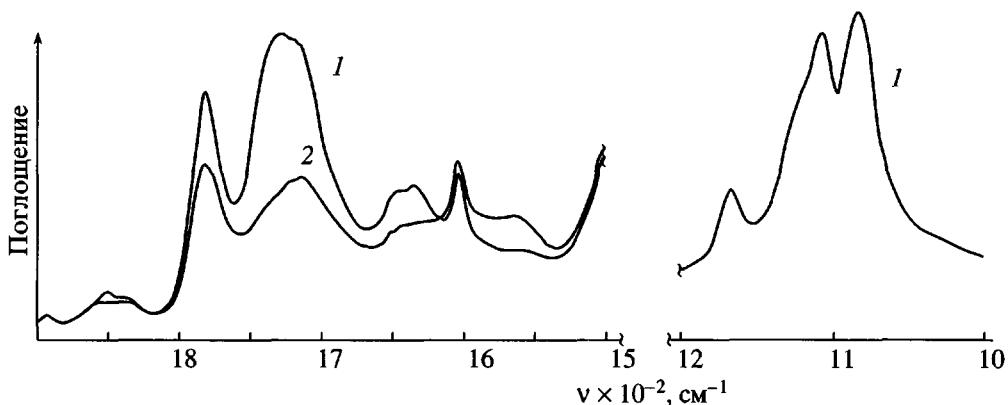


Рис. 2. FTIR-спектр ПП, структурированного при радиационном облучении в присутствии ВТЭС и МА до (1) и после щелочного гидролиза (2).

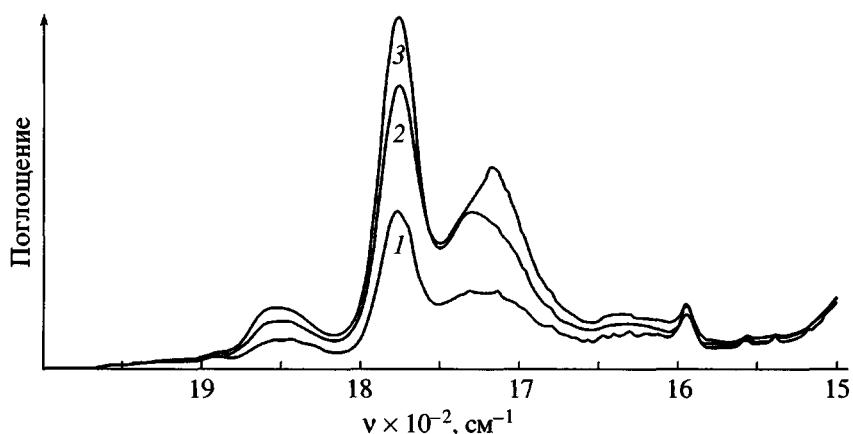


Рис. 3. FTIR-спектр ПП, структурированного при радиационном облучении в присутствии ВТЭС и МА. Поглощенная доза 0.005 (1), 0.01 (2) и 0.02 МГр (3).

Сама по себе прививка каждого мономера к ПП не приводит к образованию поперечных связей между макромолекулами ПП и соответственно к его структурированию. Чтобы понять причину структурирования, мы провели анализ FTIR-спектров ПП, облученного совместно с ВТЭС и МА (рис. 2). В представленных спектрах отмечено наличие полосы поглощения сложной формы (возможно, многокомпонентной) с максимумом в области  $1715\text{--}1735\text{ cm}^{-1}$ . Эта полоса, очевидно, относится к колебаниям связи  $>\text{C=O}$  сложноэфирной группы ( $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ ) и ( $-\text{Si}-\text{O}-\text{C}-$ ). Интенсивность

поглощения в области  $1715\text{--}1735\text{ cm}^{-1}$  растет с увеличением поглощенной дозы (рис. 3). Сложноэфирная группа не присутствует в исходных соединениях, следовательно, образование сложного эфира происходит в результате химической реак-

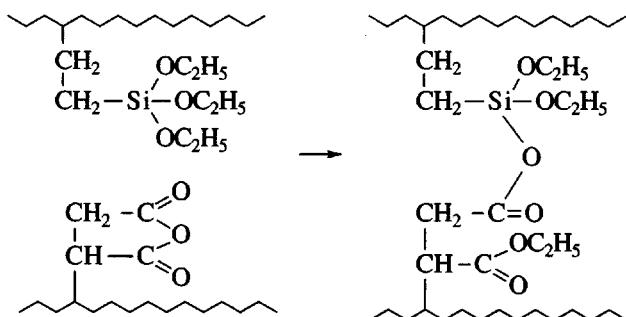
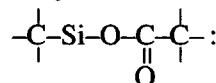
ции при взаимодействии функциональных кислородсодержащих групп ВТЭС и МА и стимулируется радиационным облучением. Это предположение подтверждается тем, что при облучении эквимольных смесей ВТЭС и МА без ПП в FTIR-спектрах продуктов наблюдается интенсивное поглощение в области сложноэфирной группы ( $1715\text{--}1735\text{ cm}^{-1}$ ) при сохранении поглощения двойных связей ВТЭС ( $1601\text{ cm}^{-1}$ ) и двойной связи малеината ( $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$ ). Аналогичная реакция между аллоксисиланами и карбоновыми кислотами или их ангидридами с образованием сложных эфиров известна из литературы [15].

Таким образом, в процессе радиационного облучения ПП с ВТЭС и МА происходит не только прививка каждого мономера к макроцепи ПП, но и химическое взаимодействие привитых мономеров, приводящее к образованию между макромо-

Таблица 2. Возможные реакции в облучаемых системах

Наличие в спектре характеристических полос поглощения, см <sup>-1</sup> (рис. 2, 3)	Реакции, которые отражают полосы	Схематическое изображение
1854, 1785 (ангидридная группа)	Прививка к полипропилену МА	
1250-915 (алcoxигруппа при Si)	Прививка к полипропилену ВТЭС	
1715-1735 (сложные эфиры) 1601 (винильная группа ВТЭС)	Прививка к полипропилену МА с образованием связи между привитым МА и непривитым ВТЭС	
1715-1735 (сложные эфиры) 1250-915 (алcoxигруппа при Si) ~1640 (двойная связь малеината)	Прививка к полипропилену ВТЭС с образованием связи между привитым ВТЭС и непривитым МА	
1715-1735 (сложные эфиры) 1250-915 (алcoxигруппа при Si)	Образование сложноэфирной связи между привитыми ВТЭС и МА	

лекулами сложноэфирных мостиков структуры



С учетом указанного, на основании анализов FTIR-спектров можно отметить некоторые воз-

можные процессы или реакции, имеющие место в облучаемой системе (табл. 2).

Кроме спектральных исследований, сложноэфирная природа поперечной связи структурированного ПП подтверждена нами результатами процесса гидролиза модифицированного ПП. Из рис. 2 видно, что в результате щелочного гидролиза, интенсивность поглощения сложноэфирной группы понижается и появляется полоса поглощения карбоксилат-иона ( $1560\text{ cm}^{-1}$ ). Такой результат закономерен для гидролиза как сложноэфирной группы при атоме С, так и при атоме Si [16]. Интересно, что несмотря на частичное разрушение сложноэфирных мостиков, содержание гель-фракции в ПП не только не уменьшается, но даже несколько растет (табл. 3). Для сравнения отметим, что гидролиз ПП, радиационно-структурированного в присутствии триакрилата Евекрол-1160, т.е. ПП, в котором поперечные связи также имеют сложноэфирную группу, приводит к снижению содержания гель-фракции (табл. 3).

Таблица 3. Изменение содержания гель-фракции ПП в результате щелочного гидролиза (20% KOH, 105°C, 30 ч)

Модификатор для ПП	Поглощенная доза, МГр	Содержание гель-фракции, %	
		до гидролиза	после гидролиза
ВТЭС-МА	0.003	31	34
	0.005	60	62
Евекрол-1160	0.050	41	30

Подобный результат можно объяснить тем, что в образцах ПП, структурированных ВТЭС и МА, есть возможность дополнительного сшивания в присутствии влаги за счет гидролиза свободных алcoxигрупп силана, как это происходит при силанольной сшивке. При этом в ПП, кроме сложноэфирных мостиков, образуются поперечные связи Si—O—Si.

В заключение отметим, что круг используемых в предлагаемом процессе мономеров может быть расширен. Структурирование ПП возможно с использованием различных типов винилалкоксисиленов и ненасыщенных дикарбоновых кислот или их ангидридов.

Таким образом, в процессе радиационного облучения ПП в присутствии ВТЭС и МА, наряду с прививкой каждого мономера к ПП, происходит взаимодействие между привитыми фрагментами, приводящее к образованию поперечных связей между макроцепями ПП. Такой процесс наблюдается при низких дозах облучения полимера. Это позволяет считать пару ВТЭС-МА эффективной сшивающей добавкой, а процесс структурирования ПП в их присутствии – удобным одностадийным способом структурирования ПП при низкой дозе облучения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванчев С.С. Радикальная полимеризация. Л.: Химия, 1990. С.198.
2. Сирота А.Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. М.: Химия, 1974. С. 176.
3. Коновал И.В., Коноваленко Н.Г., Иванчев С.С. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 1. С. 134.
4. Munteanu D. // Mater. Plast. 1982. V. 19. № 2. С.75.
5. Ang C.H., Gartnett L., Levot R. // J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 1980. V. 18. P. 471.
6. Sawasaki T., Nojiri A. // Radiat. Phys. and Chem. 1988. V.31. № 4–6. P.877.
7. Kubo J., Otsuhata K., Ikeda S., Seguchi T. // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 64. № 2. P. 311.
8. Nishikawa J., Hesokawa E. // Showa wire and Cable Review. 1990. V. 40. № 1. P. 71.
9. Liu N.C., Yao G.P., Huang H. // Polymer. 2000. V. 41. № 12. P. 4537.
10. Ratzsch M., Bucka H., Ivanchev S.S., Mesh A.M., Khaikin S.I. // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 77. № 4. P. 711.
11. Пат. 197.43.053.А1ДЕ. 1999.
12. Wagner G.H., Bailey D.L. // Ind. Eng. Chem. 1953. V. 45. P. 367.
13. Lang I.L., Pavelich W.A., Glarey H.D. // J. Polym. Sci. A. 1963. V. 1. P. 1123.
14. Радиационная стойкость органических материалов. Справочник / Под ред. Милинчука В.К., Тупикова В.И. М.: Энергоатомиздат, 1986. С. 42.
15. Андрианов К.А. Методы элементоорганической химии. Кремний. М.: Наука, 1968. С. 202.
16. Долгов Б.Н., Харитонов Н.П., Воронков М.Г. // Журн. общей химии. 1954. Т. 34. № 5. С. 861.

#### Radiation Crosslinking of Polypropylene in the Presence of Monomers Incapable of Homopolymerization

S. S. Ivanchev\*, M. Ratzsch\*\*, A. M. Mesh\*, S. Ya. Khaikin\*, H. Bucka\*\*, A. Hesse\*\*, N. Reichelt\*\*, and M. E. Moiseeva\*

\*Boreskov Institute of Catalysis (St. Petersburg Branch), Siberian Division, Russian Academy of Sciences, pr. Dobrolyubova 14, St. Petersburg, 197198 Russia

\*\*Borealis AG, St-Peter-Straße 25, A-4012, Linz, Austria

**Abstract**—The process of the radiation crosslinking of PP which makes it possible to achieve gelation at a low irradiation dose was studied. An efficient crosslinking is ensured if a pair of monomers (vinylalkoxysilane and maleic anhydride) incapable of homopolymerization is used as a crosslinking additive. The mechanism of the crosslinking process was examined. It was shown that  $\gamma$ -irradiation of PP carried out in the presence of the above compounds leads to the grafting of each monomer onto PP as single units and to the chemical interaction between the functional groups of the grafted fragments to yield crosslinks between the macrochains of PP.