

Premeny polystyrénu a polymetylmetakrylátu, iniciované benzoylperoxidom

R. RADO

*Výskumný ústav káblov a izolantov,
Bratislava*

Analyzuje sa povaha premennej reakcie polystyrénu a polymetylmetakrylátu, vyvolanej termickým rozpadom benzoylperoxidu. Na podklade výsledkov získaných aj pri iných polyméroch sa posudzuje všeobecnejší vplyv štruktúry nasýtených reťazcov na ich spôsobilosť k intrapolymérnym premenám.

V našich predchádzajúcich prácach [1—3] sme opísali mechanizmus reakcií, ktoré sme pozorovali pri štúdiu premien polyetylénu, polyizobutylénu a polypropylénu, budených benzoylperoxidom. Pri týchto troch prešetrovaných polyolefínoch viedli získané výsledky k trom odlišným typickým priebehom zmeny makromolekulovej štruktúry. Polyetylén podlieha pri uvedenej reakcii iba zosieťovaniu [1], polyizobutylén výlučne deštrukcii [2] a v prípade polypropylénu prebiehajú obidva procesy súčasne [3]. V snahe doplniť obraz o všeobecnejšom vplyve chemickej štruktúry na charakter intrapolymérnej premeny pri iniciácii peroxidovým zdrojom prešetrujeme v tejto práci priebeh reakcií vyvolaných termickým rozpadom benzoylperoxidu v polystyréne a polymetylmetakryláte.

Experimentálna časť a výsledky

V práci sme použili komerčné druhy polymérov, a to lisovaný blokový polymetylmetakrylát typu Akrylon a polystyrén (výrobok fy BASF označenia 3BOO3). Obidva polyméry sme čistili opakovaným rozpúšťaním a zrážaním benzénového roztoku metanolom.

Benzoylperoxid sme pred použitím zrážali metanolom z roztoku chloroformu. Po vysušení sa získal kryštalický prášok o čistote 99,8 %.

Vzorky polymérov s premenlivým obsahom benzoylperoxidu sme pripravovali z benzénového roztoku. Postupovali sme tak, že do príslušného roztoku polyméru (o koncentrácii ca 5 g/100 ml) sme pridávali presne odmerané množstvo roztoku benzoylperoxidu v benzéne o vopred určenej koncentrácii. Takto pripravené roztoky polymérov o rôznej koncentrácii benzoylperoxidu sme vylievali na podložku z hliníkovej fólie a odparením rozpúšťadla získané polymérne filmy o hrúbke ca 0,1 mm sme pri laboratórnej teplote vysušovali do konštantnej váhy. Pridané množstvo benzoylperoxidu prepočítané na takto určenú sušinu polyméru vyjadrujeme ako východiskovú koncentráciu peroxidu vo vzorke $[\text{BP}]_0$.

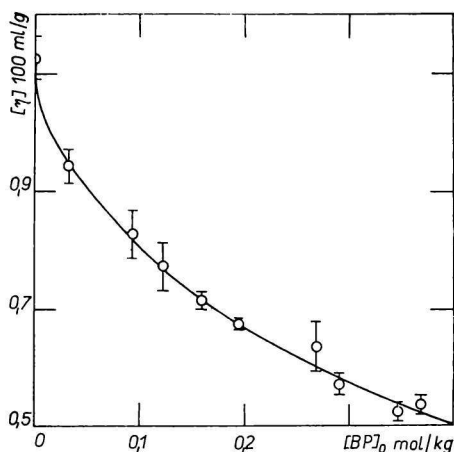
Vysušené vzorky sme zatavovali do sklenených skúmaviek pod atmosférou dusíka (žia-rovkárenského), čisteného prietokom cez rozžeravené medené stružliny, po niekoľkonásobnej evakuácii a opätovnom naplnení objemu skúmaviek dusíkom. Pri vlastnom zatavovaní boli skúmavky chránené gumovým balónovým uzáverom, predtým premývaným dusíkom. Zatavené skúmavky sme 10 hodín temperovali v termostate s nútenou cirkuláciou vzduchu pri teplote $79,8 \pm 0,1$ °C. Za týchto podmienok dochádza k vyše 50 % úbytku benzoylperoxidu [4, 5].

Zmomy v polymére, spôsobené v dôsledku rozpadu benzoylperoxidu na voľné radikály, posudzovali sme z viskozimetrických údajov makromolekulových roztokov. Pri vzorkách h obidvoch polymérov, podrobených reakcii pri meniacom sa obsahu benzoylperoxidu, sme v Ubbelohdeho viskozimetri premerali viskozity roztokov v rozmedzí koncentrácií 0,1–0,5 g polyméru na 100 ml rozpúšťadla. Viskozitu vzoriek polystyrénu sme určovali v toluénovom roztoku pri teplote 30 °C a polymetylmetakrylátu v benzéne pri 25 °C.

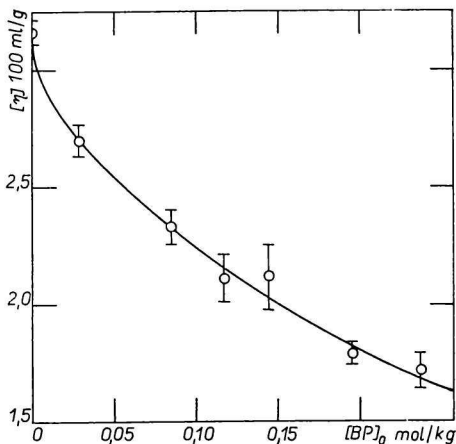
Zo špecifických viskozít η_{sp} , určených opísaným postupom pri meniacej sa koncentrácii polyméru v roztoku c , sme pomocou Schulzovho–Blaschkeho vzťahu [6]

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k[\eta]\eta_{sp}$$

vypočítali (riešením rovnice priamky metódou najmenších štvorcov) limitné viskozitné čísla $[\eta]$ a ich smerodajné odchýlky. Priebeh zmeny $[\eta]$ so stúpajúcou koncentraciou peroxidu v prípade polystyrénu znázorňuje obr. 1 a v prípade polymetylmetakrylátu obr. 2.



Obr. 1. Pokles limitného viskozitného čísla polystyrénu (zmerané v toluéne pri 30 °C) s príslušnou smerodajnou odchýlkou v závislosti od koncentrácie benzoylperoxidu $[BP]_0$ po 10 hodinovom rozpade pri teplote 79,8 °C.



Obr. 2. Priebeh limitného viskozitného čísla polymetylmetakrylátu (zmerané v benzéne pri 25 °C) a jeho príslušné smerodajné odchýlky v závislosti od koncentrácie benzoylperoxidu $[BP]_0$, rozkladaného 10 hodín pri teplote 79,8 °C.

Diskusia

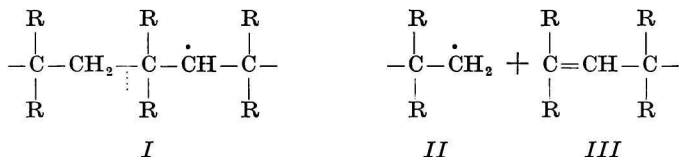
S ohľadom na samotnú povahu viskozimetrickej molekulovej váhy nemožno síce z priebehov $[\eta]$ (obr. 1 a 2) usudzovať na jej kvantitatívnu zmenu, avšak získané výsledky dovoľujú vytvoriť aspoň kvalitatívnu predstavu o zmene makromolekulovej štruktúry v priebehu sledovanej premeny obidvoch polymérov.

Pokles limitného viskozitného čísla pozorovaný pri polystyréne, ako aj pri

polymetylmetakryláte treba pripísať deštrukčnej reakcii. Prípadné protichodné rozvetvovanie má síce takisto za následok zníženie $[\eta]$, avšak toto je iba relatívny pokles s ohľadom na súčasný vzrast molekulovej váhy, takže vo vzájomnom vzťahu limitných viskozitných čísel sa každé rozvetvovanie polyméru prejavuje ich vzrastom s postupujúcim priebehom reakcie [7]. Keďže plynulý pokles $[\eta]$ s koncentráciou peroxidu takto prislúcha deštrukcii polyméru, možno z toho usúdiť, že sa deštrukcia pri premene obidvoch polymérov prejavuje rozhodujúcou mierou.

Priebeh premeny polymetylmetakrylátu zodpovedá teda charakteru premeny jeho štruktúrneho analóga — polyizobutylénu — ktorý pri tejto reakcii podlieha výlučne deštrukcii [2]. K deštrukcii obidvoch polymérov dochádza rovnako aj vplyvom ionizačného žiarenia [8, 9]. Do určitej miery však prekvapuje zistený charakter premeny polystyrénu, pri ktorom s ohľadom na štruktúrnu podobnosť s polypropylénom by sa dalo očakávať, že účinok tejto reakcie vyvolá po predbežnom poklese limitného viskozitného čísla aj jeho dodatočný vzostup, teda analogicky ako v prípade polypropylénu deštrukciu a simultánnu štrukturalizáciu [3]. Ba čo viac, obdobne ako pri polypropyléne [10] dochádza vplyvom ionizačného žiarenia aj pri polystyréne presvedčivo k štrukturalizácii [11], ktorá sa dokonca prejavuje tvorbou gélu. Obr. 1 však dokazuje, že v prípade peroxidickej iniciácie klesá limitné viskozitné číslo ešte aj pri pomerne značne vysokých koncentráciách peroxidu.

Vysvetlenie príčin pozorovaných premien sledovaných polymérov účinkom peroxidu možno hľadať v štruktúre reťazcov, ktorá vlastne určuje spôsobilosť makroradikálov k určitým interakciám. V prípade polymérov typu $(-\text{CH}_2-\text{CR}_2-)_n$ je pravdepodobnosť budenia makroradikálu najpravdepodobnejšie orientovaná na metylénovú skupinu. Takýto makroradikál podlieha deštrukcii, pri ktorej sa trhá väzba C—C v β polohe k uhlíku s nespáreným elektrónom:



Tento proces zanecháva makroradikál s aktívnym centrom na konci reťazca a neaktívny zvyšok pôvodnej makromolekuly. Určujúce sú tu stérické faktory primárneho makroradikálu, ktoré znemožňujú jednak rekombináciu makroradikálov typu *I*, jednak aj vzájomnú rekombináciu makroradikálov obidvoch typov, pričom neprekážajú iba interakcii sekundárnych makroradikálov *II* rekombináciou. V dôsledku toho sa netvoria ani priečne väzby, ani vetvenia, ale polymér sa výlučne degraduje.

Odlíšné sú okolnosti pri polymére štruktúry $(-\text{CH}_2-\text{CRH}-)_n$, pri ktorom, keďže pravdepodobnosť tvorby radikálu je na terciárnom uhlíku, preskupením radikálového centra:



vzniká makroradikál s nespáreným elektrónom na substituovanom uhlíku. Na jednej strane síce pôvodný makroradikál I' nie je natolko tienený substituentami R ako radikál I , ale na druhej strane makroradikál typu II' je zasa zo stérických príčin v určitej nevýhode voči analógu II . Tu na rozdiel od predchádzajúcej štruktúry charakter polymérnej premeny určujú stérické pomery už obidvoch typov makroradikálov, a to prostredníctvom štruktúry substituentov R. Ak R predstavuje vodík (polyetylén), ľahko prebieha rekombinácia makroradikálov aj s aktívnym centrom vnútri reťazca a polymér sa zosietuje. V prípade, že R je metylová skupina (polypropylén), k zosieteniu už síce nedochádza, ale možnosť rekombinácie dvoch rozličných makroradikálov dovoľuje bočné vetvenie polyméru. Ak však R je fenylová skupina (polystyrén), substituent na uhlíku makroradikálu typu II' už výrazne prekáža aj bočnému vetveniu. V dôsledku toho je premena polystyrénu obdobnej povahy ako pri polyméroch s disubstituovanými uhlíkmi.

Rozdielne chovanie polystyrénu vplyvom ionizačného žiarenia vyplýva pravdepodobne aj z tvorby radikálov typu $-\text{CHR}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$, ku ktorej musí dôjsť v prípade, že trhanie väzieb C—C je dôsledkom primárneho aktu excitácie. Odlíšny mechanizmus tvorby makroradikálov vplyvom ionizačného žiarenia spôsobuje, že elementárny akt deštrukcie produkuje dva makroradikály súčasne. Tým sa v porovnaní s peroxidickou iniciáciou zvyšuje pri polypropyléne, ako aj polystyréne funkčnosť rekombinujúcich zložiek, ktorá podmieňuje vznik trojrozmernej štruktúry, prejavujúcej sa tvorbou gélu [12].

ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИСТИРОЛА И ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ВОЗБУЖДЕННЫЕ ПЕРЕКИСЬЮ БЕНЗОИЛА

Р Радо

Научно-исследовательский институт кабелей и изоляционных материалов,
Братислава

Определелись изменения предельных вязкостей полистирола и полиметилметакрилата вызванные термическим распадом перекиси бензоила различной концентрации. У обоих полимеров было установлено плавное падение предельной вязкости с повышающейся

koncentraciou peroxidu, z čoho zhrnutým spôsobom vyplýva, že rozhodujúcou zmenou u oboch polymérov je ich deštrukcia. Na základe výsledkov získaných predtým a u iných polymérov, diskutuje sa všeobecnejšie vplyvy štruktúry nasýtených reťazí na ich schopnosť k vnútropolymérovým zmenám.

Preložil M. Fedoroňko

UMWANDLUNGEN DES POLYSTYROLS UND POLYMETHYLMETHACRYLATS, INITIIERT DURCH BENZOYLPEROXID

R. Rado

Forschungsinstitut für Kabel und Isolierstoffe,
Bratislava

Die durch den thermischen Zerfall des Benzoylperoxids hervorgerufene Veränderungen der Grenzviskositätszahlen des Polystyrols und Polymethylmethacrylats wurden ermittelt. Bei beiden Polymeren wurde mit steigender Konzentration des Peroxids ein stetiges Sinken der Grenzviskositätszahlen festgestellt, woraus abgeleitet werden kann, daß die bestimmende Umwandlung beider Polymerer deren Abbau ist. Auf der Grundlage der vorher auch bei anderen Polymeren erhaltenen Ergebnisse wird auf einem allgemeineren Einfluß der Struktur von gesättigten Ketten auf deren Befähigung zu innermolekularen Umwandlungen geschlossen.

Preložil K. Ullrich

LITERATÚRA

1. Rado R., Lazár M., *Vysokomolekularnyje sojedinenija* **3**, 310 (1961).
2. Rado R., Šimúnková D., *Vysokomolekularnyje sojedinenija* **3**, 1277 (1961).
3. Rado R., Šimúnková D., Malák L., *Vysokomolekularnyje sojedinenija* **4**, 304 (1962).
4. Rado R., Lazár M., *J. Polymer Sci.* **62**, S167 (1962).
5. Rado R., *Chem. zvesti* **19**, 46 (1965).
6. Ibrahim F. W., *J. Polymer Sci.* **A3**, 469 (1965).
7. Kotliar A. M., *J. Polymer Sci.* **A1**, 3175 (1963).
8. Lawton E. J., Bueche A. M., Balwit J. S., *Nature* **172**, 76 (1953).
9. Alexander P., Charlesby A., Ross M., *Proc. Roy. Soc. (London)* **A223**, 392 (1954).
10. Black R. M., Lyons B. J., *Nature* **180**, 1346 (1958).
11. Shultz A. R., Roth P. I., Rathmann G. B., *J. Polymer Sci.* **22**, 495 (1956).
12. Bovey F. A., *Dejstvije ionizirujuščich izlučenij na prirodnyje i sintetičeskije polimery*, 106. Izdatelstvo inostrannoj literatury, Moskva 1959.

Do redakcie došlo 4. 12. 1964
V revidovanej podobe 15. 5. 1965

Adresa autora:

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