

Účinnok dikumylperoxidu na polyolefíny a ich zmesi

J. BARTOŇ

*Laboratórium polymérov Slovenskej akadémie vied,
Bratislava*

Účinkom voľných radikálov na polyolefíny dochádza v prípade polyetylénu k vzniku zosieteného produktu. Účinnosť zosietenia polyetylénu dikumylperoxidom je približne jedna. Pomer degradácie a zosietovania základných jednotiek polyetylénu p/q sa približne rovná nule. Na rozdiel od polyetylénu pri ataktickom polypropyléne v rozsahu koncentrácií dikumylperoxidu do 5,1 % váh. nedochádza ku vzniku zosieteného produktu. V prípade zmesi polyetylén—ataktický polypropylén—dikumylperoxid množstvo zosieteného produktu klesá s rastúcou koncentráciou polypropylénových základných jednotiek vo východiskovej zmesi, zatiaľ čo pomer p/q za týchto podmienok stúpa.

V poslednom čase sa značná pozornosť venuje problematike rozpadu organických peroxidov v polyméroch. Táto problematika je zaujímavá nielen z hľadiska kinetiky a mechanizmu rozpadu peroxidov, ale predovšetkým z hľadiska technických aspektov (zlepšenie termomechanických vlastností polymérov ich zosietením).

V predchádzajúcich prácach [1, 2] sme sa zaoberali štúdiom rozpadu dikumylperoxidu v zmesi polyetylén—ataktický polypropylén zo stanoviska určenia celkovej a interpolymérnej účinnosti zosietenia, zloženia vzniknutého kopolyméru a pomeru rýchlostných konštánt prenosu na polypropylén a polyetylén.

V tejto práci uvádzame niektoré výsledky [3], získané pri sledovaní účinkov dikumylperoxidu na polyetylén, ataktický polypropylén a na zmes polyetylén—ataktický polypropylén. Súčasne uvádzame výsledky dosiahnuté pri rozpade benzoylperoxidu, azobisisobutyronitrilu a tetraetylolova v polyetyléne a azobisisobutyronitrilu v ataktickom polypropyléne a v polyizobutyléne.

Zo získaných experimentálnych výsledkov sme určili hodnotu účinnosti zosietenia polyetylénu dikumylperoxidom a pomer p/q definujúci podiel degradácie a sietovania v priebehu rozpadu dikumylperoxidu v polyetyléne a v zmesi polyetylén—ataktický polypropylén.

Experimentálna časť

Ataktický polypropylén, technický produkt (Slovnaft, n. p., Bratislava), sme čistili prezrážaním acetónom z éterového roztoku. Vysokotlakový polyetylén bol komerčný produkt Alkathene 20. Dikumylperoxid sme čistili prekryštalizovaním z etanolu (b. t. 39 °C), azobisisobutyronitril z éteru (b. t. 103—103,5 °C) a benzoylperoxid z chloroformu. Čistota benzoylperoxidu stanovená jodometricky [4] bola 99,6 %. Tetraetylolovo sme

čistili destiláciou za zníženého tlaku dusíka. Získaná číra kvapalina mala index lomu $n_D^{20} = 1,5195$ (tabelovaný údaj 1,5198). Chlorid uhličitý bol čistoty p. a. Toluén pre viskozimetrické merania sme predestilovali na kolóne.

Prípravu zmesí polyetylén—dikumylperoxid (resp. benzoylperoxid, azobisisobutyronitril alebo tetraetylolovo), ataktický polypropylén—dikumylperoxid (resp. azobisisobutyronitril) a zmesí polyetylén—ataktický polypropylén—dikumylperoxid sme podrobne opísali na inom mieste [1, 3].

Temperovanie zmesí v zatavených skúmavkách pod dusíkovou atmosférou [2] sme uskutočňovali v termostatovanom kúpeli nasledujúcim spôsobom: pri zmesiach s dikumylperoxidom 4 hodiny pri 145 ± 1 °C, s benzoylperoxidom 4 hodiny pri 100 ± 1 °C, s azobisisobutyronitrilom 1 hodinu pri 100 ± 1 °C a s tetraetylolovom 2 hodiny pri 195 ± 2 °C. Za týchto podmienok došlo prakticky k úplnému rozpadu uvedených iniciátorov [4—6].

Nerozpustný podiel (gél) zmesí po temperovaní sme stanovili v extrakčnom aparátiku [7] extrakciou chloridom uhličitým za varu po dobu 20 hodín. Percento gélu sme vypočítali z váhového množstva nerozpustného podielu za podmienok extrakcie chloridom uhličitým, vzťahovaného na pôvodný návažok zmesi po odpočítaní množstva dávkovaného iniciátora. Výberová smerodajná odchýlka aritmetického priemeru percenta gélu bola $\pm 0,25$ %.

Napučiavanie gélov polyetylénu sme uskutočňovali v chloride uhličitom pri teplote $75 \pm 0,1$ °C po dobu 6 hodín. Koncentráciu priečných väzieb [8, 9] sme počítali z rovnice (1):

$$1/2 M_c = -[\ln(1 - v_2) + v_2 + \mu v_2^2]/2d\bar{V}(v_2^{1/2} - v_2/2), \quad (1)$$

kde v_2 = rovnovážny objemový zlomok polyetylénu v napučenom géle,

\bar{V} = molárny objem rozpúšťadla (pre chlorid uhličitý 103,3 cm³/mol),

d = merná hmotnosť gélu polyetylénu (0,8566 g/cm³),

μ = interakčný parameter polymér—rozpúšťadlo (pre systém polyetylén—chlorid uhličitý má hodnotu 0,41, vypočítanú podľa postupu navrhnutého v práci [10]),

M_c = molekulová váha úseku makromolekuly medzi dvomi priečnymi väzbami.

Pri výpočte v_2 sme použili hodnotu mernej hmotnosti chloridu uhličitého pri 75 °C, a to 1,4889 g/cm³. Výberová smerodajná odchýlka pri stanovení v_2 bola $\pm 0,001$ (pre $v_2 = = 0,192$).

Pre výpočet účinnosti zosietenia polyetylénu sme použili hodnoty koncentrácie priečných väzieb, získaných z rovnice (1), pretože možno predpokladať, že zvýšenie koncentrácie efektívnych priečných väzieb v dôsledku zmeny koncentrácie dikumylperoxidu sa rovná zvýšeniu koncentrácie chemických priečných väzieb [11].

Limitné viskozitné číslo polymérov sme stanovovali v toluéne pri 30 °C. Merania sme robili v zriedovacom type Ubbelohdeho viskozimetra.

Pre stanovenie pomeru degradácie a sietenia základných jednotiek polyméru sme použili postup navrhnutý [12] pre polyméry ožiarené ionizačným žiarením, aplikovaný pri zosietení prírodného kaučuku dikumylperoxidom [13], vychádzajúci z rovnice (2):

$$s + s^{0,5} = p/q + 1/qP_n \quad (2)$$

kde s = váhový zlomok sólu,

P_n = číselný polymerizačný stupeň polyméru pred zosietením,

p, q = zlomky základných jednotiek polyméru (vzťahované na celkový počet základných jednotiek), ktoré degradovali, resp. sa zosietili.

Pre q platí ďalej rovnica (3):

$$q = 2m(C), \quad (3)$$

kde (C) = koncentrácia priečných väzieb v mol/g,

m = molekulová váha základnej jednotky polyméru.

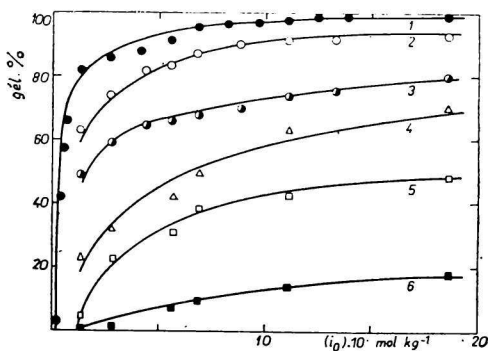
Výsledky a diskusia

Polyetylén

Účinkom dikumylperoxidu na polyetylén vzniká zosietený produkt (gél), ktorého množstvo stúpa s rastúcou koncentráciou dikumylperoxidu. Závislosť váhového percenta gélu od koncentrácie dikumylperoxidu je na obr. 1 (krivka 1). Minimálna koncentrácia dikumylperoxidu, potrebná pre vznik gélu, je $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol/kg polyetylénu.

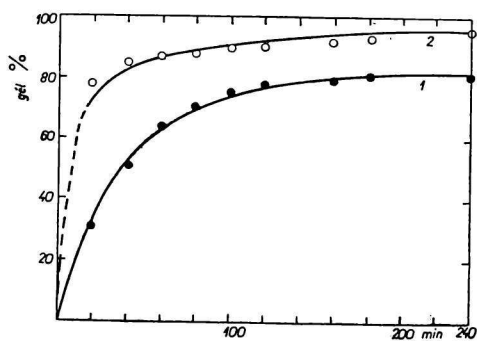
Množstvo gélu vzrastá s časom reakcie pri danej východiskovej koncentrácii dikumylperoxidu. Na obr. 2 uvádzame závislosť váhového percenta gélu polyetylénu od času reakcie pre rôzne koncentrácie dikumylperoxidu. Percento gélu sa už podstatne nemení asi po 200 minútach reakcie pri 145°C , t. j. po čase, keď sa už prakticky všetok dikumylperoxid rozložil.

Na obr. 3 uvádzame váhové percento gélu polyetylénu v závislosti od koncentrácie benzoylperoxidu. Minimálna koncentrácia benzoylperoxidu, potrebná pre vznik gélu v polyetyléne, je $8 \cdot 10^{-3}$ mol/kg polyetylénu, čo je hodnota



Obr. 1. Závislosť váhového percenta gélu od koncentrácie dikumylperoxidu (i_0) pre polyetylén a zmes polyetylén—ataktický polypropylén.

1. polyetylén; 2. 80 %; 3. 60 %; 4. 50 %; 5. 40 %; 6. 20 % polyetylénu v zmesi s ataktickým polypropylénom (teplota 145°C , reakčný čas 4 hodiny).



Obr. 2. Závislosť váhového percenta gélu od času reakcie v minútach (pri 145°C) pre polyetylén.

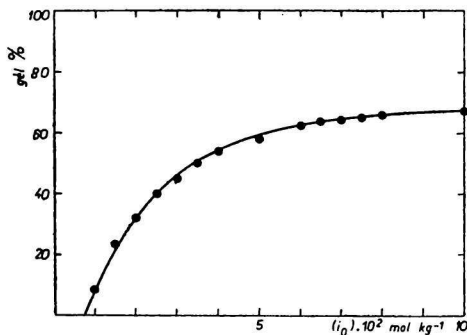
Koncentrácia dikumylperoxidu (i_0):
1. $1,39 \cdot 10^{-2}$ mol/kg; 2. $6,93 \cdot 10^{-2}$ mol/kg.

v porovnaní s hodnotou pre dikumylperoxid približne 5 krát väčšia. Tento výsledok je možným dôsledkom indukovaného rozpadu benzoylperoxidu v polyetyléne [14], pri ktorom časť zo vznikajúcich radikálov sa neefektívne stráca reakciami, ktoré nevedú k sieťovaniu.

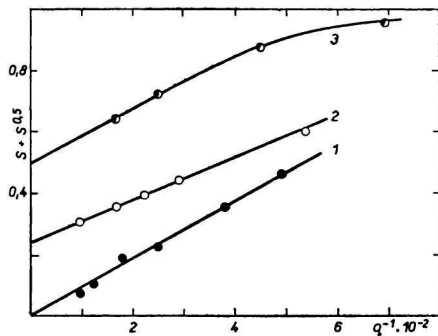
Pri použití tetraetylolova o koncentráciách $0,61 \cdot 10^{-2}$, $1,23 \cdot 10^{-2}$, $2,46 \cdot 10^{-2}$ a $4,93 \cdot 10^{-2}$ mol/kg polyetylénu a azobisisobutyronitrilu o koncentráciách $1,22 \cdot 10^{-2}$, $2,44 \cdot 10^{-2}$, $4,88 \cdot 10^{-2}$ a $9,76 \cdot 10^{-2}$ mol/kg polyetylénu na zosietenie polyetylénu sme zistili, že zosietenie vôbec nenastáva. Pri azobisisobutyronitrile sa predpokladá, že kyánizopropylvé radikály vzniknuté rozpadom reagujú takmer výlučne adične [15], adíciou na dvojité väzby prítomné v reakčnom systéme. Použitím azobisisobutyronitrilu sme si preto chceli overiť, či v priebehu jeho rozpadu v polyetyléne dochádza k retazovému zosieteniu polyetylénu (tvorba viacerých priečných väzieb postupnou adíciou radikálu na dvojité väzby polyetylénu za vzniku priečnej väzby a nového radikálu).

Z našich výsledkov môžeme predpokladať, že dvojité väzby v polyetyléne sú z hľadiska vzniku zosieteného produktu neúčinné, a to predovšetkým pre ich relatívne nízku koncentráciu [16]. Tento záver je v súlade s publikovanou hodnotou účinnosti zosietenia polyetylénu dikumylperoxidom [17].

Pre objasnenie otázky, do akej miery dochádza k degradácii polyetylénových makromolekúl v priebehu sieťovacieho procesu, sme vychádzali z rovnice (2). Platnosť rovnice (2) je daná požiadavkou, aby sieťovanie i degradácia prebiehali náhodne a aby pomer degradácie a sieťovania p/q bol konštantný v skúmanom priebehu rozpadu dikumylperoxidu. Obidve tieto požiadavky možno



Obr. 3. Závislosť váhového percenta gélu od koncentrácie benzoylperoxidu pre polyetylén (teplota 100 °C, reakčný čas 4 hod.).



Obr. 4. Závislosť $s + s^{0.5}$ (s je váhový zlomok sólu) od prevrátenej hodnoty zlomku zosietených základných jednotiek (q^{-1}) pre polyetylén (1) a zmes polyetylén—ataktický polypropylén: 2. 20 %; 3. 40 % váh. ataktického polypropylénu v zmesi s polyetylénom.

považovať za splnené v prípade polyetylénu. Ďalšou podmienkou je, aby daný polymér mal najpravdepodobnejšiu distribúciu molekulových váh. Pri polyméroch, ktoré nevyhovujú tejto podmienke, považovali autori [12] platnosť rovnice (2) za splnenú pri použití vysokých dávok ionizačného žiarenia, t. j. pri vysokých hodnotách q . Podobne aj z práce [18] vyplýva, že i v prípade polymérov o širokých distribúciách molekulových váh sa získa lineárna závislosť medzi $s + s^{0,5}$ a q^{-1} , pravda, ak hodnoty $s + s^{0,5}$ neprevýšia hodnotu asi 0,8.

Tieto závery nás oprávňovali použiť rovnicu (2) na stanovenie pomeru degradácie a sietovania polyetylénu a zmesi polyetylén—ataktický polypropylén, hoci obidva tieto polyméry nemajú najpravdepodobnejšiu distribúciu molekulových váh.

Je zaujímavé, že z jednej z posledných prác o ionizačnom ožarovaní polyolefínov o rôznych distribúciách molekulových váh vyplýva, že lineárna závislosť v širokom rozsahu dávok žiarenia (aj pri nízkych hodnotách q) sa získa použitím empirického vzťahu medzi $s + s^{0,5}$ a zlomkovou mocninou prevrátenej dávky žiarenia. Hodnota mocniny sa pohybuje medzi 0,3—0,6 [19].

Na obr. 4 je znázornená závislosť $s + s^{0,5}$ od q^{-1} pre polyetylén a zmes ataktický polypropylén—polyetylén. Táto závislosť je v nami použitých podmienkach lineárna (hodnoty sú z tab. 1 a 2 a pri výpočte q podľa rovnice (3) sme dosadili za m v prípade polyetylénu hodnotu 28, pri zmesiach polyetylén—ataktický polypropylén priemernú hodnotu vypočítanú z pomerného zastúpenia polyetylénových a polypropylénových základných jednotiek v zmesi).

Pomer p/q v prípade polyetylénu (obr. 4) sa rovná nule, t. j. pri zosietení polyetylénu dikumylperoxidom nedochádza k degradácii makromolekulových reťazcov.

Výsledky stanovenia koncentrácie priečných väzieb v polyetyléne uvádzame v tab. 1. Koncentrácia priečných väzieb lineárne vzrastá s koncentráciou

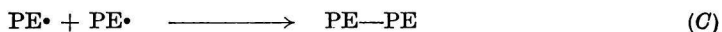
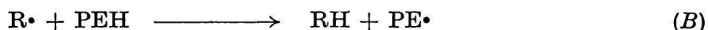
Tabuľka 1

Závislosť rovnovážneho objemového zlomku polyméru v_2 , koncentrácie priečných väzieb (C), účinnosti zosietenia E , váhového zlomku sólu s ($s + s^{0,5}$) a zlomku zosietených základných jednotiek polyetylénu q od koncentrácie rozloženého dikumylperoxidu (i_0) pre polyetylén. Podmienky temperovania: 4 hodiny pri 145 °C

$(i_0) \cdot 10^2$ mol/kg		$(C) \cdot 10^2$ mol/kg	$E = (C)/(i_0)$	$s + s^{0,5}$	$q^{-1} \cdot 10^{-2}$
3,70	0,142	3,61	0,97	0,47	4,95
5,58	0,160	4,71	0,84	0,36	3,79
7,40	0,192	7,14	0,96	0,23	2,50
9,26	0,222	10,1	1,1	0,19	1,78
12,9	0,258	14,6	1,1	0,11	1,22
18,6	0,283	18,5	0,99	0,08	0,97

dikumylperoxidu. Zistená priemerná hodnota účinnosti zosietenia (účinnosť zosietenia je definovaná ako počet mólov priečných väzieb pripadajúcich na jeden mól rozloženého dikumylperoxidu) polyetylénu dikumylperoxidom sa rovná 1, pričom nezávisí od koncentrácie dikumylperoxidu.

Pre zosietenie polyetylénu dikumylperoxidom navrhujeme reakčnú schému, ktorá dobre vystihuje získané závislosti:



Homolytickým rozpadom dikumylperoxidu I vznikajú dva primárne radikály $R\cdot$ (kumyloxyradikál alebo metylový radikál), ktoré prenosovou reakciou s polyetylénom PEH dávajú polyetylénový makroradikál $PE\cdot$ a kumylalkohol, resp. metán RH [11]. Rekombináciou polyetylénových makroradikálov vznikajú priečne väzby medzi makromolekulami polyetylénu $PE-PE$. Terminácia primárneho radikálu s makroradikálom sa neuplatňuje vo významnej miere, čo vyplýva z hodnoty účinnosti zosietenia polyetylénu dikumylperoxidom. To isté platí aj o disproporcionácii polyetylénových makroradikálov.

Pri použití podmienky stacionárnej koncentrácie radikálov v systéme dostaneme z rovníc (A) až (C) výsledný vzťah medzi koncentráciou priečných väzieb (C) a koncentráciou rozloženého dikumylperoxidu (i_0):

$$(C) = E(i_0) \quad (4)$$

kde koeficient úmernosti E je účinnosť zosietenia polyetylénu dikumylperoxidom.

Ataktický polypropylén

Účinkom dikumylperoxidu na ataktický polypropylén v rozsahu koncentrácií dikumylperoxidu do $18,6 \cdot 10^{-2}$ mol/kg polypropylénu sme nezistili vznik gélu. Je známe, že ataktický polypropylén sa účinkom dikumylperoxidu zosieti len do malej miery pri extrémne vysokých koncentráciách dikumylperoxidu [20]. Možno to vysvetľovať ako dôsledok paralelne prebiehajúcich sieťovacích a deštruktívnych reakcií ataktického polypropylénu účinkom radikálov [21]. S ohľadom na to, že v nami použitých reakčných podmienkach gél v ataktickom polypropyléne nevznikol, možno usúdiť, že pomer p/q je väčší než 2.

Tak ako pri polyetyléne aj pri polypropyléne nedochádza v pozorovateľnej miere k substitučným reakciám kyanizopropylových radikálov s vodíkmi prítomného polyméru. Pri rozpade azobisisobutyronitrilu v ataktickom polypropyléne (koncentrácia azobisisobutyronitrilu 1,6 % váh.) nedochádza prak-

ticky ku zmene v hodnote limitného viskozitného čísla ataktického polypropylénu (hodnota limitného viskozitného čísla ataktického polypropylénu, temperovaného v neprítomnosti azobisisobutyronitrilu, resp. v jeho prítomnosti, je 63 ml g^{-1} ; resp. $62,5 \text{ ml g}^{-1}$ v toluéne pri 30°C). Podobný výsledok sme získali [22] pri polyizobutyléne. Zodpovedajúce hodnoty limitných viskozitných čísel v toluéne pri 30°C boli 210 ml g^{-1} , resp. 204 ml g^{-1} .

V priebehu rozpadu dikumylperoxidu v ataktickom polypropyléne, ako sme zistili na inom mieste [3], dochádza k zvyšovaniu koncentrácie dvojitych väzieb ataktického polypropylénu. Z toho možno usudzovať na disproporcionálne a degradačné reakcie polypropylénových makroradikálov.

Zmes polyetylén—ataktický polypropylén

Účinkom dikumylperoxidu na zmes polyetylén—ataktický polypropylén vzniká gél, ktorého množstvo závisí od koncentrácie dikumylperoxidu a od koncentrácie ataktického polypropylénu v zmesi (obr. 1). Pri porovnaní množstva gélu vzniknutého zo zmesi polyetylén—ataktický polypropylén s množstvom gélu polyetylénu (pri tej istej koncentrácii dikumylperoxidu) je zrejmé, že ataktický polypropylén znižuje množstvo gélu. Tento výsledok je pochopiteľný, ak uvážime, že ataktický polypropylén v nami použitých reakčných podmienkach gél nedáva (pozri vyššie), pritom však významne odčerpáva radikály vznikajúce rozpadom dikumylperoxidu. Primárny prenos na ataktický polypropylén je asi 2,3 krát vyšší než na polyetylén [1]. Takto teda časť celkového množstva radikálov vzniknutých z dikumylperoxidu sa nemôže využiť na tvorbu polyetylénových makroradikálov.

Priamym dôsledkom tejto skutočnosti okrem zníženia množstva gélu je aj znižovanie účinnosti zosietenia zmesi polyetylén—polypropylén dikumylperoxidom s rastúcou koncentráciou ataktického polypropylénu v zmesi [1, 3]. Napríklad v prípade zmesi o koncentrácii ataktického polypropylénu 70 % váh. je účinnosť zosietenia dikumylperoxidom len 0,22.

Druhou otázkou, ktorú bolo treba v tejto súvislosti riešiť, bola otázka vzájomných terminačných reakcií polypropylénových a polyetylénových makroradikálov. Ak totiž nastáva rekombinácia polyetylénových a polypropylénových makroradikálov, dochádza k vzniku interpolyméru. Otázkami vzniku interpolyméru pri zosietení zmesi polyetylén—ataktický polypropylén dikumylperoxidom sme sa zaoberali v práci [2], v ktorej sme uviedli jednak vplyv východiskových podmienok na množstvo vzniknutého interpolyméru, jednak spôsob stanovenia interpolymérovej účinnosti zosietenia zmesi.

Skutočnosť, že časť polypropylénových makroradikálov sa prostredníctvom polyetylénových makroradikálov zúčastňuje na sieťovacích reakciách, vyplýva nepriamo aj zo zistenej hodnoty celkovej účinnosti zosietenia zmesi [1, 3]. Ak

by sa totiž polypropylénové makroradikály vôbec nezúčastnili na sieťovacích reakciách, výsledná hodnota účinnosti zosietenia by musela byť nižšia, ako sa experimentálne zistilo (napríklad pre zmes o koncentrácii 40 % váh. ataktického polypropylénu pri pomere rýchlostných konštánt prenosu na polypropylén a polyetylén rovnom 2,3 by hodnota účinnosti zosietenia mala byť 0,30 a nie 0,48). Tento rozdiel je spôsobený práve tým, že časť z celkového počtu polypropylénových makroradikálov rekombinuje s polyetylénovými makroradikálmi za vzniku interpolymérnych priečných väzieb, čo prispieva k zvýšeniu hodnoty celkovej účinnosti zosietenia zmesi.

Na obr. 4 sme znázornili (krivka 2 a 3) závislosť $s + s^{0,5}$ od q^{-1} pre dve zmesi polyetylén—ataktický polypropylén (hodnoty sú z tab. 2).

Pomer p/q s rastúcou koncentráciou ataktického polypropylénu v zmesi s polyetylénom vzrastá (pre 20 % váh. ataktického polypropylénu v zmesi je $p/q = 0,24$, pre 40 % váh. je už $p/q = 0,50$). Pri zmesi so 40 % váh. ataktického polypropylénu (krivka 3) môžeme pozorovať odchýlku od priamkového charakteru pri najnižšej hodnote q .

Odlíšne chovanie polyetylénu a ataktického polypropylénu účinkom dikumylperoxidu možno vysvetľovať rôznou štruktúrou ich makroradikálov. Zatiaľ čo pri polyetyléne je nespárený elektrón umiestený prevažne na sekundárnom uhlíku:



pri ataktickom polypropyléne je na terciárnom uhlíku:



Tabuľka 2

Závislosť koncentrácie priečných väzieb (C), váhového zlomku sólu s ($s + s^{0,5}$) a zlomku zosietených základných jednotiek polymérov v zmesi q od koncentrácie rozloženého dikumylperoxidu (i_0) pre zmes polyetylén—ataktický polypropylén. Podmienky temperovania: 4 hodiny pri 145 °C

% váh. ataktického PP v zmesi	$(i_0) \cdot 10^2$ mol/kg	$(C) \cdot 10^2$ mol/kg*	$s + s^{0,5}$	$q^{-1} \cdot 10^{-2}$
20	4,44	3,01	0,604	5,40
	6,93	5,64	0,451	2,87
	8,88	7,22	0,398	2,25
	13,3	9,70	0,360	1,67
	18,6	16,7	0,311	0,97
40	4,44	2,14	0,958	6,95
	6,93	3,31	0,876	4,50
	13,3	5,86	0,734	2,54
	18,6	9,14	0,647	1,63

* Hodnoty z práce [1].

Odtrhnutie atómu vodíka kumyloxyradikálom prebehne ľahšie pri terciárnom uhlíku než pri sekundárnom uhlíku [10, 23]. Dokladom tohto tvrdenia je aj nami zistený vyšší prenos na polypropylén než na polyetylén [1]. Rekombinácia uhľovodíkových makroradikálov najľahšie nastane vtedy, ak nespárený elektrón makroradikálu je umiestený na primárnom, resp. sekundárnom uhlíku [24]. Naopak degradácia makromolekulového reťazca najľahšie prebehne pri makroradikáloch s nespáreným elektrónom na terciárnom uhlíku [20].

Markantne sa vplyv zníženého počtu terciárnych uhlíkov vzhľadom na sekundárne uhlíky prejaví účinkom dikumylperoxidu na polyvinylalkylétery. S rastom dĺžky reťazca alkylu polyvinylalkyléteri sa zvyšuje účinnosť zosietenia polyvinylalkyléteri a pomer p/q klesá [24].

ДЕЙСТВИЕ ДИКУМИЛПЕРЕКИСИ НА ПОЛИОЛЕФИНЫ И ИХ СМЕСИ

Я. Бартонь

Лаборатория полимеров Словацкой академии наук,
Братислава

В работе разбирается влияние дикумилперекисных и некоторых других инициаторов радикальной полимеризации на сшивание полиолефинов и их смесей.

При действии дикумилперекиси на полиэтилен последний сшивается, причем количество сшитого продукта зависит от концентрации разложенной дикумилперекиси. Концентрация поперечных связей в сшитом полиэтилене растет линейно с концентрацией разложенной дикумилперекиси. Эффективность сшивания полиэтилена дикумилперекисью (число поперечных связей, соответствующих одному молю разложенной дикумилперекиси) равняется единице и не зависит от концентрации дикумилперекиси. Отношение деградации и сшивания p/q при разложении дикумилперекиси в полиэтилене равняется, приблизительно, нулю.

Бензоилперекись сшивает полиэтилен в гораздо меньшей степени, чем дикумилперекись. По сравнению с дикумилперекисью минимальная концентрация разложенной бензоилперекиси, необходимая для образования геля, приблизительно, в пять раз больше.

Атактический полипропилен не образует гель при действии дикумилперекиси в интервале концентраций до 5,1 % *вес.* дикумилперекиси.

При действии азобисизобутиронитрилом и тетраэтилсвинцом практически не происходит сшивания и процесса деградации в полиэтилене и в атактическом полипропилене.

Смесь полиэтилена и атактического полипропилена при воздействии дикумилперекисью сшивается, причем количество геля зависит как от использованной концентрации дикумилперекиси, так и от концентрации атактического полипропилена в смеси. При повышении концентрации атактического полипропилена в смеси при неизменной концентрации разложенной дикумилперекиси уменьшается количество геля и отношение p/q увеличивается.

Preložila T. Dillingeroová

EINWIRKUNG DES DIKUMYLPEROXIDS AUF POLYOLEFINE UND DEREN GEMISCHE

J. Bartoň

Laboratorium für Polymere der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
Bratislava

In der vorliegenden Arbeit wird die Einwirkung des Dikumylperoxids und einiger anderer Initiatoren der Radikalpolymerisation auf die Vernetzung von Polyolefinen und deren Gemischen untersucht.

Durch die Einwirkung des Dikumylperoxids vernetzt sich das Polyäthylen, wobei der Anteil des vernetzten Produktes von der Konzentration des zersetzten Dikumylperoxids abhängig ist. Die Konzentration der Querverbindungen im vernetzten Polyäthylen wächst linear mit der Konzentration des zersetzten Dikumylperoxids an. Die Vernetzungswirksamkeit des Dikumylperoxids bei Polyäthylen (Anzahl der Querverbindungen entsprechend einem Mol des zersetzten Dikumylperoxids) ist gleich eins, unabhängig von der Konzentration des Dikumylperoxids. Das Verhältnis des Abbaus zur Vernetzung p/q beim Zerfall von Dikumylperoxid im Polyäthylen ist annähernd gleich null.

Polyäthylen wird durch Benzoylperoxid in wesentlich geringerem Maße vernetzt als durch Dikumylperoxid. Im Vergleich zu Dikumylperoxid ist die minimale, für die Gelbildung nötige, Konzentration von Benzoylperoxid etwa fünffach höher.

Das ataktische Polypropylen liefert durch Einwirkung von Dikumylperoxid im Konzentrationsbereich bis 5,1 Gew. % des Dikumylperoxids kein Gel.

Durch Einwirkung von Azo-bis-isobutyronitril und Bleitetraäthyl erfolgt im Polyäthylen und im ataktischen Polypropylen praktisch keine Vernetzungs- bzw. Abbaureaktion.

Ein Gemisch Polyäthylen—ataktisches Polypropylen wird durch Einwirkung des Dikumylperoxids vernetzt; der Gelanteil ist einerseits von der Konzentration des Dikumylperoxids, und andererseits von der Konzentration des ataktischen Polypropylens abhängig. Mit zunehmender Konzentration des ataktischen Polypropylens im Gemisch, verringert sich — infolge der konstanten Konzentration des zersetzten Dikumylperoxids — der Gelanteil, und das Verhältnis p/q wächst an.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Bartoň J., Lazár M., *Diskusný príspevok (Preprint P 40) na Sympóziu o makromolekulovej chémii IUPAC*, Praha 1965.
2. Lazár M., Bartoň J., *Chem. zvesti* **20**, 28 (1966).
3. Bartoň J., *Kandidátska dizertačná práca*. Laboratórium polymérov SAV, Bratislava 1965.
4. Doehnert D. F., Mageli O. L., *Mod. Plastics* **36**, 142 (1959).
5. Cramer P. L., *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 1234 (1934).
6. Overberger C. G., O'Shaughnessy M. T., Shalit H., *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 2661 (1949).
7. Kuhlmann A. G., Gerschson A. I., *Z. anal. Chem.* **106**, 145 (1936).
8. Flory P. J., Rehner J., *J. Chem. Phys.* **11**, 521 (1943).
9. Flory P. J., *J. Chem. Phys.* **18**, 108 (1950).
10. Hummel K., *Kautschuk, Gummi, Kunststoffe* **16**, 553 (1963).

11. Loan L. D., *J. Polymer Sci. A* **2**, 3053 (1964).
12. Charlesby A., Pinner S. H., *Proc. Roy. Soc. A* **249**, 367 (1959).
13. Bristow G. M., *J. Appl. Polymer Sci.* **7**, 1023 (1963).
14. Rado R., Lazár M., *Vysokomolekulárnyje sojedinenija* **3**, 310 (1961).
15. Smets G., Hart R., *Advances in Polymer Science* **2**, 173 (1960).
16. Loan L. D., *J. Polymer Sci. A* **2**, 2127 (1964).
17. Endries G. F. v článku Miller A. A., *J. Polymer Sci.* **42**, 441 (1960).
18. Graessley W. W., *J. Phys. Chem.* **68**, 2258 (1964).
19. Lyons B. J., *J. Polymer Sci. A* **3**, 777 (1965).
20. Robinson A. E., Marra J. V., Amberg L. O., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.* **1** 78 (1962).
21. Rado R., Šimůnková D., Malák L., *Vysokomolekulárnyje sojedinenija* **4**, 304 (1962).
22. Bartoň J., Neuvěřené výsledky.
23. Williams A. L., Oberright E. A., Brooks J. W., *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 1190 (1956).
24. Lal J., McGrath J. E., *Diskusný příspěvek (Preprint P 616) na Sympóziu o makromolekulovej chémii IUPAC*, Praha 1965.

Do redakcie došlo 24. 8. 1965

Adresa autora:

Inž. Jaroslav Bartoň, CSc., Laboratorium polymérov SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.