

ZOSIETENIE POLYETYLÉNU BENZOYLPEROXYDOM (II) MECHANIZMUS ROZKLADNEJ REAKCIE PEROXYDU

R. RADO, M. LAZÁR

Výskumný ústav káblov a izolantov v Bratislave
Ústav dreva, celulózy a chemických vlákien Slovenskej akadémie vied
v Bratislave

V predchádzajúcej práci [1] sme určili kinetické vzťahy rozkladu benzoylperoxydu v polyetyléne. Na určenie mechanizmu tohto rozkladného procesu by stačilo poznať rád reakcie indukovaného rozkladu, ktorý však z priebehu úbytku peroxydu nebolo možné stanoviť. Preto sme siahli k inému postupu, a to k analýze výsledkov splodín vznikajúcich pri rozklade benzoylperoxydu v polyetyléne. Tu sa totiž ukazuje možnosť pomocou už vypočítaných rýchlostných konštánt preskúmať, výslednicou ktorých čiastkových procesov je kyselina benzoová a kyslíčnik uhlíčitý, ktorý vzniká pri rozklade peroxydu.

Pri uvažovanom riešení sa však stretávame s určitou ťažkosťou. Pri väčších úbytkoch peroxydu totiž nie je možné kvantitatívne vypočítať časť, ktorou sa na celkovom úbytku peroxydu podieľa osobitne spontánny a osobitne indukovaný rozklad, pretože pomer týchto dvoch súbežných reakcií sa v celom priebehu v dôsledku nerovnakého rádu obidvoch procesov ustavične mení.

Ukazuje sa preto nevyhnutným odvodiť vopred vzťahy, ktoré budú nepretržité v celom priebehu rozkladnej reakcie izolovane vyjadrovať spontánne, ako aj reťazove rozložené množstvo peroxydu v závislosti od jeho počiatočnej koncentrácie.

Teoretický priebeh spontánneho a indukovaného rozkladu odvodíme pre reťazový rozklad druhého rádu, pretože tento prípad, ako to ďalej z podrobnej kinetickej analýzy vyplynie, najvernejšie vystihuje skutočnosť. Celkový úbytok peroxydu vyjadruje potom rovnica

$$-\frac{d[\text{BP}]}{dt} = k_1[\text{BP}] + k_i[\text{BP}]^2, \quad (1)$$

v ktorej [BP] je koncentrácia benzoylperoxydu, k_1 a k_i sú rýchlostné konštanty spontánneho a indukovaného rozkladu.

Koncentrácia peroxydu v čase t bude po integrácii a úprave

$$[\text{BP}]_t = \frac{[\text{BP}]_0}{A(a+1) - a}, \quad (2)$$

$$\text{kde } A = e^{k_1 t}, \quad a = \frac{k_i}{k_1} [\text{BP}]_0.$$

Množstvo spontánne rozloženého benzoylperoxydu (x_1) je integrálom súčiny rýchlostnej konštanty k_1 a koncentrácie [BP] $_t$ v rozmedzí od 0 do t , ako

to vyplýva z rovnice (1). Integrovaním a úpravou dostávame pre úbytok peroxydu spontánnym rozkladom vzťah

$$x_1 = \frac{k_1}{k_i} \left\{ 2,303 \log[(a+1)A - a] - k_1 t \right\} \quad (3)$$

Obdobnou úvahou a postupom je zasa úbytok peroxydu indukovaným rozkladom:

$$x_2 = \frac{k_1}{k_i} \left[(a+1) - \frac{A(a+1)}{A(a+1)-a} - 2,303 \log \frac{A(a+1)-a}{A} \right] \quad (4)$$

Porovnaním vypočítaných priebehov spontánného a indukovaného rozkladu pomocou už predtým určených rýchlostných konštánt [1] so vznikajúcim obsahom rozkladných splodín (kyselina benzoová a kyslíčnik uhličitý) sme odvodili reakčný mechanizmus rozkladu benzoylperoxydu v polyetyléne. Zo zistenej schémy prebiehajúcich reakcií sme pre rôzne teploty určili pomer rýchlosti prenosu a indukovaného rozkladu.

Experimentálna časť a výsledky

Špecifikáciu použitých surovín, ako aj postup prípravy vzoriek, ich temperovanie a analytické stanovenie obsahu benzoylperoxydu sme už predtým opísali [1].

Tabuľka 1

Množstvo kyseliny benzoovej a kyslíčnika uhličitého, vzniknuté v priebehu rozkladu benzoylperoxydu v polyetyléne

Teplota °C	Čas s · 10 ⁻⁴	Koncentrácia benzoylperoxydu mól/kg	Vzniknuté množstvo kyseliny benzoovej mól/kg	Vzniknuté množstvo kyslíčnika uhličitého mól/kg	Úbytok benzoylperoxydu mól/kg
60,1	50,40	0,0164	0,00374	0,00320	0,0058
		0,0203	0,00466	0,00514	0,0056
		0,0284	0,00501	0,00672	0,0119
70,3	8,46	0,0164	0,00474	0,0020	0,0044
		0,0203	0,00515	0,0038	0,0063
		0,0284	0,00720	0,0062	0,0082
		0,0368	0,00870	0,0103	0,0153
		0,0586	0,0116	0,0188	0,0272
80,1	1,44	0,0284	0,0079	0,0026	0,0083
		0,0368	0,0086	0,0073	0,0124
		0,0586	0,0184	0,0114	0,0296
		0,103	0,0240	0,0230	0,0555
		0,116	0,0274	0,0364	0,0645
89,4	0,42	0,0368	0,0208	0,0045	0,0174
		0,0586	0,0330	0,0101	0,0324
		0,103	0,0394	0,0276	0,0555
		0,116	0,0529	0,0323	0,0724
		0,198	0,0675	0,0646	0,1145

Obsah kyseliny benzoovej vzniknutej rozkladom benzoylperoxydu po temperovaní sme určovali alkalimetrickou titráciou alkoholickým roztokom 0,1 N—KOH v osobitných vzorkách suspendovaného prášku polyméru v etylalkohole na fenoltaleín [2].

Kysličník uhľičitý, ktorý sa v priebehu rozkladnej reakcie z peroxydu uvoľňuje, sme zachytávali v pripojených absorbérkoch naplnených nátronovým azbestom pod suchou dusíkovou atmosférou. Po skončení reakcie sme obsah reakčnej nádoby pretlačili dusíkom do absorbéra a celú aparatúru sme prepláchli. Taktó absorbované množstvo kysličníka uhľičitého na nátronovom azbeste sme určovali gravimetricky [2].

Vznikajúce množstvo kyseliny benzoovej a kysličníka uhľičitého sme určovali v závislosti od východiskovej koncentrácie benzoylperoxydu pre rozmedzie teplôt 60—90 °C (tab. 1).

Výsledky vzniku kyseliny benzoovej a kysličníka uhľičitého predstavujú priemerné hodnoty niekoľkých paralelných meraní. Odchýlka jednotlivých výsledkov od priemernej hodnoty bola maximálne $\pm 10\%$.

Kinetická analýza získaných výsledkov

Zo vzostupnej tendencie rýchlosti rozkladu s koncentráciou peroxydu [1] vyplýva, že rád reakcie reťazového rozpadu je väčší než jedna. Naše výsledky poskytujú potom pre rád indukovaného rozkladu dve možnosti, buď 1,5, alebo 2,0. Pre každú z obidvoch možností však znova jestvujú dve rôzne kombinácie čiastkových reakcií rozkladného procesu [3] (tab. 2).

Tabuľka 2

Elementárne stupne reťazovej reakcie pre rády indukovaného rozkladu 1,5 a 2,0

Rád reťazového rozkladu	Indukovaný rozklad	Terminácia
1,5	R• + BP PE• + BP	R• + R• PE• + PE•
2,0	R• + BP R• + BP	R• + PE• PE• + PE•

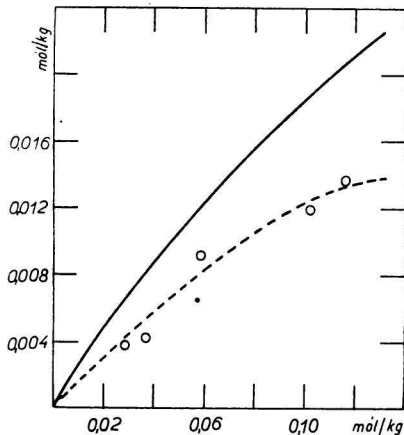
BP je benzoylperoxyd, R• benzoyloxy-radikál a PE• polyetylénový radikál.

Prvú alternatívu možno už vopred zavrhnúť, pretože neposkytuje príležitosť pre tvorbu priečných väzieb. Ako to neskôr vyplynie, priečne väzby vznikajú rekombináciou polymérnych radikálov [4, 5] podobne ako v prípade ionizačného žiarenia [6, 7] alebo ultrafialového svetla [8].

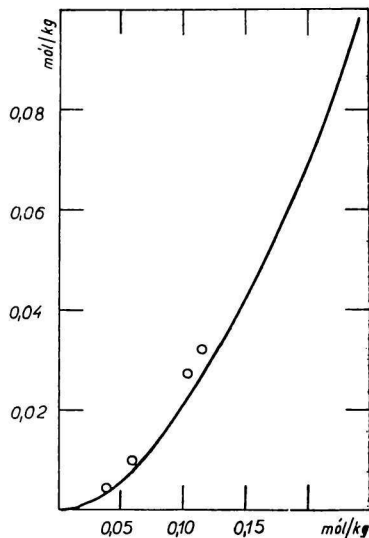
Druhý prípad zasa vylúčime touto úvahou: Keby indukovaný rozklad peroxydu, ako aj terminácia prebiehali výlučne polymérnymi radikálmi, malo by sa molárne množstvo vzniknutej kyseliny benzoovej rovnať dvojnásobku mólov rozloženého benzoylperoxydu. Už jednoduché porovnanie výsledkov kyseliny benzoovej s odpovedajúcim úbytkom peroxydu (tab. 1) nás presvedčí, že to tak nie je.

Na základe povedaného možno potom usudzovať, že indukovaný rozklad benzoylperoxydu je reakciou druhého rádu a teda prebieha vzájomnou reakciou primárnych radikálov s molekulami peroxydu. Totiž z hľadiska sťaženej difúzie v tomto prípade je aj pravdepodobnejšia vzájomná reakcia dvoch relatívne malých častíc (benzoyloxyradikálu s molekulou peroxydu) než reakcia radikálu makromolekuly s benzoylperoxydom.

Ostáva už len uvážiť, ktorá z dvoch možných terminačných reakcií prebieha v konkrétnom diskutovanom prípade. Keďže rýchlosť iniciácie (spontánny rozklad) je väčšia než rýchlosť prenosu (vznik kyseliny benzoovej) (obr. 1), treba predpokladať, že v terminácii okrem dvoch polymérnych radikálov reagujú aj primárne benzoyloxy-radikály s radikálmi polyetylénu. Teda prevyšujúca časť primárnych radikálov, ktoré nezanikajú prenosom, zúčastňuje sa potom na terminačných reakciách.

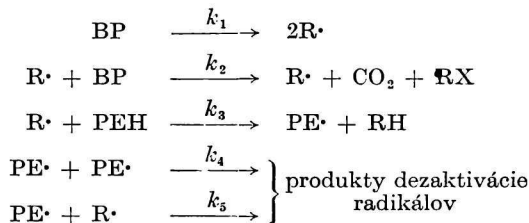


Obr. 1. Vznik kyseliny benzoovej a úbytok benzoylperoxydu spontánnym rozkladom v závislosti od pôvodnej koncentrácie peroxydu pri teplote 80,1 °C. Plná čiara vyjadruje teoretický priebeh spontánného rozkladu a body experimentálne hodnoty polovičného množstva kyseliny benzoovej.



Obr. 2. Priebeh indukovaného rozkladu a vzniku kyslíčnika uhličitého v závislosti od počiatkovej koncentrácie benzoylperoxydu pri teplote 89,4 °C. Čiara znázorňuje teoretický priebeh indukovaného rozkladu a experimentálne body vzniknuté množstvo kyslíčnika uhličitého.

Z uskutočneného rozboru možno reakčný mechanizmus rozkladu benzoylperoxydu v polyetyléne naznačiť schémou



Prvá reakcia vyjadruje spontánny rozklad benzoylperoxydu (BP) za vzniku dvoch benzoyloxy-radikálov (R·) a je iniciáciou reťazovej reakcie rozkladu peroxydu. Vznikajúce benzoyloxy-radikály reagujú v indukovanom rozpade s molekulami benzoylperoxydu. Pri tejto reakcii sa regeneruje benzoyloxy-radikál a vzniká kyslíčnik uhčitý a fenybenzoát (RX). Prevažná časť benzoyloxy-radikálov prenáša svoju aktivitu na polyetylén

(PEH), čím vzniká polymérny radikál (PE•) a kyselina benzoová (RH). Terminácia reťazového procesu prebieha vzájomnou dezaktiváciou jednak dvoch polymérnych radikálov, jednak primárneho radikálu s polymérnym.

Uvažovaná schéma reakcií je založená na predpoklade, že pri spontánnom, ako aj indukovanom rozklade vznikajú iba benzoyloxy-radikály a nie fenylové radikály a že produktom prenosu je kyselina benzoová a nie benzén. Podľa tohto potom kyslíčnik uhličitý vzniká len pri čiastkovej reakcii indukovaného rozkladu benzoylperoxydu. Že to tak je, presvedčí nás obr. 2, na ktorom je porovnaný vypočítaný priebeh indukovaného rozkladu so vznikajúcim množstvom kyslíčnika uhličitého. Tento fakt dovoľuje konštatovať, že kyslíčnik uhličitý vzniká iba indukovaným rozkladom a že predložený mechanizmus reťazového rozkladu benzoylperoxydu dobre vystihuje skutočnosť.

Odvodený reakčný mechanizmus dovoľuje z experimentálnych výsledkov určiť aj ďalšiu kinetickú konštantu, a to „konštantu prenosu“, ktorá vyjadruje pomer medzi rýchlosťou prenosu a rýchlosťou indukovaného rozpadu.

Podľa odvodenej schémy rozkladu benzoylperoxydu môžeme písať:

$$\text{(rýchlosť indukovaného rozkladu)} \quad k_2[\text{R}\cdot][\text{BP}] = k_i[\text{BP}]^2 \quad (5)$$

$$\text{(rýchlosť prenosu)} \quad k_3[\text{R}\cdot][\text{PEH}] = \frac{d\text{RH}}{dt} \doteq \frac{\Delta\text{RH}}{\Delta t} \quad (6)$$

Substitúciou za $[\text{R}\cdot]$ a úpravou dostávame:

$$\frac{\Delta\text{RH}}{k_i[\text{BP}]_t \Delta t} = \frac{k_3}{k_2} [\text{PEH}] = k_{\text{pr}} \quad (7)$$

Pomer vzniknutého množstva kyseliny benzoovej k súčinu $k_i[\text{BP}]_t \Delta t$ umožňuje vypočítať konštantu prenosu k_{pr} .

Hodnotu $[\text{BP}]_t \Delta t$ možno odvodiť na podklade rovníc (1) až (3). Po vypočítaní jej hodnoty a dosadení do rovnice (7) získavame pre k_{pr} vzťah

$$k_{\text{pr}} = \frac{\Delta\text{RH}}{2,303 \log[A(a+1) - a] - k_1 t} \quad (8)$$

Pomocou odvodenej rovnice (8) sme z určeného množstva kyseliny benzoovej a odpovedajúcej koncentrácie benzoylperoxydu vypočítali konštanty prenosu, ktorých priemerné hodnoty pre jednotlivé teploty uvádzame v tab. 3.

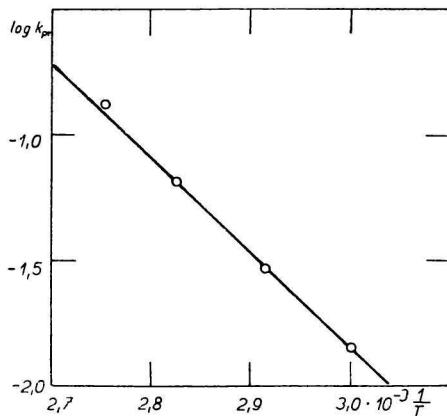
Tabuľka 3
Konštanty prenosu pre rôzne teploty

Teplota °C	k_{pr} mól/kg
60,1	0,0141
70,3	0,0296
80,1	0,0657
89,4	0,133

Aktivačná energia prenosu určená graficky na obr. 3 je $E_{\text{pr}} = E_3 - E_2 = 17,3$ kcal/mól, takže všeobecné vyjadrenie konštanty prenosu je:

$$k_{\text{pr}} = 3,6 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{17\,300}{RT}\right) \text{ mól} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Získaná aktivačná energia je dobre porovnateľná s hodnotami aktivačných energií prenosu radikálových reťazových reakcií [9, 10]. Zvýšenie aktivačnej energie vplyvom difúzie, ako sme to pozorovali pri spontánnom a indukovanom rozklade, nemôže sa tu prejavíť, pretože určená hodnota vyjadruje vlastne rozdiel aktivačných energií reakcií rastu a prenosu.



Obr. 3. Závislosť logaritmu konštanty prenosu od prevrátenej hodnoty absolútnej teploty.

Súhrn

Z kinetickej analýzy výsledkov rozpadu benzoylperoxydu v polyetyléne, ako aj vzniku reakčných spodín sa odvodil mechanizmus tohto reťazového rozkladného procesu. Iniciáciou je spontánny rozklad, ktorý produkuje pre reťazovú reakciu benzoyloxy-radikály. Okrem spontánneho rozkladu spôsobuje vyčerpanie peroxydu aj indukovaný rozklad, ktorý zahŕňa reakciu benzoyloxy-radikálov s molekulami peroxydu. Terminácia prebieha v sledovanom rozmedzí teplôt jednak interakciou dvoch polymérnych radikálov, jednak reakciou primárneho radikálu s polymérnym. Vznik polymérnych radikálov možno pripísať prenosovej reakcii benzoyloxy-radikálov s polyetylénom.

Na podklade odvodeného mechanizmu sa kinetické vzťahy doplnili o kvantitatívne vyjadrenie reakcie prenosu, ktorej aktivačná energia je 17,3 kcal/mól.

СТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ПЕРЕКИСЬЮ БЕНЗОИЛА(II) МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРЕКИСИ

Р. РАДО, М. ЛАЗАР

Научно-исследовательский институт кабелей и изоляционных материалов в Братиславе
Институт дерева, целлюлозы и химических волокон Словацкой академии наук
в Братиславе

Выводы

На основании кинетического анализа результатов разложения перекиси бензоила в полиэтилене как и возникших реакционных продуктов, был выведен механизм этого

ценного процесса распада. Возбуждением является спонтанный распад, который образует для цепной реакции бензоатные радикалы. Кроме спонтанного распада исчерпывание перекиси способствует также и индуцированный распад, который включает реакцию бензоатных радикалов с молекулами перекиси. Реакция обрыва протекает в исследованном диапазоне температур взаимной дезактивацией и двух полимерных радикалов и первичного радикала с полимерным. Образование полимерных радикалов можно приписать реакции переноса бензоатных радикалов с полиэтиленом.

На основании выведенного механизма были дополнены кинетические отношения о количественное выражение реакции переноса, энергия активации которой представляет значение 17,3 ккал/моль.

Поступило в редакцию 8. 3. 1960 г.

VERNETZUNG DES POLYÄTHYLENS DURCH BENZOYLPEROXYD (II) MECHANISMUS DER ZERSETZUNGSREAKTION 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

Aus der kinetischen Analyse der Ergebnisse der Zersetzung von Benzoylperoxyd im Polyäthylen, sowie auch der Bildung von Reaktionsprodukten wurde der Mechanismus dieses Kettenzersetzungsprozesses abgeleitet. Die Keimbildung ist der spontaner Zerfall, welcher für die Kettenreaktion Benzoyloxy-radikale produziert. Ausser der spontanen Zersetzung verursacht die Erschöpfung des Peroxyds eine induzierte Zersetzung, welche die Reaktion der Benzoyloxy-radikale mit den Molekülen des Peroxyds umfasst. Der Abbruch verläuft in dem untersuchten Temperaturbereich wie durch eine Wechselwirkung von zwei polymeren Radikalen so auch durch die Reaktion des primären Radikals mit dem polymeren. Die Bildung von polymeren Radikalen kann man der Übertragungsreaktion der Benzoyloxy-radikale mit dem Polyäthylen zuschreiben.

Auf der Grundlage des abgeleiteten Mechanismus wurden die kinetischen Beziehungen um ein quantitativen Wert der Übertragungsreaktion ergänzt, deren Aktivationsenergie 17,3 kcal/Mol beträgt.

In die Redaktion eingelangt den 8. 3. 1960

LITERATÚRA

1. Rado R., Lazár M., Chem. zvesti 15, 1, 63—69 (1961). — 2. Rafikov S. R., Kudinova V. S., Izv. Akad. nauk Kazachskoj SSR 7, 54—69 (1953). — 3. Tobolsky A. V., Mesrobian R. B., *Organic Peroxides*, New York 1954, 86. — 4. Rado R., Lazár M., *Internationales Symposium über Makromoleküle*, Wiesbaden 1959, Kurzmitteilungen IV C, 10. — 5. Lawton E. J., Balwit J. S., Powell R. S., J. Polymer. Sci. 32, 125, 257—275 (1958). — 6. Korickij A. T., Molin J. N., Šamšev V. N., Buben N. J., Vojevodskij V. V. Vysokomolekularnyje sojedinenija 1, 1182—1193 (1959). — 7. Anonym, Rev. Gén. Caoutchouc 36, 2, 261 (1959). — 8. Cían Bao-gun, Čían Pin-čen, Chou En-čían, Vysokomolekularnyje sojedinenija 1, 635—640 (1959). — 9. Veselý K., *Polyreakce*, Praha 1955, 153. — 10. Kűchler L., *Polymerisationskinetik*, Berlin 1951, 133.

Do redakcie došlo 8. 3. 1960

Adresa autorov:

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

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