

PEROXYDMI INICIOVANÉ PREMENY V POLYOLEFÍNOCH

RUDOLF RADO

Výskumný ústav káblov a izolantov v Bratislave

Prvé poznatky o premenách prebiehajúcich v makromolekulových reťazcoch sú spojené so štúdiom deštrukcie polymérov za účelom posúdenia ich tepelnej stability [1]. Mechanizmus reakcií, ktoré za týchto okolností prevládajú, je určovaný experimentálnymi podmienkami, umožňujúcimi merať rezultujúce zmeny v chemickej štruktúre. Pri týchto relatívne vysokých teplotách sú uprednostňované tie elementárne stupne možných reakcií, ktorých aktivačné energie sú dostatočne vysoké. Súhrnným prejavom práve týchto čiastkových procesov sú premeny v makromolekulových reťazcoch, výslednicou ktorých je tepelná deštrukcia polyméru.

Úplnejší obraz o vplyve chemickej štruktúry makromolekuly na možnosti jej zámernej premeny poskytujú badania uskutočnené pri polyméroch v súvislosti s ionizačným žiarením [2]. Vďaka možnostiam pozorovať vyvolané zmeny za normálnych podmienok boli popri procesoch spôsobujúcich deštrukciu identifikované aj reakcie vedúce k štrukturalizácii makromolekuly. Keďže však k iniciácii dochádza v dôsledku excitácie molekúl po absorpcii energie, môže už tento prvý stupeň — súbežne s tvorbou voľných radikálov, prípadne iónov — zapríčiniť podľa okolností aj deštrukciu hlavného alebo bočného reťazca. Deštrukčný pôvod iniciácie spolu s prekážkami pri určení jej kinetiky obmedzuje do určitej miery kvantitatívny rozbor experimentálnych hodnôt a sťažuje z neho vyplývajúce posúdenie mechanizmu prebiehajúcich reakcií.

Vychádzajúc z poznatkov o vplyve teplôt a ionizačného žiarenia na polyméry, použili sme na iniciáciu premien makromolekúl metódu, pri ktorej sa dosahuje oddelenie iniciačného stupňa od následných reakcií. Tento postup umožňuje kvantitatívnu bilanciu účinne spotrebovaných primárnych radikálov a takto spôsobených zmien v polymére. Ako zdroj voľných radikálov sme volili benzoylperoxyd a ním iniciované premeny sme študovali na skupine polyolefínov, pozostávajúcej z polyetylénu, polypropylénu a polyizobutylénu. Našu činnosť v tejto oblasti výskumu sme orientovali na poznanie všeobecnejšieho vplyvu chemickej štruktúry polyolefínov na priebeh reakcií makroradikálov a na možnosti ich regulovaného ovládania z hľadiska zámerných premien polymérnych reťazcov.

Metóda štúdia prebiehajúcich procesov

Na rozdiel od polymerizačných reakcií, pri ktorých rozklad peroxydov vyvoláva reťazovú reakciu monoméru, je potrebné, aby sa na sledovanie neznásobených primárnych aktov, akými sú premeny tuhých polymérov, použili omnoho energetickejšie iniciačné

podmienky. I keď takéto polyméry sa skladajú z obrovských molekúl, možno zmeny spôsobené v ich štruktúre zachytiť iba pri dostatočnom počte elementárnych zásahov. Vzhľadom na tieto skutočnosti vystupuje potreba použiť pri pokusoch 1—7 % rozmedzie koncentrácie peroxydu a rozkladnú reakciu viesť do vysokých konverzií.

Hoci za týchto okolností nie sú reakcie prebiehajúce v polyméroch také citlivé na nečistoty, je nevyhnutné úplne vylúčiť vplyv atmosferického kyslíka. Obzvlášť pri polyolefínoch je totiž veľmi dobre známe, že polymérne radikály prejavujú veľkú reaktivitu voči kyslíku [3], takže jeho prítomnosťou sa v danom prípade aj za pomerne nízkych teplôt priebeh reakcií zvráti v prospech oxydácie polyméru [4].

Za zdroj voľných radikálov sme benzoylperoxyd zvolili preto, lebo kinetika a mechanizmus rozkladu tohto peroxydu sa pomerne najpodrobnejšie študovali [5]. Táto okolnosť uľahčuje rozbor získaných výsledkov a umožňuje porovnať ich s inými prípadmi. Použitie benzoylperoxydu poskytuje výhodu aj v tom, že metódy jeho analytického určovania sú dobre prepracované, spoľahlivé a výhodne aplikovateľné i v prostredí tuhého polyméru.¹

Rozklad benzoylperoxydu v rozvetvenom polyetyléne, ataktickom polypropyléne a polyizobutyléne sme uskutočňovali v natívnom stave v teplotnom rozmedzí 60—90 °C. Analyticky sme určovali úbytok peroxydu [7] a jeho rozkladom vzniknuté množstvo kyslíčnika uhlíčitého a kyseliny benzoovej [8]. Tieto experimentálne metódy slúžia nielen pre zistenie kinetiky rozkladu peroxydu, ale umožňujú aj identifikovať mechanizmus prebiehajúcich reakcií. Určenie mechanizmu je obzvlášť dôležité preto, lebo vlastné reakcie makroradikálov sú iba elementárnymi stupňami (prenos a terminácia) procesu rozkladu peroxydu. Kinetika reakcií peroxydu predstavuje zasa kvantitatívnu stránku celého problému, pretože poskytuje aparát, pomocou ktorého možno vyvodiť vzťahy medzi primárnymi aktmi iniciácie a konečnými premenami makromolekuly.

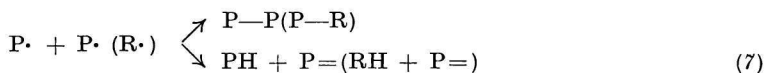
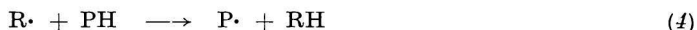
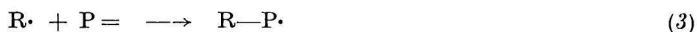
Vyvolané zmeny v štruktúre makromolekuly môžu byť v zásade dvojakého druhu, a to štrukturalizácia alebo deštrukcia. Proces vyvolávajúci pri polyetyléne zosietenie sme sledovali z poklesu rozpustnosti [9] alebo elastickej deformácie polyméru [10]. Táto metóda je použiteľná iba po dosiahnutí takého stupňa zosietenia, pri ktorom vzniká už frakcia gélu [11, 12]. Preto pod touto hranicou dochádza prakticky iba k rozvetvovaniu, ktoré je analogicky ako deštrukcia postrehnuteľné zo zmeny molekulej váhy, ktorú sme pri polyizobutyléne, ako aj pri polypropyléne určovali z limitného viskozitného čísla [13—15]. Keďže premeny v molekulej štruktúre sú sprevádzané vznikom nenasýtenosti, zisťovali sme takisto v polymére tvorené dvojité väzby [16].

Opísaným metodickým postupom sme odvodili kinetiku a mechanizmus rozkladu benzoylperoxydu v študovaných polyméroch, čím sme získali obraz aj o čiastkových reakciách prislúchajúcich makromolekule. Zo vzťahu medzi spontánne rozloženým peroxydom, ktorý predstavuje účinný podiel radikálov pre iniciáciu, a vytvorenými priečnymi väzbami, resp. medzi zmenou molekulej váhy a nenasýtenosti sme kvantitatívnu analýzou overili identifikované elementárne stupne. Takto sme zistili aj povahu a príčiny deštrukcie makromolekuly, z čoho usudzujeme na faktory štruktúry, ktoré usmerňujú charakter prebiehajúcich reakcií a ich výsledných premien.

¹ Hlavným zdrojom experimentálnych chýb je v tomto prípade nedostatočná homogenita peroxydu v polymére, vyplývajúca z povahy veľmi viskózných roztokov [6].

Mechanizmus a kinetika radikálových reakcií v polyolefínoch

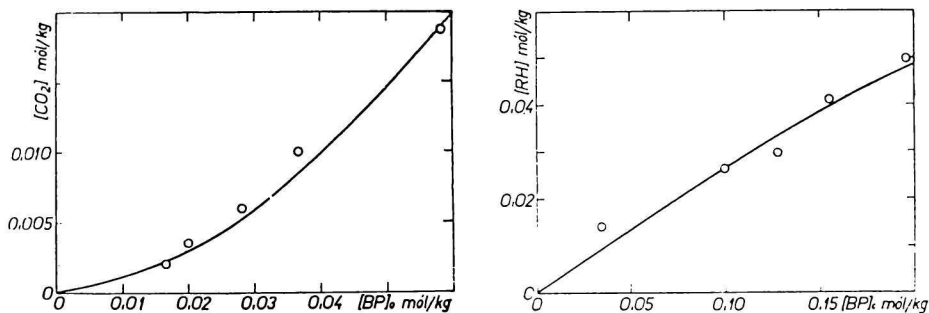
Na základe štúdia premien vyvolaných v polyetyléne [17], polyizobutyléne [18] a v ataktickom polypropyléne [19] tepelným rozkladom benzoylperoxydu možno prebiehajúce reakcie v polyolefínoch naznačiť všeobecnou schémou:



BP je molekula benzoylperoxydu, PH polyolefín, P = polymérny reťazec s nenasýtenou väzbou, R· benzoyloxyradikál, P· polymérny radikál, RH kyselina benzoová, RX rozkladná spodina peroxydu, R—P· produkt adície primárneho radikálu na dvojité väzbu polyméru, P—R produkt interakcie primárneho a polymérneho radikálu, P—P priečna väzba.

1. Tepelnou disociáciou benzoylperoxydu vznikajú v polyolefínoch dva benzoyloxyradikály. Spontánny rozpad je iniciáciou následných čiastkových stupňov a z kinetického hľadiska sa javí ako monomolekulová reakcia. Aktivačná energia spontánneho rozpadu je vyššia než v roztokoch a stúpa s viskozitou polymérneho prostredia. Tento jav možno vysvetliť zväčšenou pravdepodobnosťou spätnej rekombinácie primárne vzniknutých rozkladných fragmentov vplyvom značne vysokej viskozity rozkladného prostredia (klietkový jav [20]), ako to pozorovali aj iní autori [21, 22]. Disociácia peroxydickej väzby vyžaduje potom zvýšenie aktivačnej energie vzhľadom na sťaženie difúzneho procesu. Pri kryštalickom polymére — polyetyléne — ktorý sa za sledovaných podmienok vyznačuje veľmi vysokou viskozitou, namerali sme aktivačnú energiu až 50,5 kcal/mól [7]. Pri polyizobutyléne, ktorý je síce amorfný, avšak má pomerne vysokú molekulovú váhu, sme získali hodnotu 35,3 kcal/mól [18] a pri ataktickom polypropyléne — polymére s relatívne najnižšou viskozitou — už len hodnotu 29,8 kcal/mól [19]. Z rovnakých príčin pravdepodobne neprebíha ani dekarboxylácia primárnych benzoyloxyradikálov, tak ako je dobre známa pri rozklade benzoylperoxydu v roztokoch [23]. K takému-to záveru sme došli na základe zistenia, že pri rozklade benzoylperoxydu v polyetyléne sa množstvo uvoľneného kyslíčitého uhlíka rovná indukovanému rozkladu (obr. 1) a pri polyizobutyléne zasa celý spontánny rozpad poskytuje kyselinu benzoovú (obr. 2).

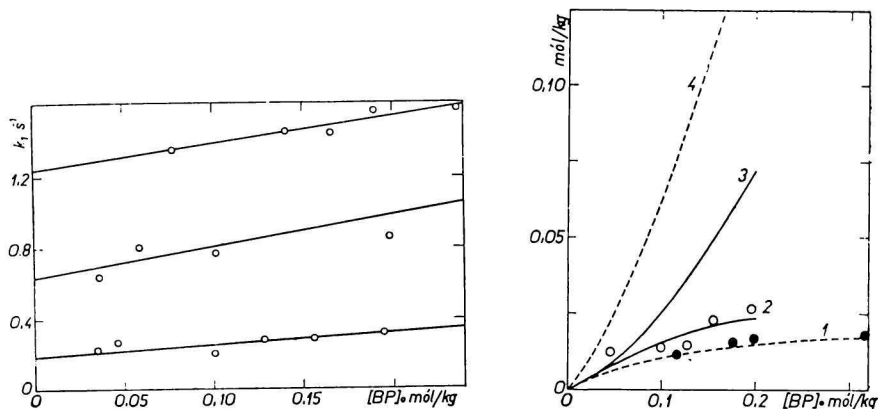
2. Rovnako ako v roztokoch benzoyloxyradikály vzniknuté pri spontánnom rozpade indukujú reťazový rozklad peroxydu. Na túto skutočnosť poukazuje vo všetkých prípadoch stúpajúca tendencia rýchlosti zdanlivo monomolekulového rozkladu so zvyšujúcou sa koncentráciou benzoylperoxydu (obr. 3). Nepriamym dôkazom reťazového charakteru rozkladu benzoylperoxydu v polyolefínoch je aj to, že zmeny spôsobené v polymére sú vo vzťahu iba s vypočítaným podielom spontánneho rozkladu a nasledujú celkový úbytok peroxydu (obr. 4). Reťazový rozpad je druhého rádu a spôsobuje ho teda interakcia benzoyloxyradikálu s molekulou benzoylperoxydu. Indukovaný rozklad pred-



Obr. 1. Závislosť vzniku kysličníka uhlíčitého od koncentrácie benzoylperoxydu v polyetyléne pri teplote $70,3^\circ C$. Krivka vyjadruje vypočítaný priebeh reťazového rozkladu a body namerané množstvo kysličníka uhlíčitého. — Obr. 2. Priebeh tvorby kyseliny benzoovej pri rôznej koncentrácii benzoylperoxydu v polyizobutyléne pri teplote $65,0^\circ C$. Experimentálne body znázorňujú zistené koncentrácie kyseliny benzoovej a krivka predstavuje teoretický priebeh vytvorených benzoyloxyradikálov.

stavuje potom neúčinné odčerpávanie peroxydu, pri ktorom sa radikály nevytvárajú, ale iba regenerujú. Splodinami takéhoto rozkladu benzoylperoxydu sú kysličník uhlíčitý a fenylbenzoát.

3. Za prítomnosti nenasýtených väzieb v polymére a za vhodných priestorových podmienok adujú sa primárne benzoyloxyradikály na dvojité väzby. Reakcia tohto druhu spôsobuje retardáciu reťazového rozkladu a umožňuje preto účinnejšie využitie iniciátora. Vzhľadom na relatívne omnoho väčšiu rýchlostnú konštantu adície ako prenosu je tento elementárny stupeň obzvlášť významný v prípadoch, pri ktorých vzniká vysoký obsah dvojítých väzieb. Experimentálne sme priebeh tejto reakcie dokázali



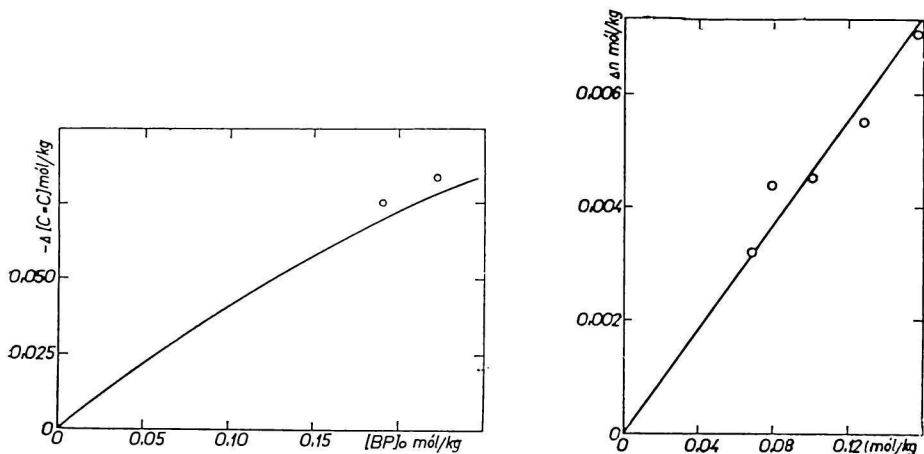
Obr. 3. Rýchlostná konštantá monomolekulového rozpadu so stúpajúcou koncentráciou benzoylperoxydu 1 — v polypropyléne ($73,0^\circ C$), 2 — v polyizobutyléne ($75,0^\circ C$) a 3 — v polyetyléne ($89,4^\circ C$). — Obr. 4. Tvorba priečných väzieb v polyetyléne (●) pri teplote $60,1^\circ C$ a vznik dvojítých väzieb disproporcionáciou v polyizobutyléne (○) pri teplote $65,0^\circ C$ v závislosti od koncentrácie benzoylperoxydu. Krivky 1 a 2 vyjadrujú teoretický priebeh spontánneho rozkladu, 3 a 4 celkového úbytku peroxydu. Plná čiara prislúcha polyizobutylénu a prerušovaná polyetylénu.

v polypropyléne [19] jednak zo zániku nenasýtenosti v polymére, jednak z kvantitatívneho zistenia, že rozdiel medzi množstvom vytvorených benzoyloxyradikálov a vzniknutou kyselinou benzoovou zodpovedá zaniknutým dvojitým väzbám (obr. 5).

4. Zánik benzoyloxyradikálu pri prenose je súčasne vznikom polymérnych radikálov, vďaka ktorým môžu prebiehať reakcie polyméru. Spodinou prenosu je potom kyselina benzoová a polymérny radikál. Táto reakcia vyplýva i zo zisteného rádu refazového rozkladu [7, 8], ktorý je podmienený prenosom radikálovej aktivity z primárneho radikálu na polymér [5]. Prenosový medzistupeň je aj z termodynamického hľadiska pri polyolefínoch úplne oprávnený. Z údajov zmien entalpie väzieb zúčastnených na reakcii [24] totiž vyplýva, že v prípade končenia rekombináciou, ako aj disproporcionáciou je celkové tepelné zafarbenie procesu negatívne. Rýchlosť prenosu závisí od povahy väzby vodíka s uhlíkom a stúpa v poradí primárny, sekundárny a terciárny uhlík v pomere 1 : 3 : 33 [25].

5. Prenosom vytvorený makroradikál sa môže za vhodných podmienok adovať na dvojitú väzbu iného refazca, tak ako je to aj v prípade adície primárneho radikálu.

6. Polymérny radikál, predtým čo zanikne či už rekombináciou alebo disproporcionáciou, podlieha prípadnej ďalšej prenosovej reakcii. Premiestenie radikálovej aktivity na inú makromolekulu nie je kineticky významné a ani nespôsobí nijakú zmenu v molekulevej štruktúre. Rozhodujúci je však intramolekulový prenos, pri ktorom sa polymérny radikál stabilizuje izomerizáciou za súčasného pretrhnutia väzby medzi uhlíkmi hlavného refazca, čím dochádza k deštrukcii polyméru. Takýto charakter deštrukcie vyplýva zo závislosti počtu pretrhnutých väzieb od odmocniny z množstva spontánne rozloženého peroxydu (obr. 6). Uvažovaná izomerizácia makroradikálu je totiž priamo úmerná koncentrácii polymérnych radikálov, ktoré sú zasa vzhľadom na svoju kvadratickú termináciu v odmocninovom vzťahu s účinne rozloženým benzoylperoxydom [18]. Polymérny radikál je teda značne nestabilný a za podmienok staženej interakcie s iným polymérnym radikálom (priestorové prekážky), keď by bola jeho životnosť predĺžovaná,



Obr. 5. Úbytok dvojitých väzieb v polypropyléne pri teplote 73,0 °C v závislosti od koncentrácie benzoylperoxydu. Experimentálne body sa porovnávajú s vypočítaným priebehom adovaných benzoyloxyradikálov, vyjadreným krivkou. — Obr. 6. Počet pretrhnutých väzieb v polyizobutyléne vypočítaný z poklesu molekulevej váhy pri teplote 75,0 °C v závislosti od odmocniny zo spontánne rozloženého benzoylperoxydu.

izomerizuje sa intramolekulovým prenosom. Reaktivita polymérneho radikálu závisí od jeho štruktúry a v súlade s platnými názormi sme pri polypropyléne získali vyššiu hodnotu aktivačnej energie deštrukcie než pri polyizobutyléne. Stabilita makroradikálu teda stúpa s počtom bezprostredne naviazaných uhlíkov na aktívnu skupinu (primárny, sekundárny, terciárny uhlík).

7. Uvažované interakcie radikálov predstavujú terminačný stupeň prebiehajúcich procesov. Pritom vo všeobecnosti môže ísť o rekombináciu alebo o disproporcionáciu. Pri polyolefínoch vzhľadom na dostatočnú rýchlosť prenosu zanikajú vzájomnou deaktiváciou predovšetkým dva polymérne radikály, ako to vyplýva aj z obr. 3. Vznikajúce benzoyloxyradikály poskytujú totiž ekvivalentné množstvo kyseliny benzoovej, čo poukazuje na skutočnosť, že primárne radikály kvantitatívne zanikajú prenosom. K rovnakému záveru vedie nepriamo aj dôkaz znázornený na obr. 5, ktorého platnosť vychádza z podmienky, že celú termináciu obstarávajú polymérne radikály, či už vznikli prenosom alebo adíciou primárneho radikálu na dvojitú väzbu polyméru. Iba v prípade značne vysokého pomeru aktivačnej energie spontánneho rozkladu a prenosu prebieha pri vyšších teplotách popri interakcii dvoch polymérnych radikálov i vzájomná deaktivácia polymérneho radikálu s primárnym, ako sme to pozorovali pri polyetyléne [17]. Táto čiastková reakcia, podobne ako aj indukovaný rozpad znižuje účinnosť peroxydu. Reakcia typu $R^{\cdot} + R^{\cdot}$, ako ju pri kinetickej analýze zosieťovania polyetylénu predpokladá A. A. Miller [26], nemá pri rozklade benzoylperoxydu v polyolefínoch opodstatnenie.

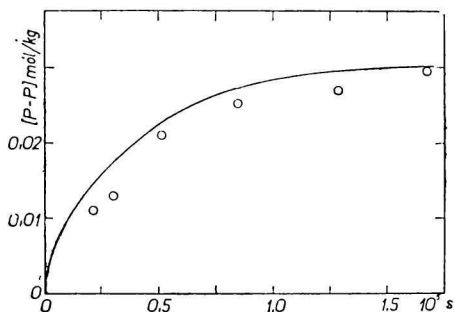
O tom, či pri končení budú radikály rekombinovať alebo disproporcionovať, rozhoduje najmä štruktúra makromolekuly. Prakticky lineárna štruktúra polyetylénu bude náklonná pre rekombináciu a molekula polyizobutylénu zasa pre prekážky bočných substituentov povedie k disproporcionácii. Prechodné postavenie štruktúry polypropylénu spôsobuje, že terminácia prebieha paralelne obidvoma deaktiváčnymi reakciami. Rekombinácia polymérnych radikálov má za následok tvorbu priečnej väzby, teda sietenie alebo rozvetvenie polyméru a disproporcionácia zasa spôsobuje vznik nenasýtenosti. V súlade s doteraz povedaným nastáva v prípade polyetylénu zosietenie [17], v prípade polyizobutylénu deštrukcia [18] a v prípade polypropylénu rozvetvovanie a deštrukcia súčasne [19].

Štruktúrne zmeny vyvolané v polymérnych reťazcoch

Z opísaného mechanizmu rozkladu benzoylperoxydu v polyolefínoch vyplýva, že tento rozklad prebieha vo všetkých troch prípadoch študovaných polymérov aj reťazovým procesom s indukovaným rozkladom druhého rádu. Odlíšuje sa iba v kinetike, na ktorú vplýva fyzikálna povaha rozkladného prostredia polyméru. Zistenému charakteru reťazového rozpadu zodpovedá reakcia benzoyloxyradikálu s benzoylperoxydom a prenos reaktivity z primárneho radikálu na polymér. Mechanizmus následných radikálových reakcií samotnej makromolekuly sa od prípadu k prípadu rôzni a závisí od štruktúry polyolefínu, ktorá aj určuje výsledné premeny polymérneho reťazca.

Polyetylén

Makroradikál polyetylénu na sekundárnom uhlíku, i keď je z hľadiska štruktúry značne reaktívny, podlieha izomerizácii len veľmi málo a výslednou premenou polyméru je jeho zosietenie [6]. Počet vytvorených priečných väzieb sa prakticky rovná vypočítanému polovičnému množstvu vzájomne deaktivovaných polymérnych radikálov (obr. 7). Účinnosť zosietenia je znižovaná indukovaným rozkladom peroxydu, ako aj interakciou



Obr. 7. Závislosť vzniku priečných väzieb v polyetyléne od času rozkladu benzoylperoxydu o koncentrácii 0,116 mól/kg pri teplote 80,1 °C. Krivka znázorňuje vypočítaný priebeh a body experimentálne určené hodnoty.

polymérneho radikálu s primárnym, takže z hľadiska použitého zdroja voľných radikálov je najvýhodnejší taký prípad, v ktorom polymér vystupuje ako inhibítor reťazového procesu rozkladu peroxydu [27].

Vysvetlenie príčin potlačenia deštrukcie polyetylénu možno najskôr nájsť v značne vysokej rýchlosti rekombinácie polymérnych radikálov vďaka priaznivým stérickým podmienkam. Pomerne veľmi krátka životnosť alkylových radikálov sa pripisuje nielen pohybu makromolekúl, ale aj migrácii voľnej väzby preskokmi vodíkov pozdĺž molekulového reťazca [28]. Tieto skutočnosti zabraňujú izomerizácii radikálu na sekundárnom uhlíku, ktorý skôr, než by sa mohol takto stabilizovať, zaniká rekombináciou, a preto výslednou premenou nie je pokles molekulovej váhy polyetylénu, ale jeho zosietenie. Takéto vysvetlenie samozrejme nevylučuje úplne možnosť štiepenia väzieb C—C v polymérnom reťazci, ktoré v skutočnosti niektorí autori aj pozorovali [29, 30]. Zistené poznatky však potvrdzujú, že sietenie značne prevláda nad deštrukciou a že toto je určujúcou premenou polyetylénu.

Tvorba priečných väzieb reťazovou interakciou radikálu s dvojitou väzbou [31] nehrá v konkrétnom prípade významnú úlohu, pretože v priebehu reakcie sa nenasýtenosť polyméru nevytvára a jej východisková koncentrácia je zasa veľmi nízka.

Polyizobutylén

Časť prenosom vzniknutých polymérnych radikálov v polyizobutyléne sa intramolekulovým prenosom izomerizuje, v dôsledku čoho nastáva trhanie väzieb C—C hlavného reťazca. Tak sa tvorí jeden fragment s dvojitou väzbou a druhý predstavuje nový polymérny radikál. Táto reakcia je zodpovedná za degradáciu polyizobutylénu a z kinetického hľadiska vyhovuje zistenému odmocninovému vzťahu medzi degradáciou polyméru a obsahom rozloženého peroxydu (obr. 6). Končenie radikálových reakcií prebieha disproporcionáciou polymérnych radikálov [18].

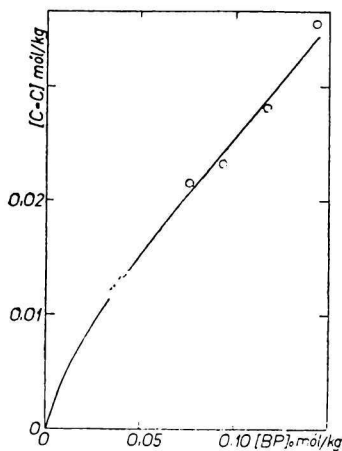
Nenasýtené väzby vznikajú podľa toho dvoma elementárnymi reakciami, a to deštrukciou a disproporcionáciou. Obr. 8 v skutočnosti potvrdzuje, že úhrnná koncentrácia vytvorených dvojitých väzieb zodpovedá súčtu polovice prenosom vzniknutých makroradikálov a deštrukciou pretrhnutých väzieb C—C. Polymérne radikály nejavia teda v prípade polyizobutylénu náklonnosť k rekombinácii ako polyetylénové makroradikály, ale pre priestorové prekážky bočných substituentov disproporcionujú.

Z hľadiska väčšej reaktivity vodíka metylénových skupín v porovnaní s vodíkom metylových substituentov treba predpokladať, že prenosom vznikajú prevažne radikály sekundárnych uhlíkov. Ako je však z pozorovaných skutočností zjavné, chová sa tento

radikál odlišne než pri polyetyléne, i keď v obidvoch prípadoch ide o sekundárny uhlík. V prípade polyizobutylénu však pomerne objemné bočné skupiny pravdepodobne pre-kážajú interakciám makroradikálov, čo spôsobuje predĺženie ich životnosti, ktorá už umožňuje stabilizáciu radikálu izomerizáciou, vedúcou k zníženiu molekulovej váhy. Pre rovnaké stérické príčiny nedochádza v polyizobutyléne ani k adícii radikálov na dvojité väzby. Prenos a disproporcionácia však môžu prebiehať aj za týchto sťažených podmienok, pretože obidve reakcie rovnako vyžadujú iba krátke nárazové priblíženie reagujúcich zložiek a nie ich trvalé spojenie ako pri adícii alebo rekombinácii radikálov.

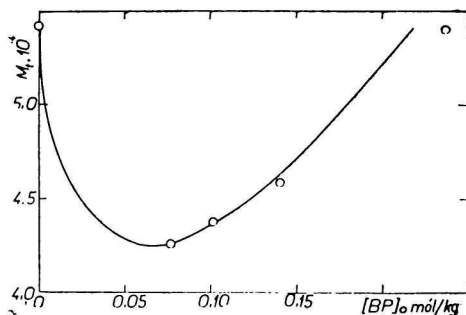
Polypropylén

Kým polyetylén a polyizobutylén predstavujú krajné prípady, pri ktorých na jednej strane ide o zosietenie a na druhej zasa o deštrukciu, zaujíma polypropylén medzi nimi prechodné postavenie, takže podlieha štrukturalizácii a deštrukcii súčasne. Vychádzajúc z polyizobutylénu určité priestorové „uvoľnenie“ v štruktúre polyméru umožňuje makroradikálom polypropylénu aj rekombinovať. No z rozboru získaných výsledkov [19] vyplýva, že podmienky pre takúto reakciu sú značne obmedzené. Na rekombinácii sa totiž musí vždy zúčastniť aspoň jeden makroradikál s aktívnou skupinou na konci



Obr. 8. Vznik dvojitých väzieb v polyizobutyléne v závislosti od koncentrácie peroxýdu pri teplote 83,5 °C.

Teoretický priebeh je vyjadrený krivkou a body znázorňujú namerané údaje.



Obr. 9. Zmeny molekulovej váhy polypropylénu pri teplote 65,1 °C s koncentráciou benzoylperoxýdu.

retazca, takže môže dochádzať iba k lineárnemu predlžovaniu makromolekuly alebo k jej rozvetvovaniu.² Uvažovaný priebeh štrukturalizácie však vyžaduje aj deštrukciu, pri ktorej takéto radikály vznikajú. V skutočnosti je táto podmienka splnená, ako na to poukazuje obr. 9. Tu počiatočné znižovanie molekulovej váhy prislúcha deštrukcii, ktorá

² Počet väzieb vytvorených rekombináciou makroradikálov prevyšuje polovicu pretrhnutých väzieb, avšak v nijakom prípade neprekročí ich úhrnnú hodnotu.

keďže prebieha väčšou rýchlosťou, spočiatku prevláda. Neskôr vzhľadom na jej odmocninový vzťah s koncentráciou peroxydu začína deštrukciu potláčať štrukturalizačná reakcia, ktorá je zasa priamo úmerná koncentrácii peroxydu, a preto pri jej vyšších hodnotách prevláda.

Na základe naznačených pozorovaní možno si utvoriť obraz o mechanizme prebiehajúcich reakcií a o štruktúrálnych príčinách, ktoré tieto premeny v polypropyléne podmieňujú. Prenosom vytvorený radikál možno právom očakávať na terciárnom uhlíku. Zásluhou jeho relatívne najvyššej stability javí menšiu náklonnosť k izomerizácii než polyizobutylénové makroradikály (vyššia aktivačná energia izomerizácie). Pre nie najvýhodnejšie priestorové podmienky však tieto polypropylénové radikály nerekombinujú priamo, a preto ani nedochádza k zosieteniu polyméru. Väčšina polymérnych radikálov sa deaktivuje disproporcionáciou. Priestorové zábrany rekombinácie nachádzajúce sa v polypropyléne súčasne však spôsobujú predĺžovanie životnosti radikálov, čo vedie k ich izomerizácii. Vďaka tejto deštruktívnej reakcii, pri ktorej vznikajú polymérne radikály s aktívnou skupinou na konci reťazca, je okrem disproporcionácie, ako sme to už uviedli, unožnená aj rekombinácia makroradikálov. Výslednou premenou polypropylénu je teda jeho rozvetvovanie. K tvorbe nerozpustnej frakcie, ako je to známe pri polyetyléne, nemôže však dôjsť, pretože vznik bočných vetiev vyžaduje rovnaký počet pretrhnutých C—C väzieb.

Rovnaké faktory podmieňujú aj priebeh adičných reakcií radikálov na nenasýtené väzby polyméru, ktoré vznikajú disproporcionáciou v dostatočnom počte. Pre adíciu primárnych benzoyloxyradikálov na dvojité väzby niet preto priestorových prekážok, takže v súlade s pozorovaním táto prebieha potom neobmedzene. Podľa vysloveného princípu nie je takisto vylúčená adícia makroradikálu s koncovou aktívnou skupinou, jej reťazový rozvoj je však obmedzený. Z toho, že štruktúra polypropylénu si na rekombináciu makroradikálov vyžaduje reťazec s aktívnym koncom, vyplýva možnosť iba jednej adície makroradikálu na dvojité väzbu. Takýto rozvetvený makroradikál musí potom zaniknúť obvyklou cestou, a to či už disproporcionáciou alebo rekombináciou.

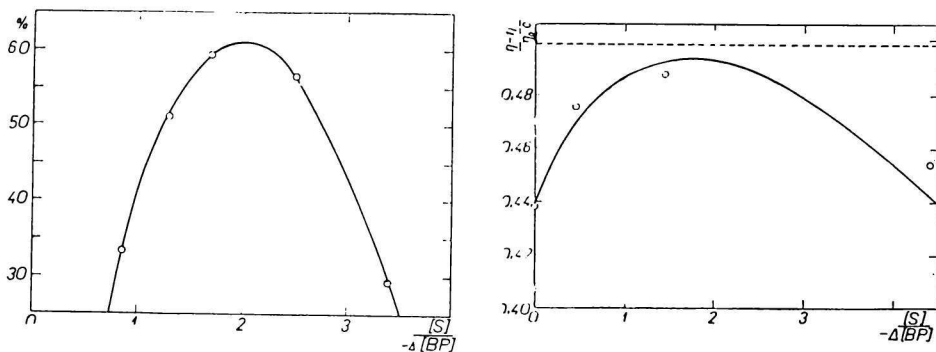
Možnosti ovládania deštruktívnych dejov

Z uskutočneného štúdia peroxydmi iniciovaných premien v polyolefínoch vidieť, že deštrukciu polyméru zapriechuje elementárny stupeň intramolekulového prenosu, spôsobený snahou usporiadať svoju štruktúru na stabilnejšiu formu. Schopnosť izomerizácie polymérneho radikálu závisí od štruktúry aktívnej skupiny voľného radikálu, ako aj od stérických predpokladov samotného reťazca pre interakcie makroradikálov. Vychádzajúc z týchto poznatkov, zamedzenie izomerizácie makroradikálu je principiálne možné pridaním takej zložky, voči ktorej by bol polymérny radikál veľmi reaktívny, pričom reakciou s ňou by sa súčasne stabilizoval. Ak takto substituovaný reťazec poskytuje možnosť interakcie s inou makromolekulou rovnakých vlastností, vzniká priečna väzba. Takáto priečna väzba totiž pozostáva z mostíka vbudovanej zložky, ktorá súčasne eliminuje priestorové zábrany, prekážajúce priamemu prepájaniu dvoch voľných uhlíkov susedných makromolekúl.

Podmienku vysokej reaktivity voči makroradikálom polyolefínov spĺňa kyslík, ako je to dobre známe zo sledovaní ich oxydácie [3], no tento samozrejme neumožňuje riešenie daného problému. Nevýhody kyslíka možno však obísť použitím zložky s analogickými chemickými vlastnosťami, ako je napríklad síra. Prakticky sa aj dokázalo, že použitím peroxydu a síry súčasne možno zosieťiť i polyizobutylén, ktorý keďže neobsahuje nenasýtené väzby, nie je vulkanizovateľný sírou a peroxydom samotným degraduje až na

viskózný olej [32]. Podobne pri kopolyméru etylénu s propylénom sa za účelom dosiahnutia vyššieho stupňa zosietenia používa na jeden mól peroxydu jeden gramatóm síry. Za týchto okolností sa znižuje stupeň napučania vulkanizátu a zlepšujú sa jeho fyzikálne vlastnosti [33].

Podľa rovnakého princípu možno prítomnosťou síry zosietiť peroxydom aj polypropylén (obr. 10). Stupeň zosietenia rastie s pomerom síry k peroxydu, avšak iba do určitej hodnoty, ktorá zodpovedá približne dvom gramatómom síry na jeden mól spontánne rozloženého benzoylperoxydu. Ďalší prídavok síry účinnosť zosietenia postupne znižuje. Z toho vyplýva, že najvyšší stabilizačný účinok sa dosahuje vtedy, keď na každý polymérny radikál sa naviaže jedna síra. Tu treba pripomenúť, že k zosieteniu dochádza až v druhom stupni po dodatočnom vyhriatí vzorky na vyššiu teplotu. Za miernejších podmienok nenastáva zosietenie polyméru, ale iba stabilizácia jeho molekulovej váhy (obr. 11). Z týchto výsledkov možno vyvodit', že pri reakcii makroradikálu so sírou sa



Obr. 10. Závislosť nerozpustného podielu polypropylénu od rôzneho pomeru koncentrácií síry k úbytku peroxydu spontánnym rozkladom po dodatočnej reakcii pri teplote 120 °C. Použitá koncentrácia benzoylperoxydu je 0,2 mól/kg. — Obr. 11. Zmena viskozitného čísla polypropylénu v závislosti od rôzneho pomeru koncentrácií síry k úbytku benzoylperoxydu spontánnym rozkladom po reakcii pri teplote 73,0 °C. Koncentrácia benzoylperoxydu v polypropyléne je 0,05 mól/kg. Prerušovaná priamka označuje viskozitné číslo pôvodného polyméru.

tento stabilizuje a prakticky nepodlieha izomerizácii. V tomto štádiu však za daných podmienok vzniká stály produkt, ktorý reakciu ukončuje bez toho, že by vznikla priečna väzba. K zosieteniu dochádza následnou reakciou tohto medziproduktu až v ďalšom stupni, a to za energetickejších podmienok. Elementárne stupne tejto reakcie, ako aj charakter vytvorenej priečnej väzby nateraz nie je známy, a preto vyžaduje ešte hlbšie štúdium.

Súhrn

V článku sú súborne spracované zákonitosti pozorované pri peroxydmi iniciovaných premenách v polyolefínoch. Vychádza sa z opisu metódy štúdia prebiehajúcich procesov a princípov kinetického rozboru použitého pri identifikácii mechanizmu týchto reakcií. Z pozorovaní vyvolaných premien v poly-

etyléne, polypropyléne a polyizobutyléne sa vyvodzuje schéma chemizmu študovanej reakcie a interpretujú sa jej elementárne stupne od rozkladu peroxydu cez prenos po reakcie spôsobujúce termináciu radikálového procesu. Samotné premeny v makromolekulových reťazcoch sa posudzujú z hľadiska štruktúry aktívnej skupiny polymérneho radikálu, ako aj zo stránky priestorových predpokladov pre jeho interakcie. Záverom sa ešte uvádzajú možnosti regulovaného ovládania deštruktívnych dejov.

ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПОЛИОЛЕФИНАХ ВОЗБУЖДЕННЫЕ ПЕРЕКИСЯИМ

РУДОЛФ РАДО

Исследовательский институт кабелей и изоляционных материалов
в Братиславе

В статье в общем виде приведены закономерности наблюдаемые при перекисями возбужденных превращениях в полиолефинах. При этом исходит из описания метода изучения протекающих процессов и принципов кинетического анализа, примененного при идентификации механизма этих реакций. Из наблюдений вызванных превращений у полиэтилена, полипропилена и полиизобутилена выводится схема механизма изучаемой реакции и интерпретируются ей элементарные степени от распада перекиси через перенос, по реакции способствующие обрыв радикалового процесса. Действительные превращения в цепях макромолекулы: обсуждаются как точки зрения активной группы полимерного радикала, так и со стороны пространственных предположений для его взаимодействий. Наконец приводятся еще возможности регулируемого управления деструктивных процессов.

Поступило в редакцию 28. 6. 1961 г.

DURCH PEROXYDE INITIIERTE UMWANDLUNGEN IN POLYOLEFINEN

RUDOLF RADO

Forschungsinstitut für Kabel und Isolierstoffe in Bratislava

Im vorliegenden Artikel werden jene Gesetzmässigkeiten zusammenfassend behandelt, welche bei den durch Peroxyde initiierten Umwandlungen in Polyolefinen beobachtet wurden. Es wird dabei von der Beschreibung der Methode des Studiums der ablaufenden Prozesse und der Prinzipien der kinetischen Analyse, die bei der Identifizierung des Mechanismus dieser Reaktionen verwendet wird, ausgegangen. Aus den Beobachtungen der hervorgerufenen Umwandlungen beim Polyäthylen, Polypropylen und Polyisobutylene wurde das Schema des Chemismus der untersuchten Reaktion abgeleitet und deren elementaren Stufen von der Zersetzung des Peroxyds über die Übertragung bis zu den Reaktionen, welche die Termination des Radikalprozesses bewirken, interpretiert. Die Umwandlungen als solche in den makromolekularen Ketten werden sowohl vom Gesichtspunkt der Struktur der aktiven Gruppe des polymeren Radikals, als auch seitens der

sterischen Voraussetzungen für dessen Interaktion beurteilt. Zum Abschluss werden noch die Möglichkeiten einer regulierten Steuerung der Destruktionsvorgänge angeführt.

In die Redaktion eingelangt den 28. 6. 1961

LITERATÚRA

1. Grassie N., *Chemistry of High Polymer Degradation Processes*, London 1956. — 2. Bovey F. A., *The Effects of Ionizing Radiation on Natural and Synthetic High Polymers*, New York 1958. — 3. Maltese P., *Materie plastiche* 24, 1081—1095 (1958). — 4. Rado R., Lazár M., *J. Polymer Sci.* 45, 145, 257—258 (1960). — 5. Tobolsky A. V., Mesrobian R. B., *Organic Peroxides*, New York 1954. — 6. Rado R., Lazár M., *Internationales Symposium über Makromoleküle*, Wiesbaden 1959, Kurzmittelungen IV C 10. — 7. Rado R., Lazár M., *Chem. zvesti* 15, 63—69 (1961). — 8. Rado R., Lazár M., *Chem. zvesti* 15, 95—101 (1961). — 9. Rado R., Lazár M., *Chem. zvesti* 15, 191—197 (1961). — 10. Rado R., Lazár M., *Chem. průmysl* 10, 496—499 (1960).
11. Flory P. J., *J. Phys. Chem.* 46, 132—140 (1942). — 12. Charlesby A., *Proc. Roy. Soc.* 215, 187—214 (1952). — 13. Fox T. G., Flory P. J., *J. Phys. Colloid. Chem.* 53, 197—212 (1949). — 14. Danuso F., Moraglio G., *Makromol. Chem.* 26, 250—252 (1958). — 15. Parrini P., Sebastiano F., Messina G., *Makromol. Chem.* 37, 27—38 (1960). — 16. Harvey G., Klee L., *J. Am. Oil Chemists' Soc.* 27, 127—129 (1950). — 17. Rado R., Lazár M., *Vysokomolekularnyje sojedeninija* 3, 310—318 (1961). — 18. Rado R., Šimúnková D., *Vysokomolekularnyje sojedeninija* 3, 1277—1283 (1961). — 19. Rado R., Šimúnková D., Malák L., *Vysokomolekularnyje sojedeninija* (v tlači). — 20. Franck J., Rabinowitsch E., *Trans. Faraday Soc.* 30, 120—131 (1934).
21. Breitenbach J. W., Frittum H., *J. Polymer. Sci.* 29, 120, 565—571 (1958). — 22. Syrkin Ja. K., *Uspechi chim.* 29, 425—469 (1960). — 23. Bagdasarjan Ch. S., *Teorija radikalnoj polimerizacii*, Moskva 1959. — 24. Cottrell T. L., *The Strengths of Chemical Bonds*, London 1954. — 25. Todd A., *J. Polymer Sci.* 42, 139, 223—247 (1960). — 26. Miller A. A., *J. Polymer Sci.* 42, 140, 441—454 (1960). — 27. Rado R., Lazár M., *Meždunarodnyj simpozium po makromolekularnoj chemii*, Moskva 1960, Doklady i avtoreferaty III, 280—288. — 28. Korickij A. T., Molin J. N., Šamšev V. N., Buben N. J., Vojevodskij V. V., *Vysokomolekularnyje sojedeninija* 11, 1182—1193 (1959). — 29. Basket A. C., Miller C. W., *Nature* 174, 364—365 (1954). — 30. Charlesby A., *Proc. Roy. Soc.* 222, 542—547 (1954).
31. Pearson R. W., *J. Polymer Sci.* 25, 109, 189—200 (1957). — 32. U. S. Rubber Comp., USP 2 710 291 (8. 10. 1952). — 33. Giulio E., Ballini G., *Vortragstagung der Deutschen Kautschuk-Gesellschaft*, Berlin 1960.

Do redakcie došlo 28. 6. 1961

Adresa autora:

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