

Zerfall des Dicumylperoxids und des α,α' -Bis(*tert.*butylperoxy)-*p*-diisopropylbenzols in Polyäthylen

D. ŠIMÚNKOVÁ

*Forschungsinstitut für Kabel und Isolierstoffe,
Bratislava 1*

Eingegangen am 17. April 1969

Es wird ein Verfahren zur Untersuchung des Zerfalls des Dicumylperoxids und des α,α' -Bis(*tert.*butylperoxy)-*p*-diisopropylbenzols in Polyäthylen gemäß dem Verlauf der Löslichkeitsänderung des Polymers bei dessen Vernetzung angeführt. Die festgestellte Aktivierungsenergie des Zerfalls des Dicumylperoxids (34 kcal mol⁻¹) liegt im Bereich jener Werte, die bei dessen Zerfall im Medium niedermolekularer Kohlenwasserstoffe und Polyisoprenkautschuke (32–36 kcal mol⁻¹) festgestellt wurden. Im Falle des α,α' -Bis(*tert.*butylperoxy)-*p*-diisopropylbenzols stimmt der Wert der in dieser Weise ermittelten Aktivierungsenergie (37 kcal mol⁻¹) praktisch völlig mit jener Angabe überein, die mittels der analytischen Methode sowohl in Polyäthylen als auch in *n*-Octan erhalten wurde.

The decomposition of cumyl hydroperoxide and α,α' -bis(*t*-butylperoxy)-*p*-diisopropylbenzene in polyethylene was examined basing upon the change in solubility of the polymer during its cross-linking process. The activation energy of cumyl hydroperoxide decomposition was found to be 34 kcal mol⁻¹ which is in the range of values ascertained during its decomposition in low-molecular hydrocarbons and polyisoprene rubbers (32–36 kcal mole⁻¹). In the case of α,α' -bis(*t*-butylperoxy)-*p*-diisopropylbenzene the activation energy value established in this way (37 kcal mole⁻¹) is virtually in full accordance with that obtained by analytical method in polyethylene and *n*-octane, as well.

Dicumylperoxid und desgleichen α,α' -Bis(*tert.*butylperoxy)-*p*-diisopropylbenzol (14P) stellen geeignete Initiatoren des Vernetzens von Polyäthylen dar, u. zw. einerseits auf Grund einer hohen Vernetzungswirksamkeit, andererseits bedingt durch deren verhältnismäßig hohe Zersetzungstemperatur (zum Zerfall kommt es praktisch erst oberhalb 100°C), die eine unerläßliche Voraussetzung für die Verarbeitung von vernetzbarem Polyäthylen ist.

Die Vernetzung von Polyäthylen durch Peroxide, insbesondere durch Dicumylperoxid, ist eine bereits wohlbekanntete Reaktion, es wurde jedoch bisher die Kinetik dessen Zerfalls in der Mehrheit im niedermolekularen Kohlenwasserstoffmilieu durchgeprüft. Dies geht gewiß aus den experimentellen Schwierigkeiten bei der quantitativen Isolierung des Peroxids, resp. dessen Zerfallsprodukte aus dem polymeren Milieu hervor, die im Falle eines vernetzten Polymers noch markanter zum Ausdruck gelangen.

In dem Bestreben, diese Lücke auszufüllen und die angedeuteten Schwierigkeiten zu umgehen, haben wir die Kinetik des Zerfalls des Dicumylperoxids im Polyäthylen indirekt bestimmt, u. zw. durch die Untersuchung der Kinetik der Vernetzung des Polymers mit Hilfe der Veränderung dessen Löslichkeit. In analoger Weise haben wir auch den Zerfall des bifunktionellen Peroxids 14P im Polyäthylen untersucht, bei welchem wir die Möglichkeit wahrgenommen haben, die solcherweise erhaltenen Angaben mit jenen durch eine andere Methode ermittelten Werten zu vergleichen.

Experimenteller Teil und Ergebnisse

In der vorliegenden Arbeit haben wir natives Hochdruckpolyäthylen *Bralen KB 2-11* (Slovnaft, Bratislava) mit einem spez. Gew. $0,921 \text{ g cm}^{-3}$ und einem Schmelzindex $2,1 \text{ g/10 Minute}$ benutzt. Die verwendeten Peroxide, Dicumylperoxid (*Perkadox SB*) und 14P (*Perkadox 14*) sind Produkte der Fa. Noury et Van der Lande, Deventer (Holland). Diese Peroxide haben wir durch eine dreifache Rekrystallisation aus einer Äthanol-lösung durch Ausfrieren gereinigt, wodurch wir ein ca. 100% reines Dicumylperoxid und das 14P in 95%iger Reinheit erhalten haben (ermittelt nach dem Gehalt an aktivem Sauerstoff [1, 2]).

In das Polymer haben wir die Peroxide in der Knetmaschine Brabender-Plastograph während 5 Minuten bei einer Temperatur von 117°C eingemischt. Die Proben des Polyäthylens mit dem beigemischtem Peroxid haben wir in Probiergläser eingelegt, die wir nach Sicherstellung einer inertten Atmosphäre durch ein fünfmalig wiederholtes Verfahren des Evakuierens und des erneuten Füllens mit Stickstoff, der über glühenden Kupferspänen gereinigt wurde, zugeschmolzen und in einem Silikonbad mit Hilfe eines Ultrathermostaten temperiert haben.

Tabelle 1

Löslicher Anteil des mittels Dicumylperoxids für eine Dauer von 1680 Minuten bei einer Temperatur von $129,5^\circ\text{C}$ vernetzten Polyäthylens

[KP] [mol kg ⁻¹]	s	[KP] [mol kg ⁻¹]	s
0,0221	0,390	0,0761	0,117
0,0330	0,290	0,0867	0,112
0,0439	0,224	0,0902	0,118
0,0547	0,194	0,1077	0,094
0,0654	0,148	0,1285	0,067
0,0725	0,133	0,1423	0,062

[KP] bezeichnet die Konzentration des Dicumylperoxids, s bedeutet den löslichen Anteil.

Nach Beendigung der Reaktion haben wir die Löslichkeit des Polyäthylens durch eine 48stündige Extraktion von ca. 0,3 g der Proben in einem Kolben mit siedendem Kohlen-

stofftetrachlorid unterm Rückflußkühler bestimmt, wobei wir das Lösungsmittel zweimal ausgewechselt haben. Bei der Berechnung des löslichen Anteils aus dem Gewichtsverlust von drei Parallelmessungen haben wir die Ergebnisse unter Berücksichtigung des Peroxidgehalts in den Proben korrigiert.

Die Werte des löslichen Anteils des mittels Dicumylperoxid vernetzten Polyäthylens, sowie die Werte mittels 14P, führen wir in den Tabellen 1 und 2 an.

Tabelle 2

Verlauf der Änderung des löslichen Anteils des Polyäthylens
nach dem Zerfall des Dicumylperoxids und des 14P

Dicumylperoxid			14P		
T [°C]	t [min]	s	T [°C]	t [min]	s
125,6	200	0,280	125	250	0,283
	310	0,217		300	0,251
	390	0,170		350	0,205
	480	0,140		400	0,184
129,5	190	0,266	130	150	0,274
	240	0,248		200	0,209
	390	0,154		250	0,166
	490	0,134		300	0,131
	570	0,123		360	0,126
135	140	0,181	135	440	0,111
	190	0,140		100	0,252
	240	0,121		150	0,162
				200	0,126
140			250	0,100	
	80	0,180	140	70	0,265
	100	0,153		100	0,136
200	0,120	150		0,100	
147,2	40	0,201	150	30	0,146
	50	0,169		40	0,135
	60	0,140		50	0,105
	90	0,116		60	0,082

Anfangskonzentration des Dicumylperoxids $0,1077 \text{ mol kg}^{-1}$.

Anfangskonzentration des 14P $0,0843 \text{ mol kg}^{-1}$.

Diskussion

Nachdem der Zerfall des Dicumylperoxids und des 14P im Polyäthylen eine monomolekulare Reaktion ist [1, 3], gehört zur Abhängigkeit der Konzentration des Peroxids nach dem Zerfall während der Zeit t ($[i]_t$) vom Ausgangswert ($[i]_0$) die bekannte Beziehung zu:

$$\log \frac{[\dot{i}]_t}{[\dot{i}]_0} = - \frac{k t}{2,303}, \quad (1)$$

wo k die Geschwindigkeitskonstante des monomolekularen Zerfalls bezeichnet.

Aus der Einheitsmolwirksamkeit der Vernetzung des Polyäthylens mittels Dicumylperoxids [4] geht hervor, daß die Anzahl der gebildeten Querbindungen im Polymer ($\Delta[n]$) mit der Molmenge des zersetzten Peroxids übereinstimmt:

$$\Delta[n] = [\dot{i}]_0 - [\dot{i}]_t. \quad (2)$$

Die Menge der gebildeten Querbindungen charakterisiert jedoch den Löslichkeitsgrad des Polymers, wobei die quantitative Erfassung deren Beziehung aus dem Verlauf der Änderung des löslichen Anteils bei bekannten Werten der Konzentration des zersetzten Peroxids hervorgeht. Aus den Ergebnissen der Löslichkeit des mittels Dicumylperoxids vernetzten Polyäthylens unter den Bedingungen des praktisch völligen Zerfalls (Tabelle 1) haben wir in dieser Weise die empirische Abhängigkeit $\Delta[n]$ (welche mit der Ausgangskonzentration des Peroxids in Übereinstimmung stehen) von dem Wert des löslichen Anteils durch Transformieren in die lineare Gestalt (Abb. 1) gemäß folgender Beziehung zum Ausdruck gebracht

$$\Delta[n] = - \frac{\log s + a}{b}. \quad (3)$$

Die Konstanten in Gleichung (3) weisen folgende Werte auf: $a = 0,522 \text{ kg mol}^{-1}$, $b = 4,88 \text{ kg mol}^{-1}$ im Bereich der Werte des löslichen Anteils 0,06–0,14; für das Löslichkeitsintervall 0,14–0,40 beträgt $a = 0,216 \text{ kg mol}^{-1}$, $b = 9,39 \text{ kg mol}^{-1}$.

Die Ausgangsabhängigkeit (1) kann man dann mittels der Beziehungen (2) und (3) in die folgende Form anordnen

$$- \log \frac{[\dot{i}]_0 + \frac{\log s + a}{b}}{[\dot{i}]_0} = \frac{k t}{2,303}, \quad (4)$$

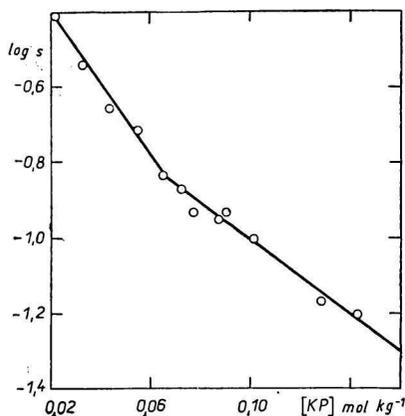


Abb. 1. Abhängigkeit des löslichen Anteils des Polyäthylens, ausgedrückt durch die Werte $\log s$, von der Konzentration des Dicumylperoxids nach einer 1680minütigen Reaktion bei einer Temperatur von 129,5°C.

wodurch wir die Darstellung der Kinetik des Zerfalls des Peroxids mit Hilfe dessen Ausgangskonzentration im Polymer und der Werte des löslichen Anteils des Polymers im Verlaufe der Reaktion erhalten.

Nachdem die Vernetzungswirksamkeit des 14P im Polyäthylen gleichermaßen eine Einheitswirksamkeit darstellt [1], ist eine analoge kinetische Analyse auch für dieses Peroxid geeignet, u. zw. nach einer einfachen Korrektur der Beziehung (4) im Hinblick auf die zweifache Anzahl der Querbindungen, die der molaren Menge des zersetzten Peroxids zugehörig ist, weil dieses im Molekül zwei peroxidische Gruppen enthält.

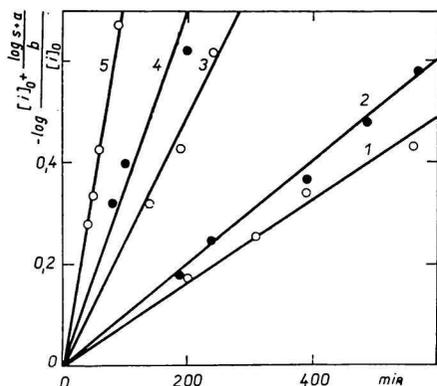


Abb. 2. Abhängigkeit des löslichen Anteils des Polyäthylens, ausgedrückt gemäß der Gleichung (4), von der Zerfallszeit des Dicumylperoxids mit einer Ausgangskonzentration von $0,1077 \text{ mol kg}^{-1}$ bei einer Temperatur von $125,6^\circ\text{C}$ (1); $129,5^\circ\text{C}$ (2); 135°C (3); 140°C (4); 147°C (5).

Die lineare Abhängigkeit des Verlaufes des löslichen Anteils des Polyäthylens von der Reaktionszeit, ausgewertet gemäß der Gleichung (4) aus den in Tabelle 2 angeführten experimentellen Werten, wird für den Fall des Dicumylperoxids in Abb. 2 und für den Fall des 14P in Abb. 3 veranschaulicht. Durch die statistische Auswertung der Elemente der erhaltenen Regressionsgeraden haben wir bestimmt, daß die Werte deren Abschnitte auf der Ordinatenachse Nullwerte sind, mit einer maximalen Abweichung von $\pm 0,02$, was auf die Richtigkeit der benutzten Beziehung hinweist. Aus den Werten der Richtungen dieser Geraden haben wir die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten errechnet. Zur Abhängigkeit der Geschwindigkeits-

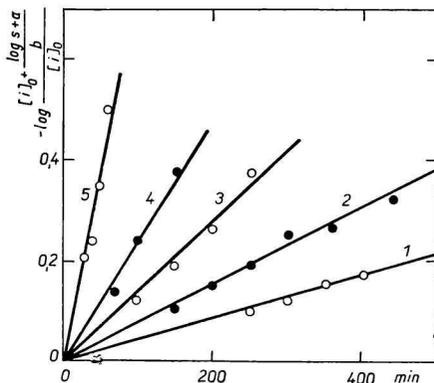


Abb. 3. Graphische Lösung der Gleichung (4), welche die Abhängigkeit des löslichen Anteils des Polyäthylens von der Zerfallszeit des 14P in einer Anfangskonzentration von $0,0843 \text{ mol kg}^{-1}$ zum Ausdruck bringt, u. zw. bei den Temperaturen 125°C (1); 130°C (2); 135°C (3); 140°C (4); 150°C (5).

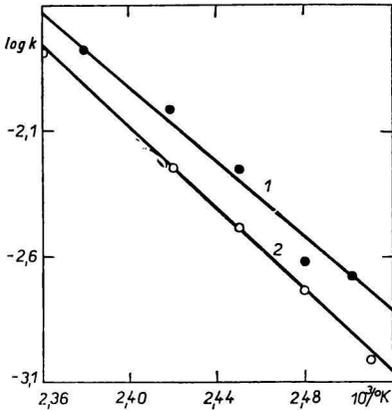


Abb. 4. Logarithmische Werte der Geschwindigkeitskonstanten des Zerfalls des Dicumylperoxids (1) und des 14P (2) in Polyäthylen in Abhängigkeit vom reziproken Wert der absoluten Temperatur.

konstanten des Zerfalls des Dicumylperoxids von der Temperatur im Sinne der Arrheniusschen Gleichung (Abb. 4) gehört dann folgende Beziehung zu

$$k = 1.2 \cdot 10^{16} \exp \frac{-34 \pm 2 \text{ kcal}}{RT} \text{ min}^{-1} \quad (5)$$

und im Falle des 14P (Abb. 4) die Beziehung

$$k = 1.6 \cdot 10^{17} \exp \frac{-37 \pm 0.5 \text{ kcal}}{RT} \text{ min}^{-1}. \quad (6)$$

Die festgestellten Konstanten der Arrheniusschen Gleichung für Dicumylperoxid befinden sich im Bereich der bei dessen Zerfall im Medium niedermolekularer Kohlenwasserstoffe und Polyisoprenkautschuke ($32-36 \text{ kcal mol}^{-1}$) [5] ermittelten Werte, und im Falle des 14P stimmen diese mit den Angaben dessen Zerfalls in *n*-Octan sowie in Polyäthylen, die durch eine analytische Methode [1] erhalten wurden, völlig überein.

Literatur

1. Šimůnková D., Rado R., Mlejnek O., *J. Appl. Polym. Sci.*, im Druck.
2. Mair R. D., Graupner A. J., *Anal. Chem.* **36**, 194 (1964).
3. Dannenberg E. M., Jordan M. E., Cole H. M., *J. Polym. Sci.* **31**, 127 (1958).
4. Bartoň J., *Chem. Zvesti* **20**, 169 (1966).
5. Van der Hoff B. M. E., IEC, *Prod. Res. Develop.* **2**, 273 (1963).

Übersetzt von K. Ullrich