

STANISŁAW KUDEŁA

Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej Błachownia  
ul. Energetyków 9, 47-225 Kędzierzyn-Koźle  
e-mail: stankud@icso.com.pl

## Sięciowanie poliolefin metodą silanową

### SILANE CROSSLINKING OF POLYOLEFINS

**Summary** — A review, mainly of last 5 years, on the subject of fundamentals as well as technology of polyolefins' crosslinking with vinylalkoxysilanes (Fig. 1) on the background of other methods of such polymers' crosslinking. Three base steps of this technology have been detaily presented, as follows: preparing of the polymer being able to crosslink (either by grafting of vinylsilane onto polyolefin or by copolymerization of olefin with vinylsilane), hydrolysis of alkoxysilane groups to silanol groups and condensation of the last ones with creation of -C-Si-O-Si-C- bonds connecting individual macromolecules. Thermal and mechanical properties of the products obtained this way (mainly all of PE-HD, PE-LD, PE-LLD and PP products) as well as their practical importance have been also described.

**Key words:** polyolefins, vinylalkoxysilanes, grafting, crosslinking, properties.

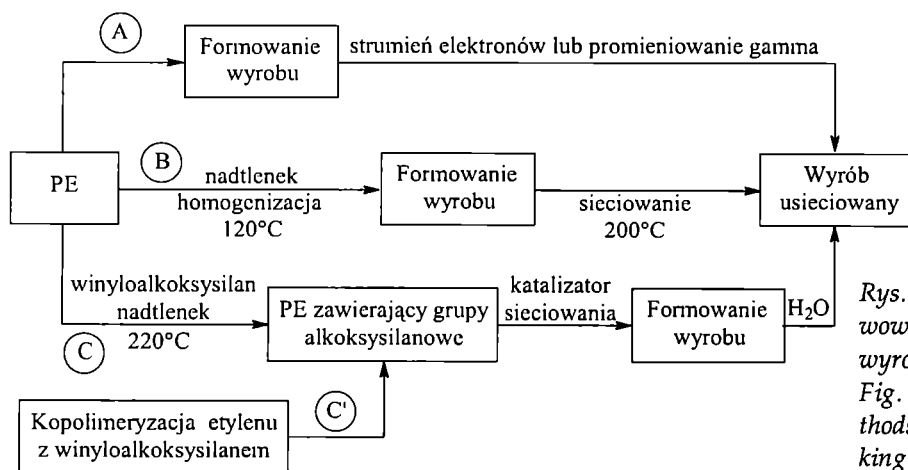
Trudno przecenić znaczenie tworzyw poliolefinowych w obecnej gospodarce. Łączna produkcja dwóch najważniejszych polimerów z tej grupy, tj. polietylenu (PE) i polipropylenu (PP), wynosi teraz ok. 70 mln ton/r. i przewiduje się, że będzie rosła w najbliższych latach w tempie 6—8% rocznie. Możliwości praktycznego wykorzystania poliolefin są bardzo duże, m.in. w wyniku ich chemicznej i fizycznej modyfikacji. Jedną z częściej stosowanych metod chemicznej modyfikacji jest sieciowanie poliolefin, które prowadzi do znacznej przebudowy struktury cząsteczkowej polimeru i, co za tym idzie, do wielu zmian istotnych właściwości fizycznych i mechanicznych tworzywa, decydujących o możliwości jego zastosowania.

Celem niniejszej publikacji jest przedstawienie — na podstawie najnowszej literatury — technologii hydrolytycznego sieciowania poliolefin szczepionych silanami na tle innych metod ich sieciowania.

### METODY SIĘCIOWANIA TWORZYW POLIOLEFINOWYCH

W skali przemysłowej stosuje się trzy zasadnicze sposoby sieciowania tworzyw poliolefinowych, których podstawy technologiczne schematycznie przedstawia rys. 1 na przykładzie polietylenu.

Sposób pierwszy, oznaczony na rysunku 1 literą A, polega na działaniu promieniowania jonizującego na



Rys. 1. Schematyczne przedstawienie podstawowych metod wytwarzania polietylenowych wyrobów sieciowanych (objaśnienia w tekście)  
Fig. 1. Schematic presentation of basic methods of preparation of polyethylene crosslinking goods (explanations in the text)

uprzednio uformowany wyrób; w praktyce stosuje się tu promieniowanie gamma bądź strumień elektronów [1, 2]. Energia doprowadzona do wyrobu polimerowego powoduje wybite fragmentów makrocząsteczek, zwykle rodników  $H^\bullet$ , co rozpoczyna szereg reakcji prowadzących do usieciowania tworzywa w wyniku powstania wiązań -C-C- pomiędzy makrocząsteczkami. Zaletą powyższej metody jest głównie to, że nie wymaga ona wprowadzenia do tworzywa dodatkowych substancji chemicznych oraz, że sieciowanie wyrobu można prowadzić w niskiej temperaturze, natomiast do wad trzeba zaliczyć bardzo duże koszty inwestycyjne związane z koniecznością budowy źródła promieniowania, np. akceleratora elektronów, oraz ograniczony zasięg promieniowania w materii, co uniemożliwia sieciowanie wyrobów grubościennych.

Drugi z omawianych sposobów sieciowania poliolefin, oznaczony na rysunku 1 literą B, to tzw. metoda nadtlenkowa [3]. Polega ona na tym, że do uplastycznionego polimeru wprowadza się inicjator rodnikowy, którym zwykle jest nadtlenek organiczny. Dopiero następnie formuje się wyrób, a w celu zainicjowania procesu sieciowania wyrób ten należy podgrzać do temperatury szybkiego rozkładu inicjatora. W praktyce przemysłowej najczęściej stosuje się nadtlenek dikumylu; jest on wprawdzie tani, ma jednak tę wadę, że podczas jego rozkładu wydzielają się produkty gazowe mogące powodować tworzenie się pęcherzy wewnątrz usieciowanego wyrobu. Aby zapobiec temu niekorzystnemu zjawisku, proces sieciowania prowadzi się pod ciśnieniem, w specjalnych urządzeniach.

Trzecim sposobem sieciowania, oznaczonym na rysunku 1 literą C, jest tzw. technologia silanowa, polegająca na hydrolitycznym sieciowaniu poliolefin uprzednio szczepionych silanami. Podobnie jak w poprzedniej metodzie, również i tutaj stosuje się nadtlenek, ale w tym przypadku pełni on rolę inicjatora procesu szczepienia na polimerze nienasyconych związków silanowych — winyloalkoksyksilanów. Modyfikowany w ten sposób polimer uzyskuje zdolność do sieciowania w wyniku hydrolizy grup alkoksyksilanowych i następującej po niej kondensacji powstałych grup silanolowych. Ten ostatni proces zachodzi stosunkowo powoli, dlatego też w praktyce przemysłowej konieczne jest stosowanie katalizatorów przyspieszających jego przebieg.

Istnieje również nowsza odmiana technologii silanowej, oznaczona na rys. 1 symbolem C', w której zamiast szczepienia prowadzi się kopolimeryzację etylenu z winyloalkoksyksilanem [4]. Produkt tej reakcji, analogicznie jak produkt szczepienia, poddaje się sieciowaniu pod wpływem wody. Bardziej szczegółowe omówienie procesu takiej kopolimeryzacji wykracza jednak poza ramy niniejszego opracowania.

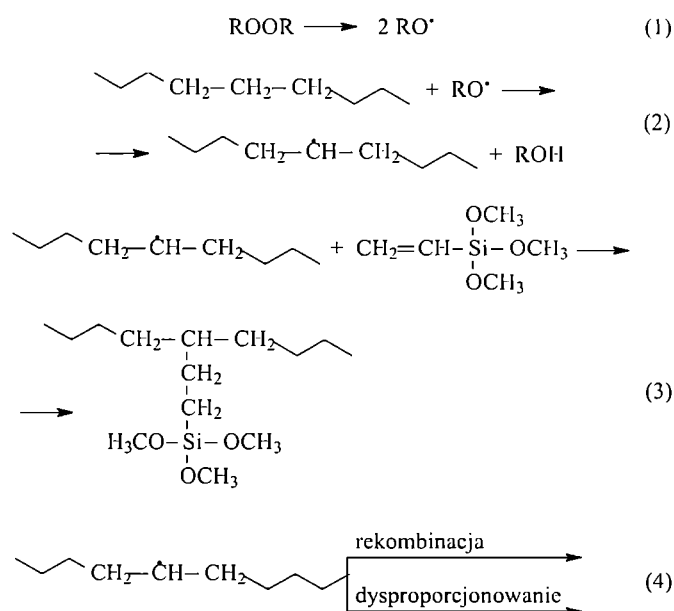
Oba podstawowe procesy składające się na technologię silanową, tzn. szczepienie i sieciowanie, prowadzi się odrębnie i w różnych warunkach, zostaną więc omówione osobno.

## ETAPY METODY SILANOWEJ

### Szczepienie

Proces szczepienia poliolefin nienasyconymi silanami na skalę przemysłową opanowano już ok. 40 lat temu [5]; był on wówczas stosowany jedynie do wytwarzania wyrobów poliolefinowych odpornych na podwyższoną temperaturę oraz do powlekania nimi szklanych pojemników, a nie jako etap otrzymywania wyrobów sieciowanych. Obecnie, w celu późniejszego usieciowania, w skali przemysłowej szczepi się przede wszystkim PE oraz kopolimery etylenu.

Ogólny schemat procesu szczepienia nienasyconych związków silanowych na makrocząsteczce poliolefiny przedstawiają równania (1)—(4).



Na pierwszym etapie tego procesu [równanie (1)] następuje homolityczny rozpad inicjatora nadtlenkowego z wytworzeniem rodników pierwotnych. Pod ich wpływem tworzą się z PE makrorodniki [równanie (2)] ulegające reakcji z winyloalkoksyksilanem [równanie (3)]. Uboczne reakcje z udziałem makrorodników PE to rekombinacja (prowadząca do niepożądanego na tym etapie sieciowania) oraz dysproporcjonowanie (pękanie wiązania) [równanie (4)]. W praktyce przemysłowej najczęściej stosowanym inicjatorem jest nadtlenek dikumylu, natomiast jako silany stosuje się głównie winylotrimetoksyksilan (VTMS) lub winylotrietoksyksilan (VTES) oraz, rzadziej, 3-metakryloksypropylotrimetoksyksilan (MAPTMS).

W ostatnim dziesięcioleciu opublikowano szereg prac na temat szczepienia poliolefin silanami [6—20], przy czym dotyczyły one zarówno homopolimerów etylenu [6—14], jak i jego kopolimerów [15, 16]; w ostatnich latach pojawiły się również prace opisujące reakcje prowadzone z udziałem polipropylenu [17—20].

Obszernie badano termokinetyczne aspekty omawianego procesu [6, 9, 10, 20]. Stwierdzono, że w nieobecności nadtlenu silan nie ulega szczerpieniu na PE, natomiast w nieobecności silanu następuje proces sieciowania polimeru nadtlakiem, nawet wobec jego niewielkiego stężenia. Zatem, podczas opisywanego procesu, na etapie szczerpienia, sieciowanie poliolefiny nadtlakiem może być reakcją konkurencyjną.

W wyniku pomiarów prowadzonych metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) Shieh i Tsai [9] stwierdzili, że w trakcie ogrzewania z szybkością  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  mieszaniny PE-LD zawierającej 0,2% nadtlenu dikumylu oraz różne ilości VTMS efekt egzotermiczny procesu szczerpienia ujawnia się w temp.  $150^{\circ}\text{C}$ , a kończy w temp.  $230^{\circ}\text{C}$ , czyli po 4 minutach. Energia aktywacji procesu szczerpienia w przypadku użycia winylotrimetoksylanu jest równa  $170\text{ kJ/mol}$ , zaś w odniesieniu do winylotrietoksylanu jest nieco większa, wynosi bowiem  $185\text{ kJ/mol}$  [6].

Stopień szczerpienia rośnie wraz ze wzrostem stężenia silanu i temperatury oraz z przedłużaniem czasu reakcji. Również wzrost stężenia nadtlenu powoduje zwiększenie wydajności szczerpienia; dzieje się tak jednak tylko do osiągnięcia pewnej granicznej wartości, zależnej od stężenia silanu. Po jej przekroczeniu wydajność szczerpienia już się nie zwiększa, natomiast zaczyna rosnać znaczenie sieciowania nadtlakiem [10]. Według Osipchika i wsp. [11] stopień przyłączenia silanu można zwiększyć, stosując obok nienasyconego silanu dodatek drugiego związku krzemu, np. siloksanu, względnie krzemianu.

Forsyth i wsp. [8] zajęli się wyjaśnieniem problemu sposobu przyłączania się cząsteczek winylosilanu do poliolefiny. Na podstawie badań dodekanu jako związku modelowego, stosując spektroskopię w podczerwieni, NMR oraz spektrometrię masową stwierdzili, że znacznie bardziej prawdopodobne jest przyłączenie się pojedynczych cząsteczek silanu do głównego łańcucha polimeru (szczerpienie) niż wzrost bocznego łańcucha homopolimeru winylosilanu (kopolimeryzacja szczerpienia).

Z kolei Shieh i Liu [10] badali skłonność różnych odmian polietylenu do ulegania reakcji szczerpienia i ustalili, że wydajność reakcji szczerpienia winylotrimetoksylanu zmienia się w szeregu: PE-LLD > PE-LD > PE-HD, natomiast wydajność sieciowania nadtlakiem — w szeregu PE-LD > PE-LLD > PE-HD.

Fukuoka [12, 13] opisał badania szczerpienia VTMS na PE-HD, których wyniki interpretował metodą analizy numerycznej. W pierwszej z tych prac, na podstawie badań prowadzonych w mieszalniku periodycznym, przedstawił modelowe równania kinetyczne oraz reologiczne, które zostały następnie użyte w kolejnej pracy do symulacji procesu prowadzonego w wytłaczarce dwuślimakowej. Uzyskane wyniki porównał z rezultatami doświadczalnymi i stwierdził, że zaproponowany model, choć w ogólnych zarysach poprawny, to jednak wy-

kazuje pewne niedostatki, zwłaszcza w odniesieniu do przenoszenia ciepła oraz stężenia monomeru.

Parent i wsp. [16] badali reakcję szczerpienia VTES na kopolimerach etylenu z octanem winylu (EVA) w obecności innych substancji. Stwierdzili, że dodatek bezwodnika maleinowego zmniejsza wydajność zarówno szczerpienia silanu, jak i sieciowania kopolimeru, inicjowanego przez nadtlak. Z kolei 1-winylo-2-pirolidon oraz 1-dodecen wykazywały bardziej selektywne działanie: mocniej tłumili sieciowanie niż szczerpienie. Jednak żaden z tych związków nie zwiększał stopnia szczerpienia silanu na kopolimerze EVA.

W technologii silanowej polimer szczerpiony winylosilanem jest półproduktem, który często jest długo przechowywany przed końcowym sieciowaniem w procesie przetwórstwa; kwestia stabilności chemicznej takiego półproduktu ma więc duże znaczenie. Shieh i Hsiao [14] na podstawie pomiarów prowadzonych metodą DSC wykazali, że grupy alkoksylanowe w szczerpionym PE-LD są stabilne w temp.  $\leq 130^{\circ}\text{C}$ , w suchym środowisku.

W odróżnieniu od PE oraz kopolimerów etylenu, polipropylen nie znalazł dotychczas praktycznego zastosowania w omawianej technologii, ponieważ w jego przypadku reakcja szczerpienia zachodzi nieco inaczej. Nachtigall i wsp. [17] stwierdzili, że przyłączenie winylotrietoksylanu do makrocząsteczki PP ma miejsce nawet w nieobecności nadtlenu. Wprowadzenie tego ostatniego do układu znacznie komplikuje cały proces, gdyż pod wpływem nadtlenu PP łatwo ulega degradacji prowadzącej do zmniejszenia jego ciężaru cząsteczkowego; zjawisko takie może występować również podczas szczerpienia silanów. Stwierdzono, że rodzaj użytego nadtlenu wywiera duży wpływ na omawiany proces — w przypadku szczerpienia MAPTMS wobec nadtlenu benzoilu nie zaobserwowano degradacji, natomiast w przypadku użycia nadtlenu dikumylu wystąpiła ona z dużą intensywnością. Degradację PP w tym procesie można zmniejszyć, wprowadzając do układu styren oraz stosując możliwie niską temperaturę sieciowania i duże szybkości obrotowe ślimaków wytłaczarki [18].

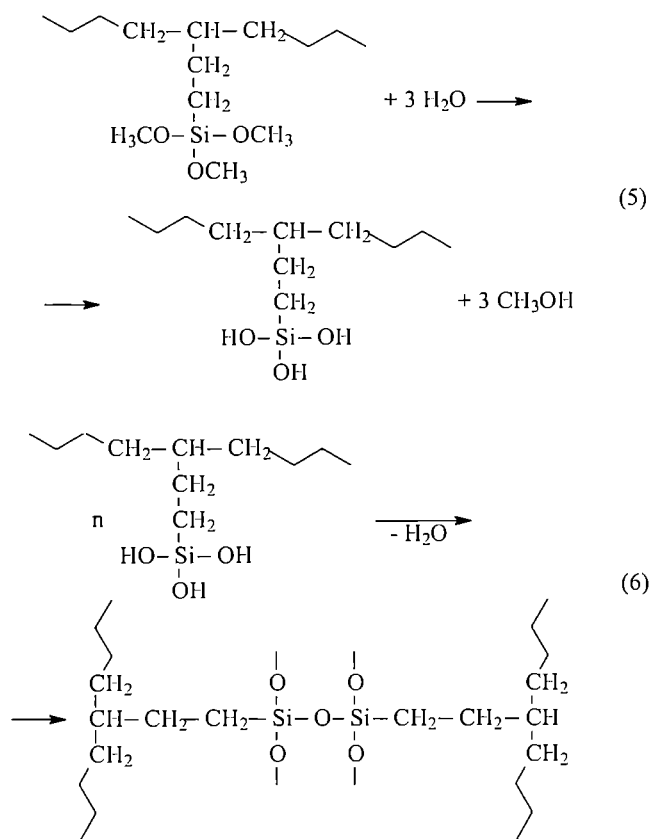
Według autorów pracy [18], udział drugiej reakcji, konkurencyjnej ze szczerpieniem (tj. sieciowania PP pod wpływem nadtlenu), zależy od rodzaju silanu — użycie MAPTMS powoduje znacznie większy stopień usieciowania niż użycie VTES.

Liu i wsp. [19] na podstawie pomiarów reologicznych stwierdzili brak istnienia dowodów na zachodzenie procesu szczerpienia VTMS na PP wobec nadtlenu dikumylu. Tym niemniej, w przypadku próbek o dużej zawartości silanu obserwowali wzrost właściwości wytrzymałościowych tworzywa.

## Sieciowanie

Metoda sieciowania poliolefin szczerpionych nienasyconymi, zdolnymi do hydrolizy związkami silanowymi

jest znana od wczesnych lat 70. [21]. Polega ona na tym, że po zakończeniu procesu szczepienia do polimeru dodaje się katalizator kondensacji silanowej, następnie formuje wyrób i poddaje go działaniu wody lub pary wodnej. W charakterze katalizatora stosuje się głównie związki cyanoorganiczne, przede wszystkim dilaurynian dibutylocyny (DBTDL). Schemat procesu sieciowania PE szczepionego VTMS przedstawiają równania (5) i (6).



Na pierwszym etapie procesu następuje hydroliza grup alkoksyloowych; powstałe w wyniku tej reakcji grupy silanolowe ulegają następnie kondensacji i tworzą wiązania siloksanowe łączące makrocząsteczki PE.

W ostatniej dekadzie ukazały się liczne prace poświęcone sieciowaniu poliolefin zawierających grupy alkoksylanowe [4, 11, 15, 22—32]. Proces ten jest przykładem reakcji chemicznej, w której dużą rolę odgrywają zjawiska o charakterze fizycznym, ponieważ reagenty znajdują się w różnych stanach skupienia: szczepiony polimer jest ciałem stałym o budowie semikrystalicznej, natomiast woda ma postać cieczy lub pary. Oczywiście jest więc, że na ogólną kinetykę procesu znaczny wpływ mogą wywierać zjawiska związane z dyfuzją cząsteczek H<sub>2</sub>O w głąb polimeru.

Ostatnio cykl prac na ten temat opublikowali Shieh i wsp. [24—26]. W pierwszej z nich przedstawili wyniki badań wpływu takich parametrów jak czas, temperatura, stężenie wody, morfologia i grubość próbki oraz stopień szczepienia na proces sieciowania szczepionego PE-LD. Stwierdzili, że zawartość żelu, będąca miarą

stopnia usieciowania, rośnie w funkcji czasu reakcji, temperatury oraz stężenia wody; zwiększaniu zawartości żelu sprzyja też mniejszy stopień krystaliczności oraz mniejsza grubość próbki polimeru. Według autorów, reakcja sieciowania zachodzi przede wszystkim w amorficznych obszarach polimeru. W przypadku prowadzenia sieciowania w niskiej temperaturze (60—80°C) etapem decydującym o jego szybkości jest dyfuzja wody, zaś w wysokiej temperaturze (90—100°C) i wobec wysokich stopni szczepienia proces sieciowania jest zdominowany przez reakcje chemiczne. Ogólna energia aktywacji procesu zależy od grubości próbki.

W drugiej z wymienionych prac [25] opisano wyniki badań procesu sieciowania PE-LD, PE-LLD, PP oraz mieszanin PE-LD/PP i PE-LD/PE-LLD szczepionych VTMS. Stwierdzono, że PP nie ulega sieciowaniu ani sam, ani w mieszaninie z PE-LD, zaś wydajność sieciowania PE-LLD jest większa niż PE-LD. Trzecia praca [26] jest poświęcona badaniom usieciowanych mieszanin PE-LD/PE-LLD, prowadzonych metodami DSC i dynamicznej analizy mechanicznej (DMA).

Także Wong i Varrall [28] badali różne odmiany PE (LLD, HD, LD), określając wpływ zmian struktury cząsteczkowej polimeru zachodzących podczas szczepienia silanu na sieciowanie. Stwierdzili, że wzrost wymiarów makrocząsteczek w wyniku szczepienia jest największy w przypadku PE-LLD. Zjawisko przedłużenia łańcucha w wyniku szczepienia wywiera bardzo duży wpływ na szybkość sieciowania i jego stopień. PE-LLD może tworzyć struktury o wysokim stopniu usieciowania już wobec małej ilości użytego silanu. Odmiany PE mniej podatne na przedłużenie łańcucha (LD i HD) wymagają dłuższych czasów do osiągnięcia zadawalającego stopnia usieciowania.

Toynbee [29] zajął się badaniem mechanizmu działania DBTDL jako katalizatora sieciowania. Badał ten związek stosując technikę FT-IR i wykazał, że istnieje on w stanie równowagi dynamicznej między postaciami nieaktywną i aktywną, zależnej od polarności środowiska. Postać aktywna istnieje w środowisku niepolarnym, np. w matrycy PE, zaś środowisko polarne (np. matryca kopolimeru EVA) znacznie zmniejsza aktywność katalityczną DBTDL.

Podjęmowano próby znalezienia bardziej skutecznych katalizatorów sieciowania oraz wyeliminowania z tego procesu konieczności używania wody. Osipchik i wsp. [11] stwierdzili, że użycie do procesu szczepienia nie jednego, lecz dwóch związków krzemu, tj. obok nienasyconego silanu również i siloksanu względnie krzemianu, powoduje skrócenie czasu sieciowania w obecności DBTDL do zaledwie 3—4 h, przy czym zawartość żelu sięga 75%. Przykład procesu, w którym wyeliminowano konieczność użycia wody, przedstawili McCormick i wsp. [15]. Badali oni procesy sieciowania szczepionej poliolefiny metalocenowej bez użycia katalizatora, w atmosferze utleniającej i stwierdzili, że zachodzą one w temp. >190°C.

Badaniami procesu sieciowania polimerów otrzymanych w wyniku kopolimeryzacji etylenu z winylotrimetoksylanem (metoda C' na rys. 1) zajmowali się Palmlöf i wsp. [4, 22, 23]. Na podstawie oznaczeń zawartości żelu stwierdzili [4], że proces sieciowania prowadzony w wodzie o temp. 90°C, w obecności DBTDL jako katalizatora, po 25 h doprowadza do maksymalnej zawartości żelu wynoszącej ok. 70—75% mas. Oznaczenia wiązań sieciujących -Si-O-Si- metodą spektroskopii IR wykazały jednak, że proces wzrostu ich zawartości trwa ok. 100 h. Ten ostatni wynik znalazł potwierdzenie w pomiarach wydłużenia przy zerwaniu, które przestawało się zmniejszać dopiero po ok. 4 dobach. Prawdopodobnie więc po upływie doby od chwili rozpoczęcia sieciowania będzie ono jednak nadal, a powstające wówczas sieciujące wiązania -Si-O-Si- tworzą się wewnątrz żelu obecnego już przed upływem tego czasu.

Wspomniani powyżej autorzy przeprowadzili również badania porównawcze katalitycznego wpływu różnych substancji na przebieg procesu sieciowania omawianego kopolimeru. Do tego celu użyli dilaurynianu dibutylocyny oraz dwóch kwasów: mało- i wielocząsteczkowego (kwas stearynowy oraz kopolimer etylenu z kwasem akrylowym) [23]. Stwierdzili, że znacznie skuteczniejszy był kwas małowocząsteczkowy, jednak, ogólnie biorąc, najlepszy w roli katalizatora sieciowania okazał się DBTDL.

Zastosowanie DBTDL jako katalizatora badali również Bullen i wsp. [30] w reakcji sieciowania w stanie stopionym kopolimeru etylenu z VTMS w bezwodnej atmosferze powietrza i azotu. Dzięki badaniom reologicznym oraz spektroskopowym w podczerwieni stwierdzili, że główne czynniki powodujące sieciowanie to utlenianie polimeru oraz obecność DBTDL. Sieciowanie zachodzące w wyniku utleniania polimeru i reakcji powstałych w tym procesie ugrupowań z grupami metoksylanowymi oraz na skutek obecności DBTDL przebiega według dwóch różnych, nie oddziałujących na siebie mechanizmów. Jednak ani proces utleniania, ani obecność DBTDL w środowisku bezwodnym nie umożliwiają osiągnięcia zadawalającego stopnia usieciowania tego kopolimeru w temp. <200°C.

Próby prowadzenia procesu sieciowania bez użycia wody opisali również Palmlöf i wsp. [22]. Ogrzewali oni mieszaniny kopolimeru etylen/winylotrimetoksylan z kopolimerem etylen/kwas akrylowy do temp. 150—200°C, obserwując przy tym tworzenie się żelu w środowisku bezwodnym nawet w razie braku katalizatora. Zjawisko to wytłumaczyli tworzeniem się cząsteczek wody w wyniku wzajemnej reakcji grup karboksylowych, prowadzącej do powstania bezwodników.

W praktyce przemysłowej stosuje się jednak nadal proces sieciowania pod wpływem wody. Krasowski [27] opisał badania dostępnego w handlu układu katalitycznego opartego na kwasie sulfonowym, zapewniającego uzyskanie dużej szybkości sieciowania już w temperatu-

rze pokojowej; czas trwania tego procesu, zachodzącego w obecności wilgoci, wynosi ok. 5 dób.

Procesy sieciowania PP metodą silanową nie zyskały dotychczas znaczenia praktycznego, stąd też poświęcono im znacznie mniej uwagi. Huang i wsp. [18] stwierdzili, że stosowanie w charakterze monomeru silanowego MAPTMS zapewnia uzyskanie większych zawartości żelu niż ma to miejsce przy użyciu VTES lub VTMS. Korzystny wpływ wywiera dodatek styrenu wprowadzonego do polimeru przed szczepieniem; nie tylko zmniejsza on degradację PP, lecz również zwiększa stopień usieciowania polimeru (zawartość żelu dochodzi do 50% mas.). Podobne wyniki zamieścili Liu i wsp. w pracy [19].

Z kolei Beltran i Mijangos [20] stwierdzili, że próbki PP szczepionego VTMS wobec nadtlenu dikumylu i sieciowanego w obecności wody są bardziej stabilne termicznie niż polimer niemodyfikowany bądź też jedynie szczepiony silanem. Shieh i wsp. [25] podają, że PP — zarówno sam, jak i w mieszaninach z PE-LD — ulega reakcji sieciowania jedynie w niewielkim stopniu.

#### WPLYW SIECIOWANIA POLIOLEFIN METODĄ SILANOWĄ NA ICH WŁAŚCIWOŚCI

Sieciowanie jest procesem modyfikacji polimerów, który w sposób radykalny zmienia ich właściwości. Ponieważ obszerny przegląd literatury na temat właściwości tworzyw poliolefinowych sieciowanych różnymi metodami przedstawił kilka lat temu Chodak [33], dlatego też niniejsza publikacja obejmuje jedynie wybrane zagadnienia dotyczące w sposób szczególny poliolefin szczepionych winylosilanami i sieciowanych hydrolytycznie, a przedstawione w kilku niedawno opublikowanych pracach.

Turcsanyi i wsp. [31] badali metodami termicznymi (DSC i TMA) zmiany zachodzące w liniowym PE podczas procesu szczepienia na nim winylosilanu i następnego sieciowania. Określili wpływ ilości silanu użytego do modyfikacji PE na zawartość żelu po usieciowaniu, wartości temperatury pików oraz zmian entalpii topnienia i krystalizacji, na współczynniki rozszerzalności cieplnej, a także właściwości wytrzymałościowe przy rozciąganiu polimerów na poszczególnych etapach modyfikacji. Na tej podstawie wykryli istnienie korelacji między strukturą a właściwościami PE poddanego omawianym reakcjom.

Z kolei Sen i wsp. [34, 35] porównując właściwości termiczne PE sieciowanego metodą silanową i nadtlenukową (metoda B na rys. 1) stwierdzili, że produkt powstały w wyniku sieciowania nadtlenukiem dikumylu wykazuje większe obniżenie wartości temperatury topnienia, ciepła topnienia i stopnia krystaliczności względem nieusieciowanego polimeru wyjściowego niż polimer sieciowany metodą silanową. W przypadku tego ostatniego stwierdzono lepsze właściwości wytrzymałościowe w wysokiej temperaturze — efekt ten wytłu-

maczono większą gęstością usieciowania. Również Celina i George [36] stwierdzili, że te dwa rodzaje produktów różnią się pod względem właściwości mechanicznych, przebiegu procesu topnienia i właściwości sieci cząsteczkowych, przy czym PE sieciowany silanem wykazuje niższy stopień homogeniczności.

Shieh i wsp. [37] badali metodą DSC próbki PE-LD, PE-LD szczepionego silanem oraz PE-LD szczepionego i usieciowanego w obecności wody i stwierdzili, że PE-LD niemodyfikowany, PE-LD szczepiony, jak również w niewielkim stopniu usieciowany (zawartość żelu 30% mas.) dają 1 szeroki pik endotermiczny w temp. ok. 110°C, natomiast próbkom o wyższym stopniu usieciowania (zawartość żelu 70% mas.) odpowiada szereg nałożonych na siebie pików endotermicznych w szerokim (105—130°C) przedziale temperatury. Podjęli oni próbę scharakteryzowania stopnia heterogeniczności poszczególnych struktur cząsteczkowych metodą frakcjonowania termicznego w temp. 60—145°C z wykorzystaniem techniki DSC. Ustalili oni, że niemodyfikowany PE-LD, PE-LD szczepiony i polimer mniej usieciowany dawały 5 lub 6 pików endotermicznych, zaś próbka o większym stopniu usieciowania — 9 pików, przy czym te 3 dodatkowe pojawiły się w temp. >115°C. Obserwowane na termogramie piki odpowiadają frakcjom o różnej budowie cząsteczkowej; autorzy stwierdzili, że piki pojawiające się wyłącznie w przypadku próbek o większej zawartości żelu są wynikiem obecności segmentów cząsteczkowych o niskim stopniu rozgałęzienia lub w ogóle nierozgałęzionych. Na tej podstawie wyciągnęli wniosek, że wraz ze wzrostem stopnia usieciowania polimeru frakcja małorozgałęziona z coraz większą intensywnością ulega przemieszczaniu z obszaru żelu do obszarów wolnych od wiązań sieciujących, co w konsekwencji prowadzi do wzrostu stopnia krystaliczności próbki. Wniosek ten potwierdzili stosując metody dyfrakcji promieni X i mikroskopii optycznej w świetle spolaryzowanym.

Sen i wsp. [34, 35] badali odporność polimerów usieciowanych na procesy degradacyjne. Podają oni, że zarówno wartości temperatury początku wystąpienia degradacji oksydacyjnej, jak i energii aktywacji tego procesu są znacznie większe w przypadku tworzyw sieciowanych metodą silanową niż nadtlenkiem dikumylu. Również po starzeniu przeprowadzonym w atmosferze powietrza właściwości wytrzymałościowe tych pierwszych są lepsze.

Także George i wsp. przeprowadzili porównawcze badania podatności na degradację PE sieciowanego metodą silanową i nadtlenkową. W pracy [32] przedstawili wyniki badań metodą spektroskopii IR procesu termooksydacji PE sieciowanego tymi metodami. Produkty utlenienia obu odmian sieciowanych PE okazały się takie same, istniały jedynie różnice ilościowe. Wyższy stopień usieciowania (4% użytego nadtlenu bądź silanu zamiast 2%) sprzyjał większej odporności polimeru na utlenianie, polimer sieciowany metodą silanową

okazał się zaś bardziej stabilny termicznie niż sieciowany nadtlenkiem. Celina i George [36] uzyskali odmienne wyniki badając procesy degradacji termicznej oraz świetlnej monitorowane na drodze oznaczania liczby żelowej i stopnia spęczenia usieciowanych polimerów. W tym przypadku stwierdzili, że PE sieciowany metodą silanową odznacza się większą podatnością na degradację oraz mniejszym stopniem homogeniczności dystrybucji wiązań sieciujących niż PE sieciowany nadtlenkiem.

## PODSUMOWANIE

Od chwili zastosowania na skalę przemysłową, technologia wytwarzania usieciowanych poliolefin metodą silanową przeszła długą drogę i osiągnęła wysoki stopień dojrzałości. W tym czasie udzielono ponad 100 patentów chroniących konkretne rozwiązania z tego zakresu. Technologię tę początkowo stosowano w wersji bardziej złożonej, wymagającej przeprowadzenia czterech operacji: przygotowania polimeru modyfikowanego silanem, przygotowania koncentratu katalizatora i ewentualnie innych dodatków, uformowania produktu i wreszcie jego usieciowania w obecności wody. Na początku lat 80. zaproponowano prostszą metodę, w której połączono trzy pierwsze etapy. Następnie opracowano sposób wytwarzania kopolimeru etylen/winylotrimektoksylan na drodze bezpośredniej kopolimeryzacji; otrzymany w ten sposób półprodukt można dłużej przechowywać przed końcowym przetwórstwem niż polimer modyfikowany na drodze szczepienia wobec nadtlenu.

Technologia silanowa nie jest jednak pozbawiona wad. Zamore [38] zalicza do nich: duży koszt surowców, krótkie okresy przechowywania przedmieszek silanowych, długi czas sieciowania wyrobu, możliwość uniepalniania jedynie w ograniczonym zakresie, małą elastyczność w doborze polimeru poddawanego przetwórstwu (w praktyce tą metodą sieciuje się tylko PE), kłopoty związane z możliwością przedwczesnego sieciowania oraz niższy stopień usieciowania w porównaniu z technologią nadtlenkową lub radiacyjną. Pomimo tak długiej listy wad, technologia ta nadal się rozwija i zdobywa nowych zwolenników, Panzer i Bizang [39] podkreślają bowiem takie jej zalety jak niskie koszty kapitałowe i produkcyjne, duża produktywność oraz możliwość łatwego doboru pożądanych, bardzo korzystnych właściwości produktu.

Główne kierunki zastosowania PE sieciowanego wg omawianej technologii to produkcja kabli energetycznych, zwłaszcza niskich napięć, rur, folii, wyrobów prasowanych i spienianych. Można więc przypuszczać, że technologia wytwarzania wyrobów z poliolefin sieciowanych z wykorzystaniem silanów będzie rozwijać się nadal; również od strony badawczej pozostało do wyjaśnienia kilka szczegółowych zagadnień związanych z przedstawioną metodą.

## LITERATURA

1. Zagórski Z. P.: *Polimery* 1997, 42, 141.
2. Singh A.: *Radiat. Phys. Chem.* 1999, 56, 375.
3. Kunert K. A.: *Polimery* 1978, 23, 121.
4. Hjertberg T., Palmlöf M., Sultan B.-A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1991, 42, 1185.
5. *Pat. USA* 3 075 948 (1963).
6. Sen A. K., Mukherjee B., Bhattacharyya A. S., De P. P., Bhowmick A. K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1992, 44, 1153.
7. Konar J., Sen A. K., Bhowmick A. K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1993, 48, 1579.
8. Forsyth J. C., Baker W. E., Russell K. E., Whitney R. A.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1997, 35, 3517.
9. Shieh Y.-T., Tsai T.-H.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, 69, 255.
10. Shieh Y., Liu C.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, 74, 3404.
11. Osipchik W. S., Lebedeva E. D., Vasilets L. G.: *Plast. Massy* 2000, nr 9, 27.
12. Fukuoka T.: *Polym. Eng. Sci.* 2000, 40, 2511.
13. Fukuoka T.: *Polym. Eng. Sci.* 2000, 40, 2524.
14. Shieh Y., Hsiao K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, 70, 1075.
15. McCormick J. A., Royer J. R., Hwang C. R., Khan S. A.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2000, 38, 2468.
16. Parent J. S., Geramita K., Ranganathan S., Whitney R. A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, 76, 1308.
17. Nachtigall S. M. B., Stedile F. C., Felix A. H. O., Mauler R. S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, 72, 1313.
18. Huang H., Lu H. H., Liu N. C.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, 78, 1233.
19. Liu N. C., Yao G. P., Huang H.: *Polymer* 2000, 41, 4537.
20. Beltran M., Mijangos C.: *Polym. Eng. Sci.* 2000, 40, 1534.
21. *Pat. USA* 3 646 155 (1972).
22. Palmlöf M., Hjertberg T., Sultan B.-A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1991, 42, 1193.
23. Palmlöf M., Hjertberg T.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, 72, 521.
24. Shieh Y.-T., Liao J.-S., Chen T.-K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, 81, 186.
25. Shieh Y.-T., Chuang H.-C., Liu C.-M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, 81, 1799.
26. Shieh Y.-T., Chuang H.-C.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, 81, 1808.
27. Krasowski W.: *Polimery* 2001, 46, 704.
28. Wong W. K., Varrall D. C.: *Polymer* 1994, 35, 5447.
29. Toynebee J.: *Polymer* 1994, 35, 438.
30. Bullen D. J., Capaccio G., Frye C. J., Brock T.: *Br. Polym. J.* 1989, 21, 117.
31. Turcsanyi B., Fekete E., Pukanszky B., Tabor I.: *J. Therm. Anal.* 1990, 36, 1775.
32. George G. A., Celina M., Vassallo A. M., Cole-Clarke P. A.: *Polym. Degrad. Stab.* 1995, 48, 199.
33. Chodak I.: *Prog. Polym. Sci.* 1995, 20, 1165.
34. Sen A. K., Mukherjee B., Bhattacharyya A. S., De P. P., Bhowmick A. K.: *Polym. Degrad. Stab.* 1992, 36, 281.
35. Sen A. K., Mukherjee B., Bhattacharyya A. S., De P. P., Bhowmick A. K.: *J. Thermal. Anal.* 1993, 39, 887.
36. Celina M., George G. A.: *Polym. Degrad. Stab.* 1995, 48, 297.
37. Shieh Y.-T., Chen J.-S., Lin C.-C.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, 81, 591.
38. Zamore A.: *Wire J. Internat.* 1996, 9, 68.
39. Panzer L., Bizang W.: *Plast. Massy* 1998, nr 3, 3.

Otrzymano 11 IX 2001 r.

---

### Od Redakcji

Zeszyt nr 1/03 naszego miesięcznika, przygotowany przy współpracy z profesorem Andrzejem Lipkowskim z Instytutu Chemii Przemysłowej, poświęcony będzie biopolimerom.