

УДК 541.64:539.3:547.345

## МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА ВИНИЛТРИАЛКОКСИСИЛАНАМИ

© 2004 г. В. П. Волков\*, А. Н. Зеленецкий\*, М. С. Федосеев\*\*, М. Д. Сизова\*,  
Л. В. Владимиров\*\*\*, В. Д. Сурков\*\*, С. Н. Зеленецкий\*, Н. А. Егорова\*

\*Институт синтетических полимерных материалов  
им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук  
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

\*\*Институт технической химии  
Уральского отделения Российской академии наук  
614000 Пермь, ул. Ленина, 13

\*\*\* Институт химической физики им. Н.Н. Семенова  
Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 07.08.2003 г.

Принята в печать 11.12.2003 г.

Исследована механохимическая функционализация полиэтилена низкой плотности путем прививки (3–5%) винилтриметоксисилана и винилтриэтоксисилана в интервале 80–160°C при использовании двухшнекового экструдера “Verstorf” и смесителя типа “Брабендер”. Полученный таким способом функционализированный ПЭ был использован для получения сшитого полимера путем обработки горячей водой за счет реакции гидролиза привитых алкоксисилановых групп и последующей реакции конденсации образовавшихся при гидролизе силанольных групп. Предложен метод механохимической модификации ПЭ винилтриалкоксисиланами, позволяющий с высокой степенью прививки (до 98%) получать функционализированный ПЭ, содержащий после гидролиза до 75% сшитой фракции.

Введение алкоксисилановых групп в цепь ПЭ лежит в основе метода силанольного сшивания ПЭ. Имеется несколько разновидностей этого метода. Наиболее разработанный в техническом отношении способ сшивания ПЭ заключается в получении привитого сополимера ПЭ с винилтриалкоксисиланами в присутствии радикальных инициаторов путем экструзии с последующим сшиванием под воздействием воды или пара [1–4]. В 1973 г. начался производственный выпуск сшивающегося под влиянием влаги ПЭ под торговым названием SIOPLAS. В 1979 г. был запатентован способ получения сшитого ПЭ, отличающийся от указанного выше тем, что вместо привитого сополимера ПЭ использовали статистический сополимер этилена с винилтриметоксисиланом [5, 6]. В настоящее время проводят научные исследования радиационного метода прививочной сополимеризации ПЭ с винилтриалкоксисиланами [7].

E-mail: mars@ispm.ru (Сизова Марина Дмитриевна).

Материалы из сшитого ПЭ превосходят материалы из линейного ПЭ по механической прочности, морозостойкости, а также стойкости к действию повышенных температур и агрессивных сред. На основе сшитого ПЭ изготавливают изоляционные материалы для проводов, кабелей, различных электротехнических изделий, трубы горячего водоснабжения, а также изделия для хранения и транспортировки агрессивных жидкостей. Поэтому разработка эффективных способов сшивания ПЭ является весьма актуальной задачей. Метод прививочной сополимеризации (процесс SIOPLAS) не требует применения дорогостоящего оборудования и выгодно отличается от других способов силанольного сшивания тем, что прививку алкоксисилановых групп можно осуществлять к ПЭ самых различных марок. Недостатком этого метода является невысокая селективность из-за параллельно протекающих реакций термодеструкции, окисления и сшивания ПЭ. Настоящая работа направлена на исследование механохимической прививочной сополимеризации ПЭ с ви-

нитриалкоксисиланами в различных температурно-временных режимах с одновременным использованием двух различных сомономеров и двух инициаторов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Механохимическую функционализацию ПЭНП проводили путем прививки 3–5% винилтриметоксисилана (ВТМС) и винилтриэтоксисилана (ВТЭС) в интервале 80–160°C при использовании двухшнекового экструдера “Berstorff” и смесителя типа “Брабендер” [8]. В качестве дополнительных сомономеров (0.2–3%) применяли малеиновый ангидрид, малеиновую кислоту, моносодриевую соль малеиновой кислоты, 1,4-бис-малеимидобензол и стирол. Для иницирования сополимеризации использовали дикумилпероксид (ДКП) и ДАК. Катализатором гидролиза алкоксисилановых групп и конденсации силанольных групп служил дилаурат дибутилолова (ДЛДБО).

Использовали ПЭНП в виде гранул марок 16204-020 с показателем текучести расплава 2 г/10 мин,  $T_{пл} = 107^\circ\text{C}$  и 153-01 К с показателем текучести расплава 0.27 г/10 мин,  $T_{пл} = 108^\circ\text{C}$ . Гранулированный ПЭНП измельчали в порошок со средним размером частиц 20 мкм методом высокотемпературного измельчения, иницированным сдвиговым напряжением, так называемое упругодеформационное измельчение.

Смесь подавали на двухшнековый экструдер непрерывного действия, состоявший из зоны загрузки I и четырех зон II–V с варьируемым тепловым режимом, либо в лабораторный двухроторный статический смеситель типа “Брабендер” с объемом камеры 25 см<sup>3</sup>. Реакцию проводили в твердофазном режиме – на экструдере при температурах в зонах II–V 85°C; в режиме упругодеформационного измельчения при 150°C в зонах II–III и при 15–30°C в зонах IV–V; в расплаве на смесителе “Брабендер” при 135–140°C и скорости вращения 100 об/мин. Продолжительность процесса в экструдере 4–10 мин, в смесителе – 10 мин.

Образцы модифицированного ПЭ пересаждали из ксилола с помощью ацетона для удаления непрореагировавшего ВТМС и ВТЭС. Отфильтрованный пересаженный полимер тщательно промывали ацетоном.

Содержание кремния в образцах находили по методике определения следовых и малых количеств кремния фотометрическим методом [9].

ИК-Фурье спектрометрические исследования проводили на спектрометре FTS-40 (Bio-Rad) при разрешении 4 см<sup>-1</sup>. Образцы для записи спектров готовили в виде таблеток с KBr по стандартной методике.

Гидролитическое сшивание модифицированного ПЭНП осуществляли обработкой в воде при 90°C в течение 5 ч порошкообразных (после экструдера) и измельченных (после смесителя) образцов. О степени сшивания судили по результатам определения гель-фракции. Для этого точную навеску образца помещали в пакет из фильтровальной бумаги и выдерживали в кипящем *n*-ксилоле в течение 5 ч, после чего растворитель заменяли и выдерживали в новой порции растворителя еще 1 ч. Затем сушили в вакууме до постоянной массы.

Показатель текучести расплава определяли на приборе для измерения индекса расплава термопластов ИИРТ, электрическую прочность – на аппарате испытания изоляции АИИ-70.

Деформационные характеристики измеряли на разрывной машине ФП-10 при скорости деформации 30 мм/мин. Кривые деформации не записывали и коэффициенты вариации не оценивали. Образцы для испытаний готовили согласно ГОСТ 16336-77 в виде лопаток. Сшивание осуществляли путем погружения в горячую воду (100°C) в течение 4 ч, кондиционирование – при 70°C в течение 24 ч. Условия изготовления пластин прессованием – загрузка в пресс-форму при 50°C, время выдержки под давлением 3.5 МПа при 155°C 5 мин. Долговечность образцов при 200°C определяли на самодельной установке по аналогии (Hot Set Test) BSEN 60811-2-1 и NF C 33-209 (иностранные стандарты).

Исследования ММР проводили методом ГПХ на хроматографе “Waters 150-C” с использованием линейной styragel HT и HMW колонки в *o*-дихлорбензоле при 140°C и концентрации растворов 0.05 мас. %.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Модификация ПЭ в твердом состоянии в условиях совместного воздействия давления и сдвиговых деформаций имеет ряд преимуществ, поскольку позволяет существенно сократить продолжительность процесса и расход реагентов, снизить вклад термических и термоокислительных процессов и тем самым улучшить экономические и экологические показатели технологического процесса [10].

Исходные ПЭ, мономеры и инициаторы смешивали в необходимых количествах, и затем проводили их модификацию различными методами. Изучены следующие факторы, влияющие на процесс модификации ПЭНП: интенсивность механического воздействия, температура, время проведения, природа и концентрация винилтриалкоксилана, природа инициатора, наличие в реакционной смеси ДЛДБО, наличие в ПЭНП термостабилизатора, использование дополнительного сомономера и его природа.

В табл. 1 суммированы данные о влиянии условий синтеза на выход целевого продукта (во всех опытах изменяется продолжительность обработки). Видно, что увеличение времени реакции приводит, как правило, к увеличению количества прореагировавшего мономера (опыты 1, 2, 8, 9). Количество прореагировавшего ВТЭС практически не зависит от его начального содержания. Реакционная способность ВТЭС выше, чем ВТМС (опыты 1, 3). Использование смеси двух инициаторов (ДКП и ДАК) позволяет существенно увеличить степень прививки. В присутствии ДАК прививка происходит лучше, чем в его отсутствие (опыты 1 и 4). Наличие в реакционной смеси катализатора сшивания ДЛДБО приводит к понижению степени прививки ВТЭС к ПЭНП (опыты 1 и 2). Наличие в ПЭНП термостабилизатора является причиной замедления реакции функционализации ПЭНП. Введение в реакционную смесь дополнительного сомономера позволяет значительно увеличить степень прививки ВТЭС (опыт 9).

В табл. 2 представлены значения конверсии мономера при проведении модификации на смесителе "Брабендер", а также влияние на нее концентрации ПЭ, мономера, инициатора и катализатора в исходной смеси, температуры и продолжительности воздействия.

Таблица 1. Модификация ПЭНП-153 винилтриэтоксисиланом на экструдере

Опыт, №	Время обработки, мин	Содержание Si в экструдате, %	Количество вступившего в реакцию винилсилана, % от исходного
1	7	0.25	55
	10	0.41	91
2	7	—	51
	10	—	100
3*	10	0.21	48
4	10	0.24	53
	5**	7	0.44
6	10	0.33	73
	4	0.45	59
	7	0.38	51
7	10	0.41	55
	4	0.32	43
	7	0.41	55
8	10	0.36	48
	4	0.32	43
	7	0.38	51
9***	10	0.44	59
	4	0.65	86
	7	0.68	91
	10	0.73	97

Примечание. На 100 мас. ч. ПЭНП использованы 3 (опыты 1–5) и 5 мас. ч. (опыты 6–9) винилсилана; 0.25 мас. ч. ПДК; 0.50 мас. ч. ДАК (опыты 4, 5 без ДАК); 0.05 мас. ч. ДЛДБО (опыты 2 и 9 без катализатора). Температура 150°C (опыт 6 – 85°C, опыт 7 – 160°C).

\* Модификация винилтриметоксисиланом.

\*\* ПЭ-162.

\*\*\* Использованы добавки 1 мас. ч. малеинового ангидрида и 0.2 мас. ч. моносодовой соли малеиновой кислоты.

Прививка протекает эффективней в присутствии сомономеров (малеиновый ангидрид, малеиновая кислота, натриевая соль малеиновой кислоты). Конверсия мономера (ВТЭС) возрастает более чем в 1.5 раза в присутствии перечисленных сомономеров (опыты 10, 11, 13).

Ниже приведены значения гель-фракций модифицированного ПЭ после гидролиза: 0; 30.0; 38.2; 37.8; 47.1; 0; 72.0; 11.0; 0; 47.8; 45.1; 52.6; 52.7; 72.7; 35.0; 86.6 и 52.2 для образцов 1–17 соответственно. Введение в реакцию дополнительного сомономера (малеиновый ангидрид, малеиновая кислота или ее соли, стирол, 1,4-бис-малеимидо-

**Таблица 2.** Модификация ПЭНП-162 винилтриэтоксисиланом на смесителе "Брабендер"

Опыт, №	Содержание Si в экструдате, %	Количество вступившего в реакцию винилсилана, % от исходного
10	0.28	62
11	0.26	56
12	0.16	36
13	0.24	53
14	0.15	33
15	0.15	33
16*	0.3	—
17**	0.46	70

Примечание. На 100 мас. ч. ПЭ использованы 3 мас. ч. ВТЭС (опыт 16 – без ВТЭС, опыт 17 – 4.6 мас. ч.); 0.25 мас. ч. ДАК (опыт 16 – без ДАК, опыт 17 – вместо ДАК использовано 0.28 мас. ч. гидроперекиси изопропилбензола + 0.06 мас. ч. ДАК и ДБДЛО); в опытах 10–14 дополнительно использовано по 2 мас. ч. малеинового ангидрида (опыт 10), малеиновой кислоты (опыт 11), стирола (опыт 12), моносоднатриевой соли малеиновой кислоты (опыт 13), бисмалеимида бензола (опыт 14).

\* ПЭ-LE4421 – статистический сополимер этилена с винилтриэтоксисиланом (2.0%).

\*\* ПЭ-153.

**Таблица 3.** Молекулярно-массовые характеристики образцов модифицированного ПЭ, полученные методом ГПХ

Номера образцов по табл. 1 и 2	$M_w$	$M_n$	$M_w/M_n$
ПЭ-153 (измельченный)	155 500	14 100	11.0
1	112 100	25 800	4.4
2	176 500	31 000	5.7
3	95 500	11 900	8.0
4	186 500	17 500	10.7
ПЭ-162 (измельченный)	62 300	7 550	8.2
5	99 600	12 300	8.1
12	111 100	12 200	9.1
13	101 200	12 500	8.0
14	39 200	6 630	5.9

бензол) позволяет значительно увеличить степень сшивания полимера (опыты 10–14). С повышением температуры возрастает содержание гель-фракции в полимере после гидролиза (42%), что, видимо, связано с более равномерным распределением привитых функциональных групп в

модифицированном ПЭНП при более высокой температуре проведения процесса (опыт 7). Однако степень сшивания значительно меньше по сравнению с этим показателем для статистического сополимера этилена с винилтриэтоксисиланом (опыт 16), что связано с дефектностью образующейся сетки в привитом сополимере, возможно, из-за протекания внутримолекулярной передачи цепи на соседнее звено [11].

Строение синтезированных продуктов изучено также методом ИК-спектроскопии. Полосы при 1005, 1080 и 1120–1110  $\text{см}^{-1}$  в спектрах 3, 4 и 5, отсутствующие в спектрах исходного ПЭ (спектры 1, 2), относятся к колебаниям связей Si–O–C (1100–1075  $\text{см}^{-1}$ ) [12], подтверждают факт присоединения винилтриалкоксисиланов к ПЭ. Согласно полученным данным (рис. 1), в ИК-спектрах образцов модифицированного ПЭ в отличие от спектра исходного ПЭ появляются новые полосы в интервале частот 1200–1000  $\text{см}^{-1}$ . Изменение контура полос исходных винилтриэтоксисилана и винилтриэтоксисилана в области 1150–1050  $\text{см}^{-1}$  (рис. 1), проявляющееся, в частности, в возникновении относительно интенсивных пиков Si–O–Si (1130–1090  $\text{см}^{-1}$ ), свидетельствует о процессах гидролиза и последующей конденсации в алкоксисилановых фрагментах ВТМС и ВТЭС, происходящих одновременно с взаимодействием виниловых групп винилтриалкоксисиланов с ПЭ; это приводит к понижению степени сшивки полимера после гидролиза. Подробно особенности процессов гидролиза и конденсации в иммобилизованных в ПЭ-матрице винилтриалкоксисиланах будут рассмотрены в отдельной публикации. При изучении особенностей взаимодействия ПЭ с винилтриэтоксисиланами в присутствии других сомономеров следовало учитывать тот факт, что последние могут присоединяться к макромолекулам ПЭ. Поэтому можно ожидать, что получаемые продукты будут обладать сложным строением, в том числе включать в себя ионогенные группы кислотного типа (карбоксильные, солевые), группы, содержащие кремний, а также сшивки. Присутствие пиков в области 1800–1710  $\text{см}^{-1}$  (рис. 1) позволяет сделать вывод о наличии фрагментов замещенных янтарной кислоты (1714  $\text{см}^{-1}$ ) и янтарного ангидрида (1773  $\text{см}^{-1}$ ), получаемых вследствие прививки малеиновой кислоты и малеинового ангидрида.

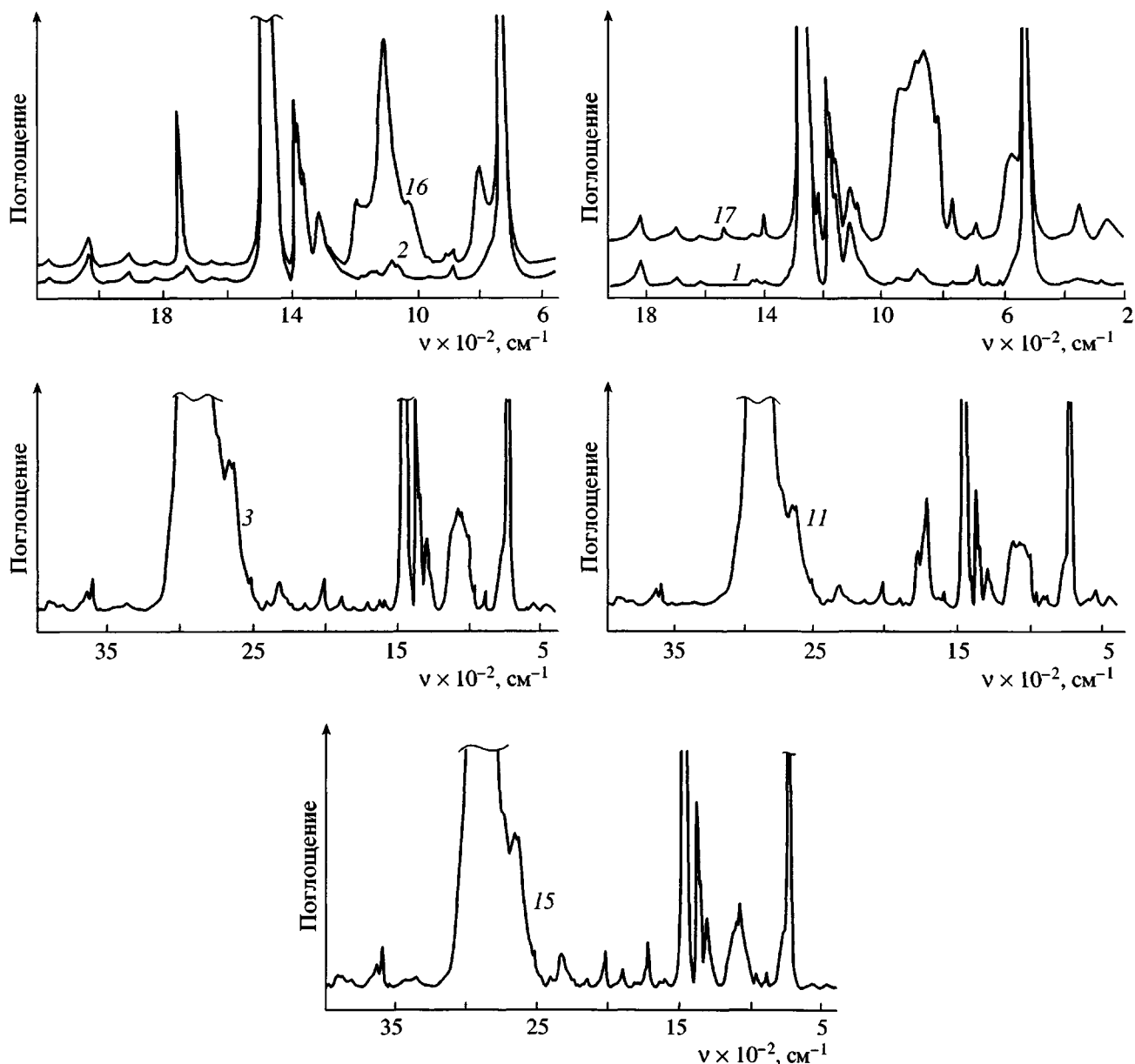


Рис. 1. ИК-спектры образцов ПЭ-162 (1) и ПЭ-153 (2). Далее номера спектров соответствуют номерам образцов модифицированного ПЭ по табл. 1 и 2.

Молекулярно-массовые характеристики, полученные методом ГПХ для исходного и модифицированного ПЭ, представлены в табл. 3 и рис. 2 (номера кривых соответствуют номерам опытов в табл. 1 и 2).

Исходный ПЭ характеризуется унимодальным ММР. Значение  $M_w = 62.3 \times 10^3$  и  $M_w/M_n = 8.2$  (ПЭ-162),  $M_w = 155.5 \times 10^3$  и  $M_w/M_n = 11.0$  (ПЭ-153). При модификации на экструдере  $M_w$  ПЭ-153 уменьшается (опыты 1 и 3), если модификацию проводили в присутствии ДЛДБО и ДАК, что, ви-

димо, связано с ингибирующим влиянием ДЛДБО на рекомбинацию макрорадикалов, и увеличивается, если модификацию проводили в отсутствие ДЛДБО или ДАК (опыты 2 и 4). При модификации ПЭ-162 на экструдере (опыт 5) и на смесителе типа "Брабендер" (опыты 12 и 13)  $M_w$  образцов увеличивается, однако  $M_w$  ПЭ-153, содержащего термостабилизатор, уменьшается, что, вероятно, связано с ингибирующим влиянием термостабилизатора в ПЭ-153 на реакцию рекомбинации макрорадикалов.

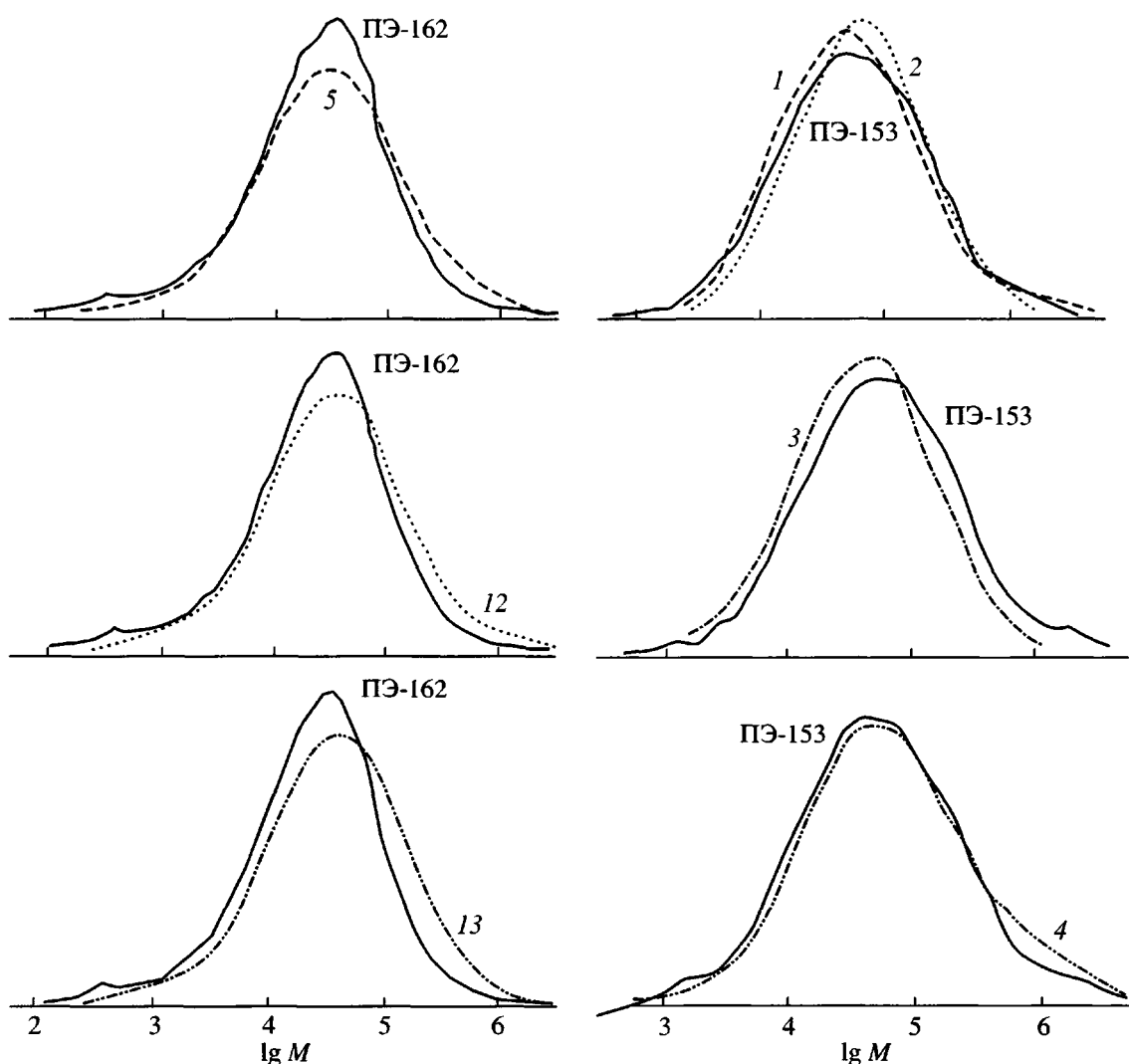


Рис. 2. Кривые ГПХ исходных (ПЭ-153 и ПЭ-162) и модифицированных образцов ПЭ. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1 и 2.

При модификации ПЭ-162 в присутствии бис-малеимида (опыт 14) образуется нерастворимый сшитый полимер (гель-фракция) и растворимый низкомолекулярный полимер (золь-фракция), который, видимо, является продуктом побочной реакции внутримолекулярной циклизации.

Гидролитическое сшивание изменяет механические свойства материалов (табл. 4). Так, после сшивания ПЭ, модифицированного ВТЭС, предел текучести при растяжении и прочность при разрыве меняются незначительно, относительное удлинение при разрыве понижается, показатель текучести расплава резко падает (образцы 1, 2, 4 и 5) по сравнению с исходным ПЭ.

Таким образом, механохимическая модификация ПЭНП винилтриалкоксисиланами позволяет с высокой степенью (98%) прививки получать функционализированный ПЭНП, содержащий после гидролиза 70–75% гель-фракции. Показана более высокая эффективность функционализации полимера при осуществлении процесса в двухшнековом экструдере по сравнению с тем же процессом в смесителе.

Использование смеси двух инициаторов позволяет увеличить степень прививки винилтриалкоксисиланов. Однако наличие в реакционной смеси термостабилизатора или катализатора сшивания приводит к понижению степени прививки. С повышением температуры процесса возрастает степень сшивания полимера после гидро-

Таблица 4. Свойства силанольно-сшиваемых композиций на основе полиэтилена ПЭ-153-01К и ПЭ-16204-020

Номер композиции*	Электрическая прочность, кВ/мм	Предел текучести при растяжении, МПа	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Долговечность образцов под нагрузкой, мин (200°С, 0,2 МПа)
ПЭ-153-01К	48/не менее 40	8.7/не менее 9.8	15.5/не менее 13.7	675/не менее 600	—/—
ПЭ-16204-020	49/не нормируется	9.9/не менее 10.8	—/не менее 11.5	508/не менее 600	—/—
5	40/—	12.2/11.2	—/—	167/133	—/3
1	50/—	8.3/—	13.0/12.9	458/417	—/1
2	38/—	9.3/—	15.7/12.5	438/350	—/1
4	39/—	8.5/—	13.7/9.6	442/388	—/1

Примечание. Для исходных ПЭ-153 и ПЭ-162: в числителе – найдено, в знаменателе – требования ГОСТ 16336-77 (ПЭ-153) и ГОСТ-16337-77 (ПЭ-162); для остальных образцов: в числителе – до сшивки, в знаменателе – после сшивки.

\* По табл. 1 и 2.

лиза. Введение в реакционную смесь дополнительного сомономера (малеинового ангидрида, малеиновой кислоты или ее соли, 1,4-бис-малеимидобензола) повышает степень прививки силоксановых сомономеров и степень сшивания полимера.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pat. 3646155 USA. 1968.
2. Pat. 4117195 USA. 1974.
3. Sultan B.-A. // Wire Ind. 1997. № 759. P.187.
4. Рейхсфельд В.О. Химия и технология кремнийорганических эластомеров. Л.: Химия, 1973.
5. Pat. 4413066 USA. 1978.
6. Hjertberd T., Palmolof M., Sultan B.-A. // J. Appl. Polym. Sci. 1991. V. 42. № 5. P. 1193.
7. Ratzsch M., Bucka H., Ivanchev S.S., Mesh A.M., Khaikine S.Va. // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 77. № 4. P. 711.
8. Ениколопов Н.С., Сизова М.Д., Бунина Л.О., Зеленецкий С.Н., Волков В.П., Артемьева Н.Ю. // Высокмолек. соед. 1994. Т. 36. № 4. С. 608.
9. Chvalovsky V., Bazant V. // Collection Czechoslov. Chem. Commun. 1951. V. 16. P. 580.
10. Прут Э.В., Зеленецкий А.Н. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 1. С. 72.
11. Forsyth I., Baker W., Russell K., Whitney R. // J. Polym. Sci, Polym. Chem. 1997. V. 5. № 16. P. 517.
12. Norman B. Colthup, Stephen E. Wiberley, Lawrence H. Daly Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. New York; London: Acad. Press, 1964. P. 296.

### Mechanochemical Modification of Polyethylene by Vinyltrialkoxysilanes

V. P. Volkov\*, A. N. Zelenetskii\*, M. S. Fedoseev\*\*, M. D. Sizova\*, L. V. Vladimirov\*\*\*, V. D. Surkov\*\*, S. N. Zelenetskii\*, and N. A. Egorova\*

\*Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences, Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia

\*\*Institute of Technical Chemistry, Ural Division, Russian Academy of Sciences, ul. Lenina 13, Perm, 614000 Russia

\*\*\*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

**Abstract**—The mechanochemical functionalization of a low-density polyethylene (LDPE) by grafting vinyltrimethoxysilane and vinyltriethoxysilane (3–5%) was investigated in the temperature range 80–160°C using a Berstorff twin-screw extruder and a Brabender mixer. Based on the functionalized PE, a crosslinked polymer was prepared by treatment with hot water through the hydrolysis of grafted alkoxy silane groups, followed by condensation of silanol groups formed as a result of hydrolysis. A method of mechanochemical modification of PE by vinyltrialkoxysilanes was proposed which allows one to produce functionalized PE with a high degree of grafting (to 98%) containing up to 75% of the crosslinked fraction after hydrolysis.