

ZOSIETENIE POLYETYLÉNU BENZOYLPEROXYDOM (I) KINETIKA ROZKLADU PEROXYDU

R. RADO, M. LAZÁR

Výskumný ústav káblov a izolantov v Bratislave

Ústav dreva, celulózy a umelých vlákien Slovenskej akadémie vied v Bratislave

Ako je už z viacerých prameňov zrejmé, polyetylén možno zosietiť nielen vplyvom ionizačného žiarenia o vysokých intenzitách [1—5] a vplyvom ultrafialového svetla [6—9], ale aj vzdušným kyslíkom alebo organickými peroxydmi [10]. O možnostiach zosietenia polyetylénu, prípadne iných nasýtených uhľo vodíkových polymérov pomocou organických peroxydov je v literatúre niekoľko údajov [11—19], avšak kvantitatívne sledovania takýchto reakcií sa doteraz neuskutočnili. Dokonca sa ani podrobnejšie neštudovala už priemyselne využívaná reakcia zosietenia polydimetylsiloxánu [20] a vulkanizovateľných kopolymérov vinyldénfluoridu s trifluórchlóretylénom [21], resp. hexafluórpropylénom [22] pomocou benzoylperoxydu.

Za účelom prešetrenia procesu zosietenia tuhých polymérov vplyvom radikálov vzniknutých tepelným rozkladom peroxydov študovali sme pri polyetyléne priebeh tvorby priečných väzieb, proces rozkladu benzoylperoxydu a vzniku rozkladných plodín.

Štúdium rozkladu peroxydu je pre poznanie reakcie tvorby priečných väzieb obzvlášť dôležité, keďže v celom priebehu zosieťovania sa podstatne mení koncentrácia použitého zosieťovacieho činidla. O obdobnej problematike existuje dosiaľ v literatúre iba jediná zmienka [23], ktorá sa konkrétne dotýka rozkladu *p*-chlórbenzoylperoxydu v polystyréne a v koncentrovanom tuhom stave.

V tejto prvej časti práce sme určili charakter rozkladnej reakcie benzoylperoxydu v polyetyléne, rýchlostné konštanty spontánneho a indukovaného rozkladu v teplotnom rozmedzí 60—90 °C a aktivačné energie príslušných reakcií. Zo získaných výsledkov usudzujeme na niektoré špecifické zvláštnosti reakcie voľných radikálov vo viskózných prostrediach.

Experimentálna časť

Použité suroviny

Polyetylén použitý pri týchto prácach bol vysokotlakový komerčný produkt (Alkathene 20) o molekulovej váhe 23 000.

Benzoylperoxyd sa pred použitím prezrážal metylalkoholom z roztoku chloroformu. Získaný kryštalický prášok po vysušení vysokým vákuom bol čistoty 99,5 %, b. t. 106,8 °C.

Pracovná metóda

Vzorky polyetylénu s obsahom rozptýleného benzoylperoxydu sme pripravili rozpúšťaním polyméru v tetrachlórmetáne (2 1/2 hod.) pri bode varu rozpúšťadla. Po úplnom rozpustení polyetylénu sme do roztoku primiešali benzoylperoxyd, takisto rozpustený

v tetrachlórmetáne, a získaný roztok sme vzápätí ochladili. Z takto pripraveného roztoku sme vodnou vývevou za studena odstránili prevažný podiel rozpúšťadla a vysokým vákuom sme polyetylén, naimpregnovaný benzoylperoxydom, dosušili.

Pripravené vzorky sme navažovali do sklenených skúmaviek, ktoré sme zatavovali pod dusíkovou atmosférou. Inertné prostredie dusíka sme získali tak, že skúmavky s polymérom sme vevakuovali rotačným olejovým čerpadlom a po dosiahnutí vysokého vákuua sme v zápätí toto zrušili vpustením dusíka. Uvedený postup sme v každom prípade opakovali päťkrát.

Zatavené skúmavky so vzorkami sme temperovali pri teplotách 60,1, 70,3 a 80,1 °C vo vzdušnom termostate (odchýlky teploty od strednej hodnoty boli 0,5 °C) a pri teplote 89,4 °C v termostatovanom vodnom kúpeli s presnosťou $\pm 0,1$ °C.

Obsah nerozloženého benzoylperoxydu sme určovali po suspendovaní práškového polyetylénu s rozptýleným peroxydom v etylalkohole jodometrickou titráciou 0,1 N roztokom tiosíranu sodného [24]. Obdobne sme postupovali aj pri analytickom určení pôvodnej koncentrácie benzoylperoxydu v polyetyléne.

Molekulovú váhu polyetylénu sme stanovili viskozimetricky v xyléne pri teplote $75,1 \pm 0,1$ °C [25] v zriedovacom type Ubbelohdeho viskozimetra.

Výsledky a diskusia

Namerané hodnoty, získané pri rozklade benzoylperoxydu v polyetyléne predtým opísaným postupom pri teplotách 60–90 °C, sú zostavené v tab. 1.

Tabuľka 1
Výsledky rozkladu benzoylperoxydu v polyetyléne v závislosti od jeho koncentrácie pri rôznych teplotách

Teplota °C	Čas s . 10 ⁻⁴	Koncentrácia benzoylperoxydu mól/kg		Úbytok benzoylperoxydu mól/kg
		počiatočná	po rozklade	
60,1	50,40	0,0164	0,0106	0,0058
		0,0203	0,0147	0,0056
		0,0284	0,0165	0,0119
70,3	8,46	0,0164	0,0120	0,0044
		0,0203	0,0140	0,0063
		0,0284	0,0202	0,0082
		0,0368	0,0215	0,0153
		0,0586	0,0314	0,0272
80,1	1,44	0,0284	0,0195	0,0083
		0,0368	0,0244	0,0124
		0,0586	0,0290	0,0296
		0,103	0,0475	0,0555
		0,116	0,0515	0,0645
89,4	0,42	0,0368	0,0194	0,0174
		0,0586	0,0262	0,0324
		0,103	0,0475	0,0555
		0,116	0,0436	0,0724
		0,198	0,0835	0,1145

Hodnoty uvedené v tabuľke udávajú jednak priemer z troch meraní pri koncentráciách väčších ako 0,03 mól/kg, jednak priemer až z piatich meraní pri koncentráciách menších ako 0,03 mól/kg. Maximálny rozptyl výsledkov od priemernej hodnoty je $\pm 6\%$. Tento pomerne značný rozptyl možno pripísať nedostatočnej homogenite analyzovaných vzoriek.

Východiskové koncentrácie benzoylperoxydu (tab. 1) sme pre tú-ktorú teplotu volili do takej maximálnej hodnoty, pri ktorej je ešte priebeh rozkladu peroxydu v polyetyléne porovnateľný s jeho rozkladom v roztokoch. Táto hraničná koncentrácia stúpa s teplotou a analogicky ako v tekutom rozpúšťajúcom médiu odpovedá hodnote, pri ktorej sa dosahuje nasýtený roztok [26]. V presýtenom roztoku sa rýchlosť rozkladu mení vplyvom nerozpuštenej časti peroxydu, ktorého rozklad je pomalší v koncentrovanom stave než v roztoku [23].

Z úbytkov benzoylperoxydu v oblastiach skúmaných koncentrácií (tab. 1) je zrejmé, že rozklad v prostredí polyetylénu nie je monomolekulovou reakciou, ale že má reťazový charakter, podobne ako je to pri väčšine rozpúšťadiel. Zdanlivé zvyšovanie rýchlostnej konštanty prvého rádu so stúpajúcou koncentráciou peroxydu spôsobuje podľa tohto indukovaný rozklad, ktorého rád je väčší než jednotkový. Celkový úbytok benzoylperoxydu vyjadruje známá diferenciálna rovnica:

$$-\frac{d[\text{BP}]}{dt} = k_1[\text{BP}] + k_i[\text{BP}]^n, \quad (1)$$

kde $[\text{BP}]$ = koncentrácia benzoylperoxydu,

k_1, k_i = rýchlostné konštanty spontánneho a indukovaného rozkladu,

n = rád reťazového rozkladu,

t = reakčný čas.

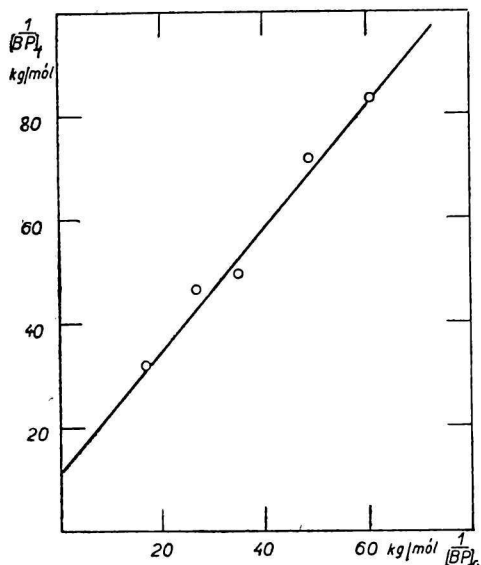
Pri určovaní rýchlostných konštánt spontánneho a indukovaného rozkladu benzoylperoxydu v polyetyléne sme postupovali podľa tejto úvahy:

Indukovaný rozklad, ako to neskôr pri odvodení mechanizmu rozkladnej reakcie vyplynie, je druhého rádu ($n = 2$), takže integráciou a úpravou prechádza rovnica (1) na tvar

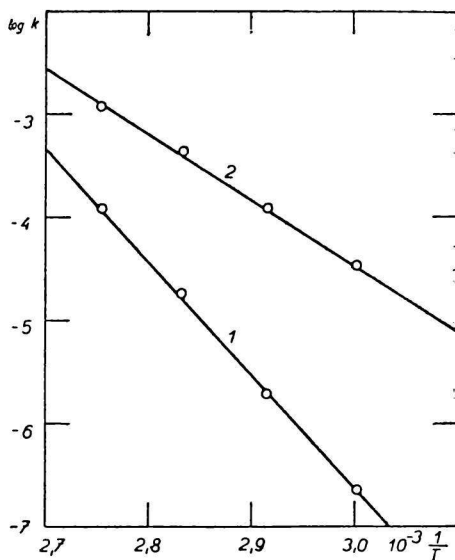
$$\frac{1}{[\text{BP}]_t} = \frac{k_i}{k_1}(e^{k_1 t} - 1) + \frac{e^{k_1 t}}{[\text{BP}]_0} \quad (2)$$

$[\text{BP}]_0$ je pôvodná koncentrácia benzoylperoxydu a $[\text{BP}]_t$ jeho koncentrácia po rozklade v čase t . Odvodený vzťah (2) vyjadruje rovnicu priamky, ktorej smernica $e^{k_1 t}$ umožňuje určiť hodnotu k_1 a úsek $\frac{k_i}{k_1}(e^{k_1 t} - 1)$ zasa hodnotu konštanty k_i .

Rýchlostné konštanty rozkladu benzoylperoxydu v polyetyléne sme z experimentálnych hodnôt v tab. 1 určili graficky podľa rovnice (2), ako to pre teplotu 70,3 °C znázorňujeme na grafe 1.



Graf 1. Závislosť prevrátených hodnôt koncentrácií peroxydu po rozklade od prevrátených hodnôt príslušných počiatočných koncentrácií pri teplote 70,3 °C.



Graf 2. Logaritmus rýchlostnej konštanty spontánneho rozkladu (1) a indukovaného rozkladu (2) v závislosti od prevrátenej hodnoty absolútnej teploty.

Údaje získané vyhodnotením výsledkov rozkladu peroxydu pri rôznych teplotách opísaným postupom sú uvedené v tab. 2.

Tabuľka 2
Konštanty rozkladu benzoylperoxydu
v polyetyléne

Teplota °C	k_1 s^{-1}	k_2 $kg \cdot mól^{-1} \cdot s^{-1}$
60,1	$2,25 \cdot 10^{-7}$	$3,33 \cdot 10^{-5}$
70,3	$1,92 \cdot 10^{-6}$	$1,21 \cdot 10^{-4}$
80,1	$1,83 \cdot 10^{-5}$	$4,30 \cdot 10^{-4}$
89,4	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^{-3}$

Grafické určenie extrapolovaných hodnôt, ako aj smerníc sme spresnili číselným riešením rovníc priamok.

Aktivačnú energiu spontánneho a indukovaného rozkladu sme určili z hodnôt získaných rýchlostných konštánt z tab. 2 grafickým riešením logaritmickeho tvaru Arrheniovej rovnice (graf 2). Takýmto postupom získaná aktivačná energia spontánneho rozkladu je 50,5 kcal/mól a indukovaného rozkladu

28,5 kcal/mól. Určenú teplotnú závislosť rýchlostnej konštanty monomolekulového rozkladu vyjadruje rovnica

$$k_1 = 2,9 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{50\,500}{RT}\right) \text{ s}^{-1}$$

a rýchlostnú konštantu indukovaného rozkladu vzťah

$$k_i = 1,6 \cdot 10^{14} \exp\left(-\frac{28\,500}{RT}\right) \text{ kg} \cdot \text{mól}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Na tomto mieste je potrebné pozastaviť sa nad pomerne nízkymi hodnotami rýchlostí rozkladu benzoylperoxydu v polyetyléne najmä pri nižších teplotách a takisto nad relatívne vysokou aktivačnou energiou spontánneho, ako aj indukovaného rozkladu v porovnaní s údajmi rozkladu benzoylperoxydu v roztokoch [27]. Rýchlostná konštantá spontánneho rozkladu je v prípade polyetylénu pri teplote 60,1 °C nižšia zhruba o dva rády a aktivačná energia je vyššia asi o 20 kcal/mól. Tento nesúlad nie je možné vysvetliť odlišnosťou chemickej povahy rozkladného prostredia, keďže je známe, že vo všeobecnosti druh rozpúšťadla podstatne neovplyvňuje spontánny rozklad. Vyhovujúce vysvetlenie možno skôr nájsť v rozdielnej viskozite rozkladného prostredia za rovnakých podmienok. Keď totiž pripustíme možnosť spätnej reakcie primárnych rozkladných fragmentov [23, 28, 29] za vzniku pôvodnej molekuly benzoylperoxydu, pravdepodobnosť tejto rekombinácie bude závisieť od viskozity prostredia. Možnosť, že fragmenty vzniknuté rozkladom benzoylperoxydu vzápätí rekombinujú a regenerujú pôvodný peroxid, je v tekutom prostredí neporovnateľne menšia než v tuhom stave. Je to preto, že rýchlosť difúzie je v roztoku omnoho väčšia než v tuhej látke. Ináč povedané, pri rozklade benzoylperoxydu nezrekombinujú primárne tie rozkladné splodiny, ktorých energia je dostatočne vysoká na to, aby mohli difúziou uniknúť zo „zajatia“ obklopujúcich molekúl prostredia. Aktivačná energia rozkladu v tuhom stave bude potom zväčšená o hodnotu aktivačnej energie difúzneho procesu. Konečne na veľký počet neaktívnych zrážok poukazuje aj veľmi vysoká hodnota frekvenčného faktora v Arrheniovej rovnici.

V tejto súvislosti možno pripomenúť, že kvalitatívne podobný rozdiel rozkladných rýchlostí a aktivačných energií sa pozoroval aj pri tepelnom rozklade diacetylperoxydu v plynnej fáze [30] a v roztokoch [31].

Pokles rýchlosti rozkladu peroxydu sa zistil aj pri zahrievaní *p*-chlórbenzoylperoxydu v polystyréne. Ešte markantnejšie zníženie rýchlosti rozkladu nastáva pri zahrievaní čistého tuhého benzoylperoxydu [23]. Toto pozorovanie vysvetľujú autori takisto zvýšenou pravdepodobnosťou rekombinácie benzoyloxy-radikálov v tuhom stave.

Súhrn

V priebehu zosieťovania polyetylénu benzoylperoxydom sa sledovala kinetika rozkladu benzoylperoxydu, určili sa rýchlostné konštanty spontánneho a indukovaného rozkladu v rozmedzí teplôt 60—90 °C a vypočítali sa aktivačné energie príslušných reakcií. Pomerne vysoké hodnoty aktivačných energií spontánneho, ako aj indukovaného rozkladu benzoylperoxydu v polyetyléne sa vysvetľujú sťaženou difúziou, ktorá ako najpomalší proces ovplyvňuje rýchlosť rozkladnej reakcie.

СТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ПЕРЕКИСЬЮ БЕНЗОИЛА (I) КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРЕКИСИ

Р. РАДО, М. ЛАЗАР

Исследовательский институт кабелей и изоляционных материалов
в Bratislave

Институт дерева, целлюлозы и искусственных волокон Словацкой академии наук
в Bratislave

Выводы

В ходе структурирования полиэтилена перекисью бензоила исследовалась кинетика разложения перекиси бензоила, определены постоянные скорости самопроизвольного и индуцированного разложения в диапазоне температур 60—90° и вычислены энергии активации соответствующих реакций. Относительно высокие значения энергий активации как самопроизвольного так и индуцированного разложения перекиси бензоила в полиэтилене объясняются затрудненной диффузией, которая как самый медленный процесс влияет на скорость реакции разложения.

Поступило в редакцию 8. 3. 1960 г.

VERNETZUNG VON POLYÄTHYLEN DURCH BENZOYLPEROXYD (I) KINETIK DER ZERSETZUNG DES PEROXYDS

R. RADO, M. LAZÁR

Forschungsinstitut für Kabel und Isolierstoffe in Bratislava

Institut für Holz, Cellulose und Kunstfasern an der Slowakischen Akademie
der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

Im Verlaufe der Vernetzung von Polyäthylen durch Benzoylperoxyd wurde die Kinetik der Zersetzung von Benzoylperoxyd untersucht, ferner wurden die Geschwindigkeitskonstanten der spontanen und induzierten Zersetzung im Temperaturbereich 60—90 °C bestimmt und die Aktivationsenergien der zugehörigen Reaktionen berechnet. Die verhältnismässig hohen Werte der Aktivationsenergien sowohl der spontanen, als auch der induzierten Zersetzung des Benzoylperoxyds im Polyäthylen werden durch die erschwerte Diffusion erklärt, welche als der langsamste Prozess die Geschwindigkeit der Zersetzungsreaktion beeinflusst.

In die Redaktion eingelangt den 8, 3. 1960

LITERATÚRA

1. Charlesby A., Proc. Roy Soc. 215, 187—214 (1952). — 2. Lawton E. J., Balwit J. S., Bueche A. M., Ind. Chem. 46, 1703—1709 (1954). — 3. Black R. M., Nature 178, 305—306 (1956). — 4. Pearson R. W., J. Polymer Sci. 25, 109, 189—200 (1957). — 5. Chapiro A., Ind. Plast. Mod. 9, 41—47 (1957). — 6. Oester G., Oester G. K., Moroson H., International High-Polymer Conference, Nottingham 1958, Paper No. N 31. — 7. Oester G., J. Polymer Sci. 22, 100, 185 (1956). — 8. Čian Bao-gun, Čian Pin-čen, Chou En-čian, Vysokomolekulárnyje sojedinenija 1, 635—640 (1959). — 9. An., Rev. Gén. Caoutchouc 36, 261 (1959). — 10. Drinberg A. J., Demčenko N. S., Ž. prikl. chim. 25, 57—63 (1952).
11. Dannenberg E. M., Jordan M. E., Cole H. M., J. Polymer Sci. 31, 122, 127—153 (1958). — 12. Drinberg A. J., Golant Š. N., Goldfarb L. I., Ž. prikl. chim. 24, 1181 až 1190 (1951). — 13. Drinberg A. J., Golant Š. N., Goldfarb L. I., Ž. prikl. chim. 24, 1078—1083 (1951). — 14. Drinberg A. J., Jakovlev A. D., Ž. prikl. chim. 26, 532—537 (1953). — 15. Drinberg A. J., Bočarova A. M., Ž. prikl. chim. 26, 1053—1060 (1953). — 16. Drinberg A. J., Demčenko N. S., Setkina O. N., Gopštejn N. M., Ž. prikl. chim. 30, 120—124 (1957). — 17. Drinberg A. J., Chim. promyšlennost' 7, 401—404 (1958). — 18. Raff R. A. V., Allison J. B., Polyethylene, New York 1956, 136—137. — 19. E. I. du Pont de Nemours Co., Brit. patent 597833 (4. 2. 1948). — 20. Bueche A. M., J. Polymer Sci. 15, 79, 105—120 (1955).
21. Conroy M. E., Honn F. J., Robb I. E., Wolf D. R., Rubb. Age 76, 543—550 (1955). — 22. Dixon S., Rexford D. R., Rugg J. S., Ind. Eng. Chem. 49, 1687—1690 (1957). — 23. Breitenbach J. W., Frittum H., J. Polymer Sci. 29, 120, 565—571 (1958). — 24. Kasterina T. N., Itkina M. A., Sbornik rabot po sintetičeskim smolam i plastmassam, Moskva 1947, 156. — 25. Harris I., J. Polymer Sci. 8, 4, 353—364 (1952). — 26. Rado R., Lazár M., Internationales Symposium über Makromoleküle, Wiesbaden 1959, Kurzmitteilungen IV C 10. — 27. Tobolsky A. V., Mesrobian R. B., Organic Peroxides, New York 1954, 78. — 28. Waters W. A., Chemistry of Free Radicals, Oxford 1948, 18—19. — 29. Franck J., Rabinowitch E., Trans. Faraday Soc. 30, 120 (1934). — 30. Rembaum A., Szwarc M., J. Am. Chem. Soc. 76, 5975—5978 (1954). — 31. Levy M., Steinberg M., Szwarc M., J. Am. Chem. Soc. 76, 5978—5981 (1954).

Do redakcie došlo 8. 3. 1960

Adresa autorov:

Inž. Rudolf Rado, Bratislava, Továrenská 12, Výskumný ústav káblov a izolantov.

Inž. Milan Lazár, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.