http://pmse.scu.edu.cn

过氧化物 1,4-双叔丁基过氧异丙基苯交联聚乙烯的动力学

李 婧
(北京燕山石化高科技术有限责任公司, 北京 102500)

摘要:1,4-双叔丁基过氧异丙基苯(BIPB)作为一种新型“无味”交联剂,在聚乙烯、三元乙丙胶等聚合物的交联中广泛使用。目前,国内学者主要关注交联后材料的宏观性能,很少涉及到交联机理研究。文中制备了不同 BIPB 含量的可交联聚乙烯(XLPE)材料,利用非等温和等温动态流变学,结合自催化模型,系统研究了交联过程中的动力学。结果表明,随着 BIPB 含量的增加,交联速率加快,但是交联过程中的活化能基本不变。利用 Fridgman 非动力学方法计算了交联过程中的活化能,在交联前期,活化能基本不变,交联后期,交联活化能略有下降,计算出来的平均活化能为(150.04±6.77) kJ/mol,与自催化模型一致。

关键词:交联流变学;1,4-双叔丁基过氧异丙基苯;自催化模型;Fridgman 方程
中图分类号:TQ325.1^{+}2 **文献识别码:**A **文章编号:**1000-7555(2026)02-0011-08

有机过氧化物分子高温易分解,产生含氧自由基,可以引发小分子的聚合、高分子的接枝或交联,广泛应用在高分子的聚合和交联领域。常见的过氧化物交联剂有过氧化苯甲酰、过氧化二异丙苯(DCP)、1,4-双叔丁基过氧异丙基苯(BIPB)、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧)己烷等。BIPB 俗称“无味 DCP”,在分解过程中不产生有毒气体,可作为引发剂、发光剂和橡胶增塑剂。如 Fig.1 所示,1 分子 BIPB 中含有 2 个过氧基团,相较于 DCP,其交联效率更高;另外,BIPB 的分解温度高于 DCP,耐焦烧性能更加优异;BIPB 交联的高分子在硬度、断裂伸长率、拉伸强度、撕裂强度及耐油、老化性能方面与 DCP 交联的高分子基本一致,但高温时的压缩变形更优。

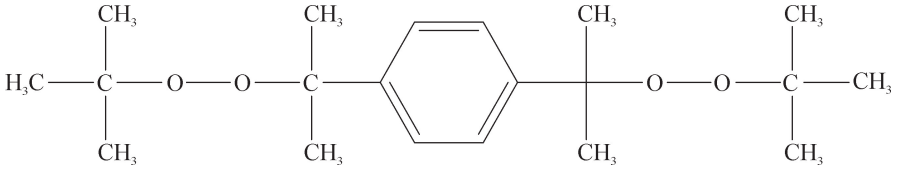


Fig. 1 Structure of BIPB

交联过程涉及到自由基的产生和与大分子的反应,也与黏流态的流变性质有关[3],因此,使用 DSC,FT-IR[6]和 ESR/EPR 等不能全面地描绘交联过程中的动力学。最近,Hu 等[9]利用动态流变学研究了双氰胺咪唑树脂在固化过程中的动力学,发现固化过程更符合自催化模型。此外,聚氨酯[10]、环氧树脂[11]、聚硫氨酯[12]的固化过程也被系统地研究过。

在本文中,利用动态流变学研究了不同含量 BIPB 在交联聚乙烯过程中的动力学,同时利用自催化模型和 Fridgman 非动力学方法计算了交联过程中

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0025
收稿日期: 2025-01-02
通讯联系人: 李婧, 主要从聚乙烯基、聚丙烯基绝缘材料开发与结构性能研究, E-mail: lij917.yssh@sinopec.com

的活化能,为 BIPB 交联高分子应用提供了理论指导。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

低密度聚乙烯(LDPE):$\overline{M}_w = 8.5\times10^4$, PDI = 5.0,中石化,取用前已添加抗氧剂;BIPB:纯度≥98.0%,诺力昂,取用前于 50 ℃烘干 7 h。

1.2 试样制备

采用后吸收法制备可交联聚乙烯材料(XLPE),实验中,BIPB 的质量分数分别为 LDPE 的 0.6%,0.8%,1.0%和 1.2%。制备过程如下,将 LDPE 树脂置于 70 ℃烘箱中干燥 2 h,然后加入一定含量的 BIPB,于 70 ℃旋转蒸发仪上混合 2 h,再于 70 ℃烘箱中后吸收 18 h。根据 BIPB 添加量将可交联聚乙烯记为 XLPE@0.6BIPB, XLPE@0.8BIPB, XLPE@1.0BIPB 和 XLPE@1.2BIPB。

1.3 测试与表征

1.3.1 *动态流变学测试*:采用美国 TA 公司的 Discovery HR-20 流变仪研究 XLPE 在升温和等温过程中的交联动力学。实验时采用小幅振荡模式,应变为 1%,频率为 0.628 rad/s。升温时,升温速率为 3 ℃/min,温度范围为 110~200 ℃;等温实验时,温度选择为 155 ℃,160 ℃和 165 ℃。

1.3.2 *凝胶含量测试*:按照国标 GB/T 10437—2024 测试。将 XLPE 粒料置于平板硫化机上,控制温度为 180 ℃,压力为 15 MPa,硫化时间为 15 min,压成 0.5 mm 的薄片。然后将薄片剪成 0.5 mm×0.5 mm×0.5 mm 的颗粒。取 0.5 g 颗粒,用质量为 m_1(精确至 mg)的不锈钢筛网,将颗粒放入筛网中包裹成袋状并称量,计为 m_2,将网袋悬吊于装有二甲苯的圆底烧瓶中,于 110 ℃冷凝回流 12 h。取出网袋,将网袋置于鼓风干燥箱内,设置温度 140 ℃,烘干,冷却至室温,称量,计为 m_3。

凝胶含量(C_{gel})计算见式(1)

$$C_{gel}=\frac{m_3-m_1}{m_2-m_1} \tag{1}$$

2 结果与讨论

2.1 升温交联

Fig.2(a)给出了 XLPE@1.0BIPB 在升温过程中的流变曲线。从图中可以看到,随着温度的升高,储能模量(G')和损耗模量(G'')逐渐降低,且 G''大于 G',说明 XLPE 在熔点(105 ℃)以上表现为黏性。当温度高于 160 ℃,G'和 G''逐渐升高,样品开始发生交联。随着温度升高,交联反应继续进行,直到 190 ℃,样品完全交联,此时,G'和 G''趋于稳定。对于交联聚合物来说,G'与网络密度成正比,通常使用 G'的变化来评估整个体系交联网络的形成过程。为了评估不同样品在升温过程中的交联过程,定义了升温过程中的流变交联程度(β),见式(2)

$$\beta=\frac{G'_T-G'_0}{G'_\infty-G'_0} \tag{2}$$

式中:G'_T——温度 T 时的储能模量;G'_0——交联开始前的储能模量,即升温过程中储能模量的最低点;G'_∞——交联完成时的储能模量。

不同含量 BIPB 在升温过程中的 β 变化见 Fig.2(b)。从图中可以看到,在升温过程中,所有样品都在 160 ℃开始发生交联,在 190 ℃以后完成交联,XLPE@1.0BIPB 与 XLPE@1.2BIPB 的交联曲线基本重合,说明其动力学基本一致。从 Fig.2(c)也可以看到,在达到相同交联程度时,BIPB 添加量越少的 XLPE,其温度越高,说明 BIPB 含量越少,升温过程中的交联速度越慢。Fig.2(d)给出了不同 XLPE 的凝胶含量,随着 BIPB 含量增加,凝胶含量逐渐增加,但是当 BIPB 含量超过 1.0%时,凝胶含量变化不大。说明 BIPB 的最佳添加量为 1.0%。

2.2 等温交联动力学

Fig.3(a)给出了 XLPE@1.0BIPB 在 155 ℃,160 ℃和 165 ℃等温时的流变曲线。从图中可以看到,随着交联时间延长,G'和 G''逐渐增加,最终趋于稳定,交联完成。交联温度越高,交联完成的时间越短,交联速度越快,但是交联完成时的 G'和 G''不随温度变化而变化,说明,在不同温度进行交联,交联速率不同,但是最终的交联结构相同。在同一频率下实验,G'与 G''交点处的时间定义为凝胶点(t_{gel}),代表着网络大分子的形成。从图中可以看到,高温交联,凝胶点越小,交联速度越快。Fig.3(b)给出了

不同含量 BIPB 样品在不同温度的凝胶点,随着温度增加,凝胶点逐渐降低。在同一温度时,凝胶点随着 BIPB 含量的增加而降低,但是 BIPB 含量为 1.0% 与 1.2% 的样品,凝胶点基本不变,这与变温结果一致:在一定范围内,BIPB 含量越高,越有利交联,当 BIPB 含量超过 1.0% 时,交联速率基本不随 BIPB 含量变化而变化。

为了分析不同样品在等温过程中的交联动力学,定义了等温过程中的交联程度(β),见式(3)[14]

$$\beta' = \frac{G'_t - G'_0}{G'_\infty - G'_0} \tag{3}$$

式中:G'_t——时间 t 时的储能模量;G'_0——交联开始时的储能模量;G'_∞——交联完成时的储能模量。

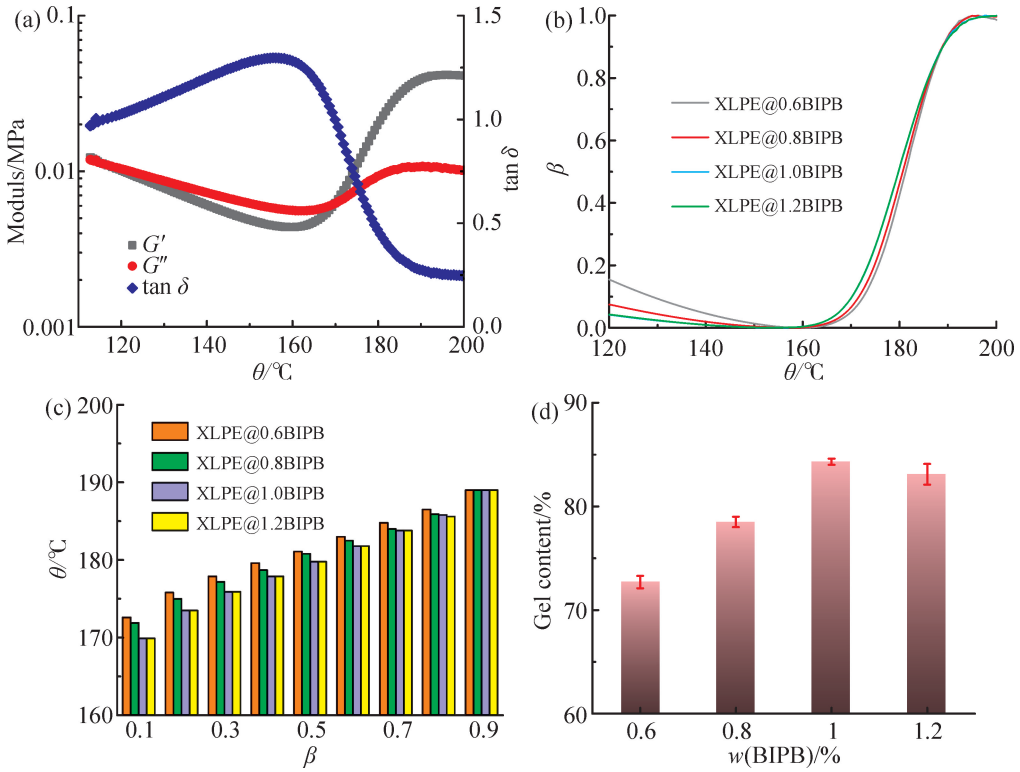


Fig. 2　(a) Temperature dependence of rheological G', G'' and tanδ for XLPE@1.0BIPB during heating process; (b) temperature dependence of rheokinetic β for XIPE samples with the varying content BIPB; (c) rheokinetic β as a function of temperature for XLPE with the varying BIPB content; (d) gel content (C_{gel}) of XLPE with the varying BIPB content

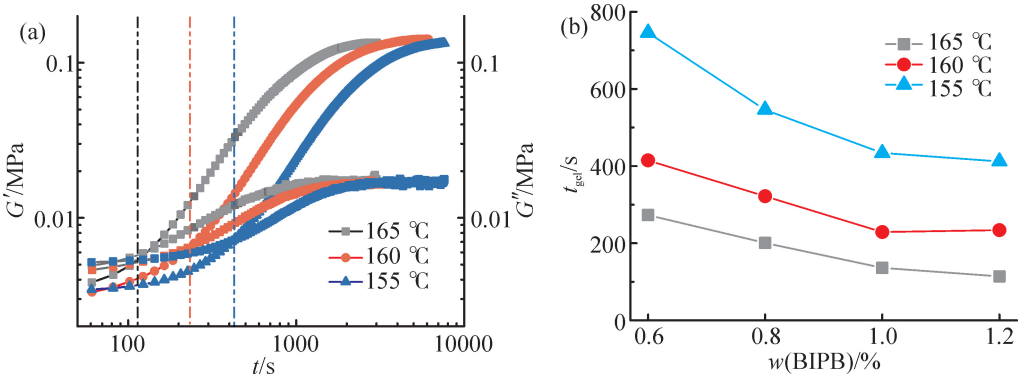


Fig. 3　(a) Rheological G' as a function of time for XLPE@1.0BIPB during the isothermal process; (b) gel time (t_{gel}) as a function of BIPB content

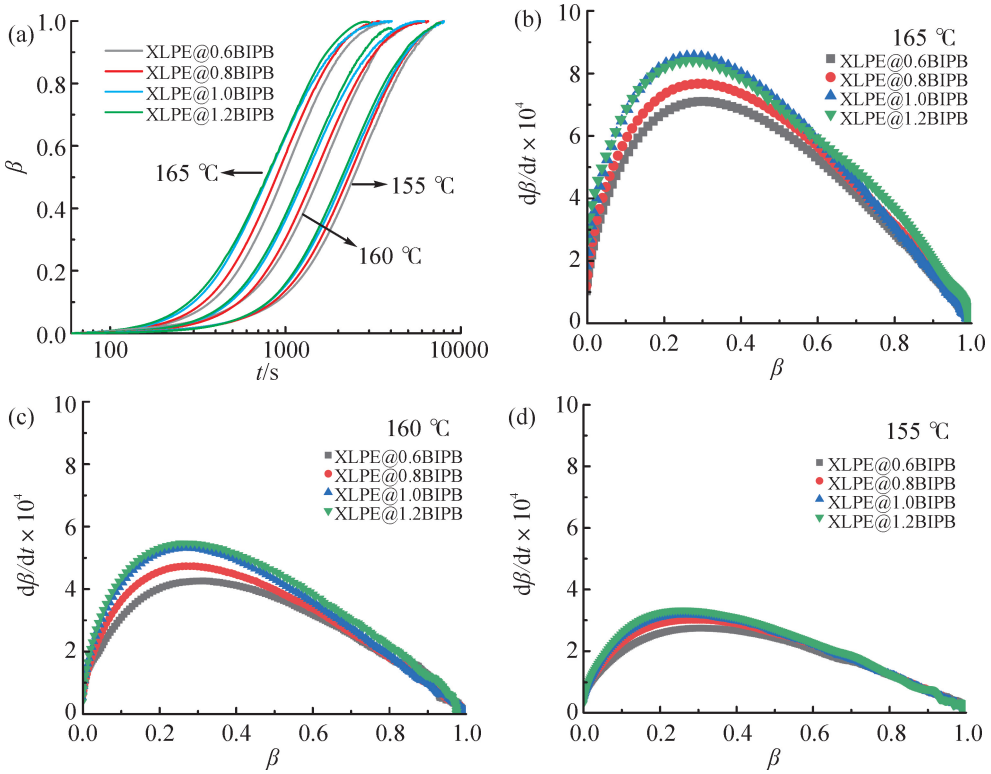


Fig. 4 (a) Rheokinetic β as a function of crosslinking time for XLPE with the varying BIPB content. Rheological profile ($d\beta/dt$-β) for XLPE with the varying BIPB content at different temperature: (b) 165 ℃; (c) 160 ℃; (d) 155 ℃

Fig.4(a)给出了不同 XLPE 样品在不同温度的转化率。从图中可以看到,所有曲线均呈 S 形,随着时间延长,转化程度先缓慢增加,再快速增加,最后进入平台区,交联完成。交联完成的时间随着交联温度的增加而降低,随着 BIPB 含量的增加而降低。对图中曲线求导,可以得到交联速率($d\beta/dt$),Fig.4(b~d)给出了不同样品在 165 ℃,160 ℃和 155 ℃时的 $d\beta/dt$-β 变化图。从图中可以看到,交联速率 $d\beta/dt$ 先增加后减小,在 $\beta=0.2\sim0.4$ 达到最大值,$d\beta/dt$ 的最大值与温度和 BIPB 含量均相关,温度越高,$d\beta/dt$ 最大值越大,在同一温度下,BIPB 含量越多,$d\beta/dt$ 越大,值得注意的是,XLPE@1.0BIPB 与 XLPE@1.2BIPB 的动力学曲线基本重合。

等温过程中的交联过程可由不同的动力学模型来描述,如经典的 n 阶动力学模型[5,15]、自催化模型[16,17],根据文献报道[16],在交联固化中,G'随时间的变化曲线呈 S 型时,通常符合自催化模型。自催化模型可以用式(4)表达[16]

$$\frac{d\beta}{dt}=kf(\beta)=(k_1+k_2\cdot\beta^a)\cdot(1-\beta)^b \qquad (4)$$

式中:k_1 与 k_2——速率常数;a 和 b——反应级数。由于 $k_1<<k_2$,所以上述公式可以简化为

$$\frac{d\beta}{dt}=k_2\cdot\beta^a\cdot(1-\beta)^b \qquad (5)$$

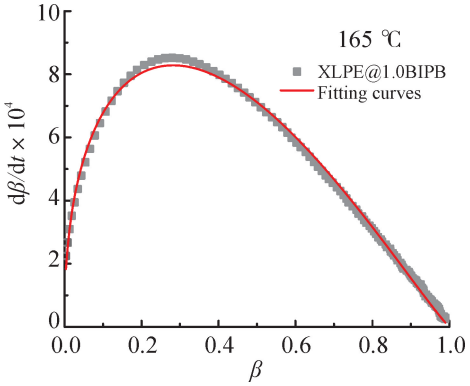


Fig. 5 Rheological profile ($d\beta/dt$-β) for XLPE@1.0BIPB at 165 ℃: experimental data and fitted curves by autocatalytic model

采用 Python 对数据进行拟合,如 Fig.5 所示。R^2 大于 0.9,说明自催化模型能很好地描绘交联过程中的动力学,所有曲线的拟合结果见 Tab.1。对于同一

添加量的样品来说,温度升高,k_2 升高;在同一温度下,k_2 随着 BIPB 含量的增加而增加,但是 XLPE@1.0BIPB 与 XLPE@1.2BIPB 的 k_2 值基本一致。同时,可以看到,反应级数($a+b$)在 1.50 左右,基本不随温度和含量的变化而变化。

Tab. 1　Rheokinetic parameters fitted by autocatalytic model

Temperature/℃	Sample	$k_2\times10^4$	a	b	$a+b$	R^2
165	XLPE@0.6BIPB	18.10	0.48	1.06	1.54	0.980
	XLPE@0.8BIPB	18.50	0.45	1.02	1.47	0.978
	XLPE@1.0BIPB	20.78	0.44	1.11	1.55	0.988
	XLPE@1.2BIPB	20.17	0.41	1.13	1.54	0.936
160	XLPE@0.6BIPB	11.61	0.52	1.10	1.62	0.967
	XLPE@0.8BIPB	12.18	0.48	1.10	1.58	0.980
	XLPE@1.0BIPB	14.37	0.47	1.21	1.68	0.992
	XLPE@1.2BIPB	14.01	0.47	1.11	1.58	0.961
155	XLPE@0.6BIPB	6.65	0.48	0.99	1.47	0.962
	XLPE@0.8BIPB	7.11	0.47	1.03	1.50	0.956
	XLPE@1.0BIPB	8.10	0.47	1.08	1.55	0.962
	XLPE@1.2BIPB	9.13	0.51	1.21	1.72	0.931

k_2:reaction rate constants; a:reaction orders; b:reaction orders; R^2:degree of fitting

自催化过程中的活化能可由 Arrhenius 方程计算[14]

$$k_2(T)=A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{6}$$

式中:A——指前因子;E——表观活化能;R——气体常数,8.314 J/(mol·K);T——绝对温度;

对式(6)两边取对数,得

$$\ln k_2=\ln A-\frac{E}{RT} \tag{7}$$

Fig.6(a)给出了 XLPE@1.0BIPB 的 $\ln k_2$-1000/T 关系图。$\ln k_2$ 与 1000/T 基本为直线关系,拟合得到的斜率为 E/R,计算得到活化能为 147.65 kJ/mol,Fig.6(b)给出了不同 XLPE 在交联过程中的活化能。从图中可以看到,活化能基本不随 BIPB 含量变化而

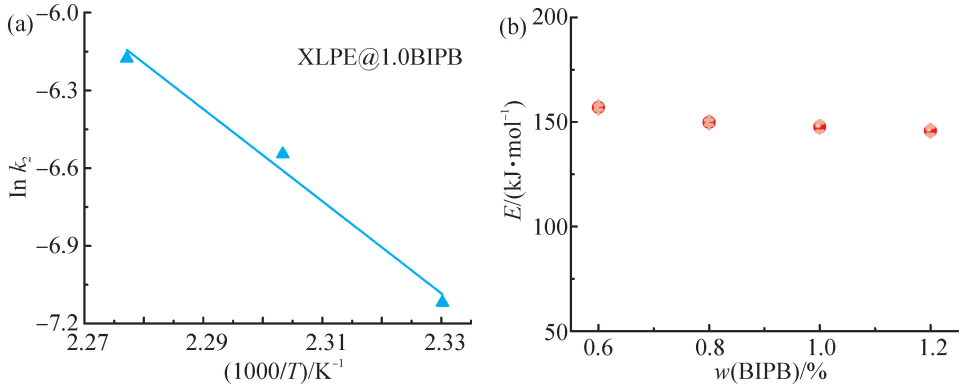


Fig. 6　(a) Relationship between ln k_2 and 1000/T; (b) activation energy (E) as a function of BIPB content

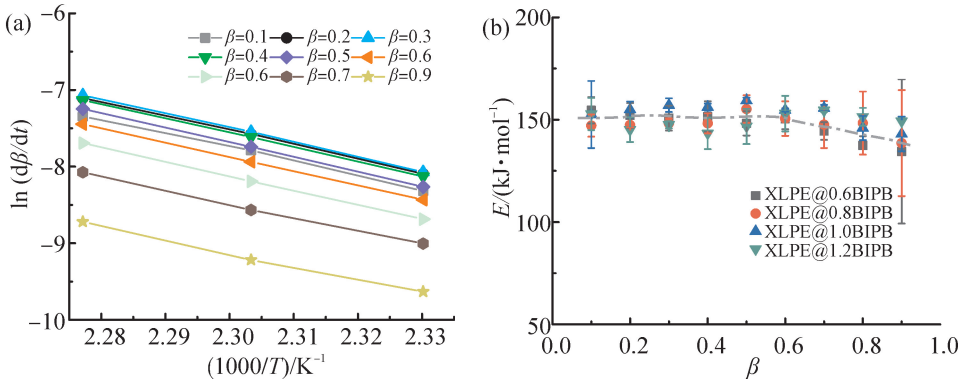


Fig. 7 (a) Relationship between ln(dβ/dt) and 1000/T; (b) activation energy (E) as a function of β

变化。

交联过程涉及到复杂的物理化学变化,通过特定的动力学模型计算出来的活化能具有一定的局限性,近年来,一些非模型动力学方法逐渐发展起来,如 Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)和 Friedman (FR)。非模型动力学方法的基本假设是,当转化率相同时,交联速率仅与温度和反应活化能有关,活化能是与转化率相关的变量。Friedman 非动力学方法不引入任何近似,也不局限于加热方式,避免了动力学模型参数引起的误差,能获得更加可靠的活化能。经典的 Friedman 方程为[20]

$$\frac{\mathrm{d}\beta}{\mathrm{d}t}=kf(\beta)=A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)f(\beta) \tag{8}$$

式中:k——速率常数;$f(\beta)$——β 相关的方程;A——指前因子;E——表观活化能;T——绝对温度;R——气体常数,8.314 J/(mol·K)。

将式(8)两边对数,得

$$\ln\left(\frac{\mathrm{d}\beta}{\mathrm{d}t}\right)=\ln\left(\frac{A}{f(\beta)}\right)-\frac{E}{RT} \tag{9}$$

Fig.7(a)给出了 XLPE@1.0BIPB 的 ln(dβ/dt)-1000/T 关系图。从图中可以看到,ln(dβ/dt)与 1000/T 之间为线性关系,通过拟合计算活化能。Fig.7(b)给出了不同添加量 BIPB 在不同交联程度下的活化能。在 $\beta\leqslant0.6$,不同样品的表观活化能基本上相同,不随交联程度和 BIPB 含量而变化,当 $\beta>0.6$ 时,对于不同含量的 BIPB 来说,表观活化能均随着 β 的增加而有所降低。交联反应涉及到复杂的物理化学变化,一般来说,交联初期,BIPB 快速分解,产生大量的自由基,体系黏度较低,化学反应占据主导地位,在交联后期,随着体系黏度增加,分子链的扩散变得困难,将占据主导地位。根据之前的研究,扩散控制的活化能非常低。因此在交联反应后期,活化能有明显降低。对所有样品取平均,得到 BIPB 交联聚乙烯的表观活化能为(150.04±6.77) kJ/mol,该值与自催化模型计算的活化基本一致,也与文献中报道的 DCP 交联聚乙烯的表观活化能(147.48 kJ/mol)相近[14]。

3 结论

在本文中,利用动态流变学系统地研究了不同含量 BIPB 交联聚乙烯的机理,结果发现:

(1)无论是等温过程还是非等温过程,在一定范围内,随着 BIPB 含量的增加,交联速率变快,交联度增加,当 BIPB 含量超过 1.0%时,交联速率和交联度基本不随 BIPB 含量变化而变化。

(2)BIPB 等温交联时的动力学曲线呈 S 型,交联程度先缓慢增加,再快速增加,最后趋于稳定,交联速率在交联程度为 0.2~0.4 时最大,整个交联动力学可用自催化模型来描绘。

(3)利用自催化模型和 Friedman 非动力学方法计算的活化能基本一致,为 150.04 kJ/mol。活化能不随 BIPB 含量的变化而变化,只与交联程度有关。

同时,本文表明,BIPB 作为新型环保型交联剂,在交联时,与 DCP 活性上一致,可作为有效替代。本文有助于进一步理解过氧化物的交联机理,为其他聚合物的交联流变动力学研究提供了参考。

参考文献:

[1] 侯帅, 傅明利, 黎小林, 等. 添加剂及其含量对交联聚乙烯高压电缆绝缘材料性能影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(2): 58-65.
Hou S, Fu M L, Li X L, *et al*. Effects of additives and their contents on performance of XLPE high voltage cable insulation material[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(2): 58-65.

[2] 郑乃祥, 薛平, 冯靖. 过氧化物交联聚乙烯挤出成型研究进展[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(4): 141-146.
Zheng N X, Xue P, Feng J. Recent developments in extrusion of peroxide-crosslinked polyethylene[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(4): 141-146.

[3] Lucio B, De L F J L. Kinetic and chemorheological modelling of the polymerization of 2, 4-toluenediisocyanate and ferrocene-functionalized hydroxyl-terminated polybutadiene[J]. Polymer, 2018, 140: 290-303.

[4] Cao J, Jin Z, Bu Z, *et al*. Novel silicone-phenyl contained amine curing agent for epoxy resin. 2. Isothermal cure and dynamic mechanical property[J]. Thermochimica Acta, 2014, 590: 251-258.

[5] Zhao L, Hu X. A variable reaction order model for prediction of curing kinetics of thermosetting polymers[J]. Polymer, 2007, 48: 6125-6133.

[6] He W H, He L M, Ma Z L, *et al*. The kinetic and viscosity analysis of glycidyl azide polymer spherical propellant[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, 124: 943-950.

[7] Liu J, Yu W, Zhao C, *et al*. EPR/rheometric studies on radical kinetics in melt polyolefin elastomer initiated by dicumyl peroxides[J]. Polymer, 2007, 48: 2882-2891.

[8] Yamazaki T, Seguchi T. ESR study on chemical crosslinking reaction mechanisms of polyethylene using a chemical agent[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1997, 35: 279-284.

[9] Yang W, Liang B, Tan W, *et al*. Rheological study on the cure kinetics of dicyanimidazole resin[J]. Thermochimica Acta, 2020, 694: 178801.

[10] Lucio B, De L F J L. Chemorheology and kinetics of high-performance polyurethane binders based on HMDI[J]. Macromolecular Materials & Engineering, 2021, 306: 2000617.

[11] Malkin A Y, Kulichikhin S G, Kerber M L, *et al*. Rheokinetics of curing of epoxy resins near the glass transition[J]. Polymer Engineering & science, 1997, 37: 1322-1330.

[12] Du W, Tan L, Zhang Y, *et al*. Rheological and kinetic investigation into isothermal curing of a thermoset polythiourethane system[J]. Polymer-Plastics Technology and Materials, 2020, 59: 63-71.

[13] 赵婷, 覃家祥, 王拴紧, 等. PPCMA 三元共聚物的非等温交联动力学[J]. 塑料, 2016, 45(5): 91-95.
Zhao T, Qin J X, Wang S J, *et al*. Kinetics method study of non-isothermal crosslinking of terpolymer PPCMA[J]. Plastics, 2016, 45(5): 91-95.

[14] Li J, Si Z, Shang K, *et al*. Kinetic and chemorheological evaluation on the crosslinking process of peroxide-initiated low-density polyethylene[J]. Polymer, 2023, 266: 125627.

[15] Janković B. The kinetic analysis of isothermal curing reaction of an unsaturated polyester resin: estimation of the density distribution function of the apparent activation energy[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 162: 331-340.

[16] Malkin A Y, Kulichikhin S G. Rheokinetics of curing[M]// Polymer compositions stabilizers/curing. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1991: 217-257.

[17] Domínguez J C, Alonso M V, Oliet M, *et al*. Kinetic study of a phenolic-novolac resin curing process by rheological and DSC analysis[J]. Thermochimica Acta, 2010, 498: 39-44.

[18] Sbirrazzuoli N, Vyazovkin S. Learning about epoxy cure mechanisms from isoconversional analysis of DSC data[J]. Thermochimica Acta, 2002, 388: 289-298.

[19] Sun G, Sun H, Liu Y, *et al*. Comparative study on the curing kinetics and mechanism of a lignin-based-epoxy/anhydride resin system[J]. Polymer, 2007, 48: 330-337.

[20] Yang G, Yuan Z, Yang Z, *et al*. Nonisothermal curing kinetics of a novel polymer containing phenylsilylene and propargyl-hexafluorobisphenol a units[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 127: 3178-3185.

Crosslinking Kinetics of Polyethylene Initiated with 1, 4-Bis(tert-butylperoxy)isopropylbenzene

Jing Li

(*Beijing Yanshan Petrochemical High-Tech Company Limited, Beijing 102500, China*)

ABSTRACT: 1, 4-Bis(tert-butylperoxy)isopropylbenzene (BIPB), as a new "odorless" crosslinking agent, is widely used in the crosslinking of polyethylene, ethylene-propylene-diene terpolymer and others. Domestic scholars mainly focused on the properties of the materials after crosslinking, and rarely delved in the study of crosslinking mechanisms. In this paper, crosslinkable polyethylene (XLPE) materials with different BIPB contents were prepared. The kinetics of crosslinking process were systematically investigated by non-isothermal and isothermal dynamic rheology, combined with an autocatalytic model. The results indicate that the crosslinking rate accelerates with increasing BIPB content; however, the activation energy of crosslinking reaction remains essentially unchanged. Meanwhile, the activation energy was also calculated by using the Fridgman non-isothermal method. It is found that the activation energy remains constant in the early stage of crosslinking and slightly decreases in the later stage. The calculated average activation energy is (150.04 ± 6.77) kJ/mol, which is consistent with the autocatalytic model.

Keywords: rheological study of the crosslinking; 1, 4-bis(tert-butylperoxy)isopropylbenzene; autocatalytic; Fridgman equation