

K mechanizmu rozpadu benzoylperoxidu v polyméroch

R. RADO

*Výskumný ústav káblov a izolantov,
Bratislava*

Analyzuje sa kinetika rozpadu benzoylperoxidu v polymetylmetakryláte, ktorej priebeh poukazuje na reťazový proces s indukovaným rozpadom vyššieho rádu. Na podklade údajov získaných pri štúdiu rozpadu benzoylperoxidu aj v iných polyméroch sa diskutuje o príčinách rozdielnych interpretácií povahy tejto reakcie.

Keďže benzoylperoxid je jedným z najpoužívanějších iniciátorov radikálových reakcií, štúdiu jeho tepelného rozkladu sa venovala značná pozornosť. Pomerne podrobne sa dosiaľ prešetroval mechanizmus rozpadového procesu v prostredí rozličných nízkomolekulových rozpúšťadiel. V súčasnosti sa homolytické štiepenie benzoylperoxidu považuje vo všeobecnosti za reťazovú reakciu zloženú zo spontánneho a indukovaného rozpadu.

Praktické potreby modifikácie polymérov podnietili nedávno záujem o priebeh tejto reakcie aj v makromolekulovom viskóznom prostredí. Tak vznikol rad prác zameraných na štúdium kinetiky a chemizmu radikálového rozpadu benzoylperoxidu v niektorých nasýtených i nenasýtených polyméroch. Podľa niektorých z týchto prameňov však rozklad benzoylperoxidu v polyméroch (polystyrén [1, 2], polyvinylchlorid [3], polybutadién a prírodný kaučuk [4]) prebieha na rozdiel od nízkomolekulového prostredia iba monomolekulove, teda výlučne spontánnou disociáciou peroxidickej väzby. Naproti tomu naše doterajšie výsledky poukazujú na významný podiel reťazovej reakcie pri takomto rozpade peroxidu (v polyetyléne [5], polyizobutyléne [6], polypropyléne [7] a polystyréne [8]), ktorú takisto pripúšťa aj iný autor (rozpad v etylén—propylénovom kopolymére [9]).

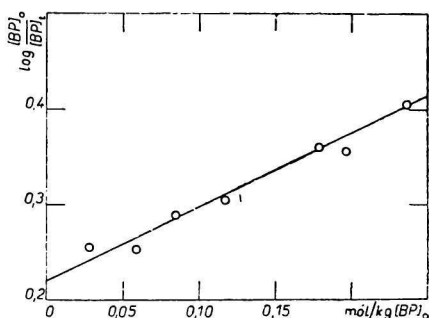
V snahe prispieť k vyjasneniu tohto problému sledovali sme kinetiku rozpadu benzoylperoxidu aj v ďalšom polymére, a to v polymetylmetakryláte. V tejto práci ďalej analyzujeme príčiny rozdielnych interpretácií povahy uvažovanej reakcie.

Experimentálna časť

Použitý polymetylmetakrylát bol lisovaný blokový polymér zn. Akrylon. Benzoylperoxid sme pred použitím zrážali z roztoku chloroformu metylalkoholom. Získaný kryštalický prášok mal po vysušení čistotu 99,8 %.

Čistenie polyméru, prípravu vzoriek s obsahom benzoylperoxidu, ich desathodinové temperovanie pri teplote $79,8 \pm 0,1$ °C v dusíkovej atmosfére a určovanie obsahu peroxidu sme uskutočňovali postupom opísaným na inom mieste [8].

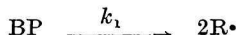
Priebeh rozpadu benzoylperoxidu v polymetylmetakryláte za opísaných podmienok v závislosti od jeho východiskovej koncentrácie znázorňuje obr. 1.



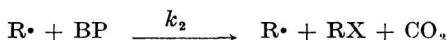
Obr. 1. Závislosť logaritmu pomeru koncentrácií benzoylperoxidu pred rozpadom ($[BP]_0$) a po 10 hodinách pri teplote $79,8^\circ\text{C}$ ($[BP]_{10}$) od jeho východiskovej koncentrácie v polymetylmetakryláte.

Diskusia

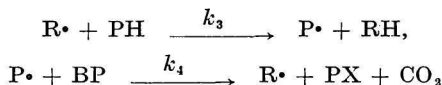
Presvedčivý vzrast hodnôt logaritmu pomeru koncentrácií peroxidu pred rozpadom a po rozpadovej reakcii s jeho stúpajúcou východiskovou koncentráciou poukazuje na to, že rovnako, ako sme to pozorovali predtým [5—8], nemá úhrnný rozklad benzoylperoxidu ani v polymetylmetakryláte monomolekulový charakter, ale tento prebieha reťazovým mechanizmom s indukovaným rozpadom vyššieho rádu. Pritom či už predpokladáme, že primárne radikály ($R\cdot$) tvorené spontánnou disociáciou benzoylperoxidu (BP):



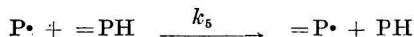
indukujú priamo ďalší rozpad peroxidu:



alebo že tento spôsobujú až polymérne radikály ($P\cdot$) vznikajúce prenosom na polymér (PH):



(RX a PX sú splodiny rozkladu benzoylperoxidu), vychádza s ohľadom na ďalšie reakcie makroradikálov v oboch prípadoch reťazový rozpad druhého rádu. Podľa prác, v ktorých sa sledovali reakcie makroradikálov po ožiarení polyméru, sa totiž alkylové makroradikály v polymére premiestňujú migráciou a pri stretnutí dvojitej väzby zanikajú a dočasne sa stabilizujú ako alylové radikály [10, 11]:



($=\text{PH}$ je polymérny reťazec s dvojitou väzbou).

Úbytok peroxidu vystihuje potom rovnica s jedným z obidvoch členov podľa druhu retazového rozpadu:

$$\frac{-d[\text{BP}]}{dt} = k_1[\text{BP}] + \begin{cases} k_2[\text{R}\cdot] [\text{BP}] \\ k_4[\text{P}\cdot] [\text{BP}] \end{cases} \quad (1)$$

Pomocou tejto schémy vyjadrená koncentrácia primárnych radikálov (ak $k_4 = 0$) je:

$$[\text{R}\cdot] = \frac{k_1[\text{BP}]}{k_3[\text{PH}]}$$

a polymérnych radikálov (ak $k_2 = 0$):

$$[\text{P}\cdot] = \frac{k_1[\text{BP}]}{k_6[\text{PH}]}$$

Celkový úbytok peroxidu pre prípady retazového rozpadu indukovaného radikálmi či už z peroxidu alebo aj z polyméru je potom podľa rovnice (1) vyjadrený vzťahom

$$\frac{-d[\text{BP}]}{dt} = k_1[\text{BP}] + k_i[\text{BP}]^2, \quad (2)$$

v ktorom rýchlostná konštanta indukovaného rozpadu je pri prvej alternatíve:

$$k_i = \frac{k_1 k_2}{k_3[\text{PH}]},$$

kým pri druhej alternatíve:

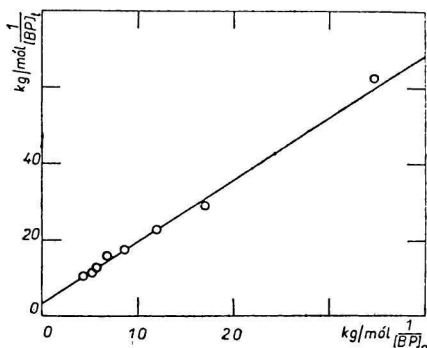
$$k_i = \frac{k_1 k_4}{k_6[\text{PH}]}$$

Teda v obidvoch prípadoch je indukovaný rozpad z kinetického hľadiska rovnaký, pretože s ohľadom na $[\text{BP}]$ je reakciou druhého rádu.

Integrovaním rovnice (2) v hraniciach od $[\text{BP}]_0$ (pri $t = 0$) do $[\text{BP}]_t$ a jej úpravou dostávame rovnicu priamky

$$\frac{1}{[\text{BP}]_t} = \frac{k_i}{k_1} (e^{k_i t} - 1) + \frac{e^{k_i t}}{[\text{BP}]_0}, \quad (3)$$

ktorá pre naše experimentálne hodnoty je graficky znázornená na obr. 2.



Obr. 2. Prevrátené hodnoty koncentrácií benzoylperoxidu po 10 hodinovom rozklade pri teplote 79,8 °C v polymetylmakryláte v závislosti od prevrátených hodnôt zodpovedajúcich počiatkových koncentrácií.

Charakter tejto priamky s kladným úsekom poukazuje podľa vzťahu (3) takisto na reťazovú povahu rozkladnej reakcie.

O príčine rozdielu v kvalitatívnej povahe, ako aj rýchlosti medzi našimi výsledkami rozpadu benzoylperoxidu v polystyréne [8] a výsledkami uvádzanými v práci [1] sme už diskutovali predtým. Tu by sme však chceli ešte zaujať stanovisko k záverom aj iných autorov [4, 9], ktorí z prakticky lineárnej závislosti logaritmu meniacej sa východiskovej koncentrácie peroxidu od času reakcie usudzujú na monomolekulový charakter rozpadového procesu. Podľa nášho názoru nie je takýto test v danom prípade jednoznačným dôkazom neúčasti simultánnej reakcie vyššieho rádu. S ohľadom na relatívne nízky podiel tejto reťazovej reakcie nemusí sa totiž markantne prejavíť jej účasť pri takejto postupnej zmene koncentrácie peroxidu. Túto skutočnosť možno presvedčivo dokázať pri prípadoch s charakteristickým reťazovým rozpadom napríklad pri rozpade benzoylperoxidu v benzéne, toluéne a nitrobenzéne, kde úhrnný pokles koncentrácie peroxidu s časom, vypočítaný pomocou kinetických konštánt reťazového rozkladu, získaných pri teplote 79,8 °C K. Nozakim a P. D. Bartlettom ($k_1 = 0,118 \text{ h}^{-1}$, $k_i = 0,154 \text{ l}^{0,5} \text{ mol}^{-0,5} \text{ h}^{-1}$) [12], dáva v semilogaritmickej súradniciach — podobne ako monomolekulová reakcia — lineárnu závislosť. Pri podstatnejšej zmene rozličných východiskových koncentrácií peroxidu sa naproti tomu porušením konštantnej tendencie monomolekulovej rýchlostnej konštanty reťazová reakcia citlivejšie prejaví.

К МЕХАНИЗМУ РАСПАДА ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА В ПОЛИМЕРАХ

Р Радó

Научно-исследовательский институт кабелей и изоляционных материалов,
Братислава

Определен распад перекиси бензоила в полиметилметакрилате при температуре 79,8° По кинетическому характеру исследуемой реакции выводится заключение о цепном процессе разложения перекиси с индуцированным распадом высшего порядка. Далее обсуждаются вероятные причины другими авторами различным образом интерпретированной природы термического распада перекиси бензоила в полимерах.

Preložila T. Dillingarová

ZUM MECHANISMUS DES ZERFALLS DES BENZOYLPEROXIDS IN POLYMEREN

R. Rado

Forschungsinstitut für Kabel und Isolierstoffe,
Bratislava

Es wurde die Zersetzung des Benzoylperoxids im Polymethylmethacrylat bei einer Temperatur von 79,8 °C bestimmt. Aus dem kinetischen Charakter der untersuchten

Reaktion wird auf einen Kettenprozess der Zersetzung des Peroxids mit einem induzierten Zerfall höherer Ordnung geschlossen. Weiter wird über die wahrscheinlichen Ursachen des von anderen Autoren unterschiedlich interpretierten Charakters des thermischen Zerfalls des Benzoylperoxids in Polymeren diskutiert.

Preložil K. Ulrich

LITERATÚRA

1. Haas H. C., *J. Polymer Sci.* **39**, 493 (1959).
2. Haas H. C., *J. Polymer Sci.* **54**, 287 (1961).
3. Haas H. C., *J. Polymer Sci.* **55**, 33 (1961).
4. Scheele W., Rohde E., *Kautschuk u. Gummi* **17**, 53 (1964).
5. Rado R., Lazár M., *Vysokomolekulárnyje sojedinenija* **3**, 310 (1961).
6. Rado R., Šimúnková D., *Vysokomolekulárnyje sojedinenija* **3**, 1277 (1961).
7. Rado R., Šimúnková D., Malák L., *Vysokomolekulárnyje sojedinenija* **4**, 304 (1962).
8. Rado R., Lazár M., *J. Polymer Sci.* **62**, S167 (1962).
9. Manaresi P., *Chimica e Industria* **45**, 1488 (1963).
10. Milinčuk V. K., Pšežeckij S. J., *Vysokomolekulárnyje sojedinenija* **6**, 666 (1964).
11. Ohnishi K., Sugimoto S., Nitta I., *J. Chem. Phys.* **39**, 2647 (1963).
12. Nozaki K., Bartlett P. D., *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 1686 (1946).

Do redakcie došlo 27. 8. 1964

Adresa autora:

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