

ZOSIETENIE POLYETYLÉNU BENZOYLPEROXYDOM (III) TVORBA PRIEČNYCH VÄZIEB

R. RADO, M. LAZÁR

Výskumný ústav káblov a izolantov v Bratislave

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

V práci o rozklade benzoylperoxydu v polyetyléne [1] sme naznačili, že polyetylén sa zosieťuje, a to vplyvom voľných radikálov, ktoré vznikajú tepelným rozkladom peroxydu. Tvorbu trojrozmernej štruktúry možno kvalitatívne posúdiť podľa toho, že vzniká netaviteľný produkt s obmedzenou rozpustnosťou v organických rozpúšťadlách (toluén, xylén, tetrachlórmetán). Stupeň zosietenia je pritom určovaný teplotou a koncentráciou peroxydu.

Kinetiku a mechanizmus rozkladu benzoylperoxydu v priebehu zosieťovacej reakcie sme už odvodili v predchádzajúcich prácach [1, 2]. V tejto časti je ďalej potrebné na základe jednak už opísaných výsledkov, jednak z kvantitatívneho určenia tvorby priečných väzieb posúdiť chemizmus zosietenia polyetylénu a aparátom formálnej kinetiky vyjadriť vzťahy, ktoré pozorované zákonitosti potvrdzujú.

Experimentálna časť a výsledky

V tejto práci sme použili tie isté suroviny a pokusné metódy ako pri kinetickom rozbere rozkladu benzoylperoxydu [1].

Priečne väzby sme kvantitatívne určovali meraním rozpustnosti zosietených vzoriek polyetylénu v tetrachlórmetáne pri bode varu rozpúšťadla. Vzorky sme navažovali do vrecúšok zo sklenej tkaniny, ktorá neprekážala extrakcii, avšak zároveň neprepúšťala nerozpustnú časť polyméru. Dobu potrebnú na úplné ukončenie procesu rozpúšťania sme určili experimentálne. Keďže rovnovážny stav sa dosiahol asi po dvadsiatich hodinách, všetky merania rozpustnosti sme robili opísaným postupom dvadsaťštyrihodinovou extrakciou. Rozpustný podiel sme určili po vysušení rozpúšťanej vzorky do konštantnej váhy pri teplote 80 °C z priemernej hodnoty piatich paralelných meraní.

Pre výpočet stupňa zosietenia (γ)* z rozpustného podielu (S) sme použili vzťah [3—5]:

$$\gamma = \frac{1 - S^{0,5}}{S^{0,5} - S^{1,5}} \quad (1)$$

pre náhodnú distribúciu molekulových váh. Na to nás oprávňuje zistenie [6], že pri polyetyléne sa začína tvorba gélu vtedy, keď dosiahnutý stupeň zosietenia je 0,5. Pri vysokotlakovom polyetyléne je ďalej známe, že stupeň polydisperzity je značne vysoký [7].

Zo stupňa zosietenia sme vypočítali počet priečných väzieb pomocou molekulovej váhy. Číselné údaje o obsahu priečných väzieb udáva pre polyetylén o molekulovej váhe 23 000 zlomok hodnoty $\frac{\gamma}{46}$.

* Stupeň zosietenia je definovaný ako priemerný počet zosietených monomérnych jednotiek na pôvodnú makromolekulu.

Výsledky obsahu priečných väzieb, ktoré sme uvedeným postupom získali pri rôznych koncentráciách peroxydu, resp. po rôznych časoch v rozmedzí teplôt 60—90 °C, sme zoradili do tab. 1.

Tabuľka 1

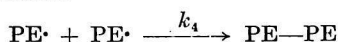
Tvorba priečných väzieb v polyetyléne v závislosti od úbytku benzoylperoxydu pri rôznych teplotách

Teplota °C	Čas s . 10 ⁻⁵	[BP] mól/kg	S	γ	Obsah priečných väzieb mól/kg
60,1	10,260	0,116	0,928	0,529	0,0115
		0,177	0,599	0,730	0,0159
		0,197	0,539	0,794	0,0173
		0,318	0,506	0,823	0,0178
70,3	1,728	0,116	0,635	0,698	0,0152
	2,160		0,486	0,846	0,0184
	2,592		0,393	0,980	0,0213
	3,564		0,302	1,13	0,0246
	4,464		0,250	1,33	0,0289
	5,184		0,333	1,20	0,0260
80,1	0,216	0,116	0,969	0,515	0,0112
	0,288		0,793	0,597	0,0130
	0,504		0,392	0,985	0,0214
	0,864		0,333	1,20	0,0260
	1,296		0,266	1,26	0,0274
	1,728		0,243	1,36	0,0296
89,4	0,108	0,041	0,781	0,642	0,0139
		0,058	0,649	0,688	0,0150
		0,061	0,493	0,836	0,0182
		0,082	0,458	0,885	0,0191
		0,103	0,406	0,960	0,0208
		0,116	0,348	1,06	0,0230
		0,123	0,376	1,01	0,0220
		0,144	0,336	1,09	0,0273
		0,164	0,310	1,16	0,0252
		0,177	0,280	1,23	0,0268

Kolísanie výsledkov rozpustného podielu okolo priemernej hodnoty bolo maximálne ± 4 %.

Diskusia

Pre kvantitatívne vyjadrenie vzťahu medzi vzniknutým obsahom priečných väzieb a koncentráciou peroxydu, resp. reakčným časom je potrebné vychádzať zo zisteného mechanizmu rozkladu benzoylperoxydu v polyetyléne [2]. Na základe analógie so zosieťovaním polyetylénu vplyvom ionizačného žiarenia alebo ultrafialového svetla predpokladajme, že priečne väzby vznikajú v terminácii reťazového procesu rozkladu benzoylperoxydu rekombináciou polymérnych radikálov, teda reakciou



Možnosť disproportionácie polyetylénových radikálov je v uvažovanom prípade a za sledovaných podmienok nepravdepodobná.

Na rozdiel od zosieťovania polyetylénu ionizačným žiarením [8—10] však v prípade benzoylperoxydu nevyhovuje lineárny vzťah medzi tvorbou priečnych väzieb a použitou koncentráciou zosieťovacieho činidla, ako to vyplýva pri jednoduchom porovnaní výsledkov v tab. 1. Tento odklon spôsobuje indukovaný rozklad, ktorý sa vzhľadom na vyšší rád reakcie s koncentráciou peroxydu zvyšuje. Z odvodennej schémy rozkladu benzoylperoxydu [2] ďalej vidieť, že okrem indukovaného rozkladu vplýva na znižovanie účinnosti peroxydu aj terminačná reakcia benzoyloxyradikálu s polymérnym radikálom. Táto rekombinácia konkuruje obzvlášť pri vyššej koncentrácii radikálov interakcii dvoch rovnakých polymérnych radikálov, čiže tiež znižuje účinnosť peroxydu pri zosieťovaní. Pritom podiel, akým sa tieto dve reakcie zúčastňujú na neúčinnom vyčerpaní benzoylperoxydu, sa s teplotou mení v úplne protichodnom zmysle. Časť indukovaného rozkladu v celkovom úbytku peroxydu sa s teplotou znižuje pre nižšiu aktivačnú energiu v porovnaní so spontánnym rozkladom. Podiel rekombinácie $R\cdot + PE\cdot$ v terminačných reakciách sa zasa stúpaním teploty zvyšuje vzhľadom na vyššiu aktivačnú energiu vzniku primárnych radikálov než ich prenosu.

Kinetickú rovnicu zosietenia možno so zreteľom na uvedené skutočnosti odvodiť touto úvahou. V danom prípade celkový počet radikálov, ktorý vznikol za určitý časový úsek, je $2k_1[BP]\Delta t$. Indukovaným rozkladom radikály nevznikajú, ale sa iba regenerujú. Z celkového množstva vzniknutých radikálov je molárny počet $PE\cdot$ daný množstvom vzniknutej kyseliny benzoovej (ΔRH) a počet $R\cdot$ zasa rozdielom $2k_1[BP]\Delta t - \Delta RH$. Keďže však každý primárny radikál, ktorý netvorí prenosom polymérny radikál, spotrebuje na termináciu rovnaký počet polymérnych radikálov, bude celkový počet radikálov zaniknutých touto terminačnou reakciou $2(2k_1[BP]\Delta t - \Delta RH)$. Ostávajúca časť $PE\cdot$ radikálov $2(\Delta RH - k_1[BP]\Delta t)$ produkuje potom rekombináciou priečne väzby. Vzhľadom na to, že dva $PE\cdot$ vytvoria jednu priečnu väzbu, je celkový počet priečnych väzieb určený rozdielom $\Delta RH - k_1[BP]\Delta t$.

Dosadením za ΔRH z rovnice (7) [2] dostávame:

$$\frac{d[PE-PE]}{dt} = (k_{pr}k_i - k_1)[BP]_t \quad (2)$$

$[PE-PE]$ je koncentrácia vytvorených priečnych väzieb a $[BP]_t$ koncentrácia benzoylperoxydu v čase t , ktorú získame obdobným výpočtom ako v prípade spontánneho rozkladu [2]:

$$[BP]_t = \int_0^t \frac{[BP]_0 \cdot dt}{A(a+1) - a} = \frac{1}{k_i} \{2,303 \log[A(a+1) - a] - k_i t\} \quad (3)$$

$(k_{pr}k_i - k_1)$ vyjadruje potom časť účinného (spontánneho) rozkladu peroxydu, ktorá už bezprostredne vytvára priečne väzby, na čo poukazuje nasledujúci rozbor. V jednom krajnom prípade, keď by termináciu obstarávala iba reakcia $PE^\bullet + R^\bullet$, je konštanta indukovaného rozkladu

$$k_i = \frac{k_1 k_2}{k_3 [PEH]}$$

a súčin $k_{pr}k_i = k_1$, čiže rýchlosť tvorby priečných väzieb je nulová, čo aj logicky z východiskovej podmienky vyplýva. V druhom extrémnom prípade, keď termináciu spôsobuje iba typ reakcie $PE^\bullet + PE^\bullet$, je:

$$k_i = \frac{2 k_1 k_2}{k_3 [PEH]}$$

a hodnota súčinu $k_{pr}k_i$ bude rovná $2k_1$. Výsledok znova logicky potvrdzuje, že pri tejto druhej podmienke je rýchlosť tvorby priečných väzieb rovná spontánnemu rozkladu peroxydu, čo je v súlade s odvodeným reakčným mechanizmom. Podľa vzájomného zastúpenia oboch terminačných reakcií sa potom môže výtťažok priečných väzieb pohybovať od 0 do koncentrácie odpovedajúcej množstvu spontánne rozloženého peroxydu.

Dosadením z (3) za $[BP]_t$ a úpravou získaného vzťahu dostávame rovnicu, ktorá vyjadruje pomocou troch známych kinetických konštánt [1, 2] závislosť vytvoreného počtu priečných väzieb od pôvodnej koncentrácie benzoylperoxydu a času zosieťovacej reakcie:

$$[PE-PE] = \left(k_{pr} - \frac{k_1}{k_i} \right) \{ 2,303 \log[A(a+1) - a] - k_1 t \} \quad (4)$$

Použitím odvodenej rovnice sme pomocou vopred určených konštánt [1, 2] vypočítali k experimentálnym údajom obsahu priečných väzieb ich prislúchajúce teoretické hodnoty. Vzájomné porovnanie experimentálnych a teoretických hodnôt je pre jeden prípad zmeny reakčného času znázornené na grafe 1 a pre jeden prípad meniacej sa koncentrácie peroxydu na grafe 2.

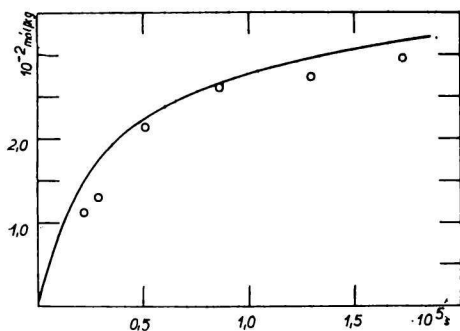
I keď experimentálne body nesledujú úplne verne vypočítané priebehy, možno povedať, že súlad je vyhovujúci. Výpočet je totiž značne citlivý na vzájomnú súhrnu troch experimentálne určených konštánt, kde už málo zmenená hodnota významnejšie ovplyvní celý vypočítaný priebeh.

Porovnanie konštánt indukovaného rozkladu a prenosu umožňuje pre jednotlivé teploty vypočítať podiel, ktorým sa v terminácii zúčastňuje typ reakcie $PE^\bullet + PE^\bullet$ a reakcie $PE^\bullet + R^\bullet$. Pre prípad terminácie $PE^\bullet + PE^\bullet$

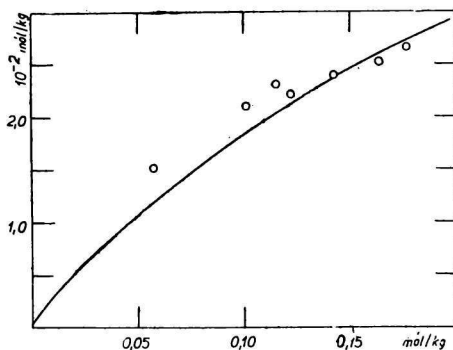
$$\frac{k_{pr}k_i}{k_1} = \frac{2 k_1 k_2}{k_3 [PEH]} \cdot \frac{k_3}{k_2} [PEH] \cdot \frac{1}{k_1} = 2$$

a pre $PE^\bullet + R^\bullet$ zasa

$$\frac{k_{pr}k_i}{k_1} = \frac{k_1 k_2}{k_3 [PEH]} \cdot \frac{k_3}{k_2} [PEH] \cdot \frac{1}{k_1} = 1$$



Graf 1. Tvorba priečných väzieb v závislosti od času pri koncentrácii peroxydu 0,116 móľ/kg a teplote 80,1 °C. (Vypočítaný priebeh znázorňuje čiara a body predstavujú experimentálne hodnoty.)



Graf 2. Závislosť obsahu priečných väzieb od počiatkovej koncentrácie benzoylperoxydu pri teplote 89,4 °C za dobu 3 hod. (Čiara znázorňuje teoreticky očakávaný priebeh a namerané body experimentálne určené hodnoty.)

Potom zlomok $\frac{k_{pr}k_i}{k_1}$ zmenšený o jednotku udáva podiel interakcie polymérnych radikálov v terminácii (tab. 2).

Tabuľka 2
Podiely terminačných reakcií pri rôznych teplotách

Teplota °C	$\frac{k_{pr}k_i}{k_1}$	Podiely reakcií v terminácii	
		PE· + PE·	PE· + R·
60,1	2,09	1,00	—
70,3	1,87	0,87	0,13
80,1	1,54	0,54	0,46
89,4	1,33	0,33	0,67

Vypočítané hodnoty poukazujú na to, že pri nižších teplotách prebieha iba terminácia dvoch polymérnych radikálov. Stúpaním teploty sa však mení mechanizmus terminačnej reakcie, ktorej sa začína zúčastňovať aj reakcia primárneho radikálu s polymérnym, a pri vyšších teplotách tento typ terminácie prevláda. Pozorovanú skutočnosť možno vysvetliť zo značného rozdielu aktivačnej energie spontánneho rozkladu [1] a prenosu [2] a teda aj z rozdielu reakčných rýchlostí so zmenou teplôt.

Zo zistených pozorovaní a z uskutočneného rozboru možno uzatvárať, že priečne väzby medzi polymérnymi molekulami vznikajú pri terminácii (rekombináciou) reťazového procesu rozkladu benzoylperoxydu v polyetyléne. Toto zistenie súhlasí s údajmi o tvorbe priečných väzieb v polyetyléne vplyvom ionizačného žiarenia [11] a ultrafialového svetla [12].

Súhrn

Priečne väzby v polyetyléne vznikajú vplyvom benzoylperoxydu podobne ako ionizačným žiarením alebo ultrafialovým svetlom, t. j. rekombináciou polymérnych radikálov. Väzby medzi makromolekulami sú teda výslednicou reťazového procesu rozkladu benzoylperoxydu v polyetyléne. Kvantitatívne vyjadrenie rýchlosti vzniku priečnych väzieb spočíva na rozbere rýchlosti interakcie polymérnych radikálov na základe kinetických konštánt rozkladu peroxydu a prenosu primárneho radikálu na polymér.

СШИВАНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ПЕРЕКИСЬЮ БЕНЗОИЛА (III) ОБРАЗОВАНИЕ ПОПЕРЕЧНЫХ СВЯЗЕЙ

Р. РАДО, М. ЛАЗАР

Научно-исследовательский институт кабелей и изоляционных материалов
в Братиславе

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

Выводы

Поперечные связи в полиэтилене возникают под влиянием перекиси бензоила, подобно как ионизирующим излучением или ультрафиолетовым светом, т. е. присоединением полимерных радикалов. Связи между макромолекулами являются поэтому результатом цепного процесса распада перекиси бензоила в полиэтилене. Количественное выражение скорости образования поперечных связей основано на анализе скорости взаимодействия полимерных радикалов на основании кинетических постоянных распада перекиси и переноса первичного радикала на полимер.

Поступило в редакцию 8. 3. 1960 г.

VERNETZUNG VON POLYÄTHYLEN DURCH BENZOYLPEROXYD (III) BILDUNG VON QUERBINDUNGEN

R. RADO, M. LAZÁR

Forschungsinstitut für Kabel und Isolierstoffe in Bratislava

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

Zusammenfassung

Querbindungen im Polyäthylen entstehen durch den Einfluss von Benzoylperoxyd in ähnlicher Weise, wie durch ionisierender Strahlung oder UV-Licht, d. i. durch Rekombination der polymeren Radikale. Die Bindungen zwischen den Makromolekülen stellen also die Resultierende eines Kettenprozesses der Zersetzung von Benzoylperoxyd in Polyäthylen dar. Der quantitative Ausdruck der Geschwindigkeit der Entstehung von Querbindungen beruht auf der Analyse der Geschwindigkeit der Interaktion der polymeren Radikale auf der Grundlage der kinetischen Konstanten der Zersetzung des Peroxyds und der Übertragung des primären Radikals auf das Polymer.

In die Redaktion eingelangt den 8. 3. 1960

LITERATÚRA

1. Rado R., Lazár M., Chem. zvesti 15, 63 (1961). — 2. Rado R., Lazár M., Chem. zvesti 15, 95 (1961). — 3. Charlesby A., Atomics 5, 12—21, 27 (1954). — 4. Charlesby A., Proc. Roy. Soc. 222, 542—547 (1954). — 5. Charlesby A., J. Polymer. Sci. 11, 513—520 (1953). — 6. Lawton E. J., Balwit J. S., Bueche A. M., Ind. Eng. Chem. 46, 8, 1703—1709 (1954). — 7. Moore L. D., J. Polymer. Sci. 20, 94, 137—153 (1956). — 8. Charlesby A., Proc. Roy. Soc. 215, 187—214 (1952). — 9. Charlesby A., Radiation Research 2, 96—97 (1955). — 10. Chapiro A., J. chim. phys. 52, 246—258 (1955). — 11. Lawton E. J., Balwit J. S., Powell R. S., J. Polymer. Sci. 32, 125, 257—275 (1958). — 12. An., Brit. Plast. 31, 399 (1958).

Do redakcie došlo 8. 3. 1960

Adresa autorov:

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

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