

PRIEBEH ÚČINNOSTI OČKOVANIA ORGANICKÝCH POLYMÉROV PRI PRENOSOVÝCH REAKCIÁCH

MILAN LAZÁR

Ústav dreva, celulózy a chemických vlákien Slovenskej akadémie vied
v Bratislave

Medzi nové smery syntézy polymérov so žiadanými vlastnosťami patrí očkovanie polymérov. Princíp radikálového očkovania spočíva vo vytvorení makroradikálov základného polyméru, na ktorý potom napolymerizujú bočné vetvy iného monoméru. Pri voľbe spôsobu očkovania vychádzame z možností a výhodnosti vzniku makroradikálov a ich predpokladov pre reakciu s očkovaným monomérom.

Jedna z najjednoduchších metód očkovania je očkovanie prenosovými reakciami, keď sa polymerizuje monomér *A* v prítomnosti polyméru *B*. K vytvoreniu polymérneho radikálu *B* dochádza v dôsledku reakcie makroradikálu *A* s prítomným polymérom *B*. Na takto vzniknutý radikál potom sa adujú monomérmolekuly *A* a vzniká očkovaný polymér. Z naznačených úvah však vyplýva, že okrem očkovaného polyméru bude súčasne vznikať aj nežiadúci homopolymér *A*. Z praktického hľadiska prípravy očkovaných polymérov bude preto veľmi významný pomer medzi množstvom naočkovaného polyméru a množstvom súčasne vzniknutého homopolyméru.

Problémom účinnosti očkovania sa zaoberali viacerí autori [1—3]. V prvých dvoch prácach sa pri odvodení rovníc účinnosti očkovania neuvažuje druh terminačných reakcií v refazovom procese, avšak ako to neskôr znázorníme, na účinnosť má vplyv aj pomer disproporcionácie k rekombinácii pri končení. Ďalšia rovnica účinnosti očkovania sa odvodila [3] najmä pre očkovanie polymérov s relatívne nízkou koncentráciou veľmi reaktívnych skupín. Odvodený vzťah umožňuje vypočítať účinnosť očkovania podľa meniacej sa konverzie, nedá sa však použiť pre prípad, že pri polymerizácii dochádza k prenosu na monomér alebo že sa prenosových reakcií na polymér zúčastňujú aj iniciátorové radikály.

Cieľom predloženej práce je odvodiť vzťah pre účinnosť očkovania prenosovými reakciami, a to jednak z makroradikálu polymerizujúceho monoméru, jednak z iniciátorových radikálov na prítomný polymér s prihliadnutím na prenos na monomér.

Kinetická analýza procesu očkovania

Pre odvodenie účinnosti očkovacieho procesu, ako aj pre názornosť princípu očkovania uvedieme predpokladanú reakčnú schému:

$I \xrightarrow{k_1} 2i$	rozklad iniciátora
$i + M \xrightarrow{k_{2a}} P\cdot$	adícia primárneho radikálu na monomér
$P\cdot + M \xrightarrow{k_2} P\cdot$	rast homopolymérneho makroradikálu
$Po\cdot + M \xrightarrow{k_2} Po\cdot$	rast očkovanej vetvy
$P\cdot(Po\cdot) + Po \xrightarrow{k_4} Po\cdot + P(Po)$	prenos na cudzí polymér z rastúceho polymérneho radikálu (z naočkovanej vetvy)
$i + Po \xrightarrow{k_{4i}} Po\cdot + iH$	prenos na cudzí polymér z iniciátorového radikálu
$P\cdot(Po\cdot) + M \xrightarrow{k_{4M}} P(Po) + P\cdot$	prenos na monomér
$Po\cdot + Po\cdot \xrightarrow{k_{3r}} Po-Po$	zosietenie očkovaného polyméru
$Po\cdot + Po\cdot \xrightarrow{k_{3d}} Po + Po$	vznik očkovaného polyméru
$Po\cdot + P\cdot \xrightarrow{k_{3r}} Po-P$	vznik očkovaného polyméru a homopolyméru
$Po\cdot + P\cdot \xrightarrow{k_{3d}} Po + P$	vznik očkovaného polyméru a homopolyméru
$P\cdot + P\cdot \xrightarrow{k_3} P$	vznik homopolyméru

Ak vychádzame z predpokladu stacionárneho stavu, platí:

$$\frac{dPo\cdot}{dt} = k_4 P\cdot Po + k_{4i} i Po - k_{4M} Po\cdot M - k_3 Po\cdot P\cdot - k_3 Po\cdot^2 = 0 \quad (1)$$

$$\frac{di}{dt} = 2k_1 f I - k_{4i} i Po - k_{2a} i M = 0 \quad (2)$$

Z rovnice (1) a (2) a z rovnice rýchlosti spotreby monoméru

$$-\frac{dM}{dt} = k_2 [Po\cdot + P\cdot] M = v_p \quad (3)$$

môžeme si vyjadriť koncentráciu jednotlivých radikálov pomocou koncentrácie reagujúcich zložiek a rýchlostných konštánt naznačených reakcií.

Účinnosť očkovania $\acute{u}$ ako pomer chemicky naviazaných polymérnych vetiev k celkovému novoutvorenému polyméru možno podľa naznačenej reakčnej schémy písať takto:

$$\acute{u} = \frac{k_4 Po\cdot Po + k_{4M} Po\cdot M + k_3 Po\cdot^2 + 2rk_3 Po\cdot P\cdot + dk_3 Po\cdot P\cdot}{k_4 (Po\cdot + P\cdot) Po + k_{4M} (Po\cdot + P\cdot) M + k_3 (Po\cdot + P\cdot)^2}, \quad (4)$$

kde

$$k_3 = k_{3d} + k_{3r}; \quad r = \frac{k_{3r}}{k_3} \quad \text{a} \quad d = \frac{k_{3d}}{k_3}$$

Rovnica (4) po dosadení koncentrácií jednotlivých radikálov a po úprave prechádza na tvar

$$\acute{u} = 1 - \frac{K}{1 + \alpha} (1 + d\alpha + r\alpha K), \quad (5)$$

kde pomocný symbol

$$K = \frac{\alpha(CPo + C_M M) + C_M M(1 + \beta)}{(1 + \alpha)(1 + \beta)(CPo + C_M M)}$$

V rovnici (5) α značí pomer rýchlosti zániku polymérnych radikálov ($Po \cdot + P \cdot$) pri vzájomnej reakcii k rýchlosti ich zániku pri reakcii so základným polymérom (Po) a monomérom. V zmysle naznačenej definície a vhodnej úpravy pomeru výrazov uvažovaných rýchlostí možno α vypočítať zo vzťahu

$$\alpha = \frac{\delta^2 v_p}{CPo M + C_M M^2}, \quad (6)$$

kde okrem spomenutých symbolov vystupuje konštanta prenosu na základný polymér:

$$C = \frac{k_4}{k_2} \quad \text{a monomér} \quad C_M = \frac{k_4 M}{k_2}, \quad \delta^2 = \frac{k^s}{k_2^2}$$

a celková rýchlosť spotreby monoméru v_p .

Ďalšia veličina β udáva pomer rýchlosti reakcie iniciátorových radikálov so základným polymérom k rýchlosti ich adície na prítomný monomér.

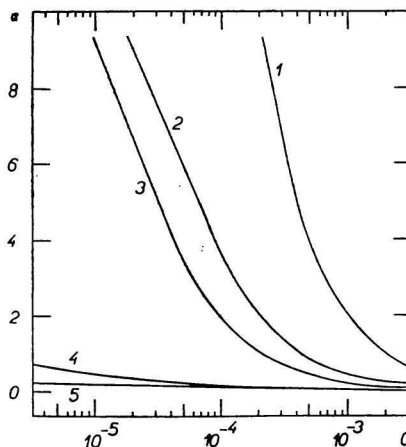
Príklady pre použitie odvodeného vzťahu účinnosti očkovania

Ak vychádzame z rovnice (5), ako aj z predpokladov pre vznik očkovaného polyméru, účinnosť očkovania bude tým vyššia, čím nižšia bude hodnota α a C_M a vyššia β a C .

Pre kvantitatívne vyjadrenie účinnosti očkovacieho procesu v zmysle rovnice (5) potrebujeme vyjadriť predovšetkým hodnotu α . Táto veličina je určená pomerom rýchlostných konštánt terminácie, rastu a prenosových reakcií, ako aj rýchlosťou polymerizácie a koncentráciou reagujúcich zložiek. V príklade závislosti veličiny α od meniacej sa hodnoty prenosovej konštanty na prítomný polymér (obr. 1) zvolíme si rýchlosť polymerizácie $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $[M]$ a $[Po]$ $5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a ďalšie pomery konštánt takto (tab. 1).

Zvolené príklady odpovedajú približne kinetickým konštantám styrénu (1), akrylonitrilu (2), metylmetakrylátu (3), metakrylátu (4) a vinylacetátu (5) pri 50°C v homogénnom systéme.

Účinnosť očkovania v závislosti od meniacej sa α je určená jednak veličinami, ktoré sme použili na určenie už samotného $\alpha(C_M, C)$, jednak veľkosťou β a charakterom terminačných reakcií. Aby viac vynikla úloha povahy terminačných reakcií na účinnosť očkovacieho procesu, na zobrazených priebehoch účinnosti v závislosti od α porovnáme



Obr. 1. Priebeh veličiny α v závislosti od prenosovej konštanty na polymér pre niektoré monoméry. Krivky 1 až 5 odpovedajú pre prípady pomerov kinetických konštánt uvedených v tab. 1.

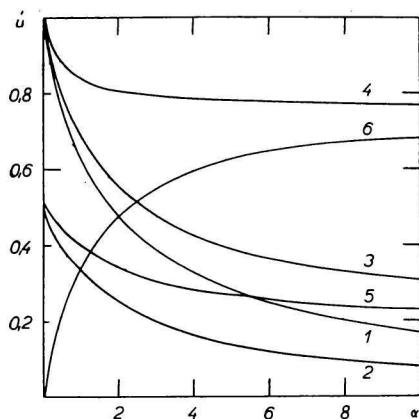
Tabuľka 1

Prípád	δ^2	C_M
1	1000	10^{-5}
2	300	$5 \cdot 10^{-5}$
3	100	10^{-5}
4	5	10^{-5}
5	10	10^{-4}

rôzne prípady za výhradnej rekombinácie (obr. 2), ako aj prípady za predpokladu výlučnej disproporcionácie (obr. 3). Z uvedených závislostí vyplýva, že pre vznik očkovaného polyméru priaznivejšia je rekombinácia.

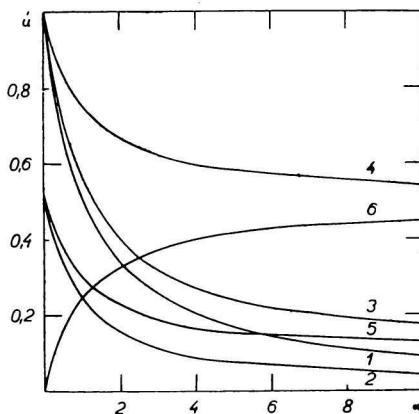
Na obrázkoch závislosti účinnosti očkovania od meniacej sa α sú pri troch hodnotách β (0; 0,1; 1) zobrazené tri krajné prípady:

- a) $CPo \gg C_MM$, b) $CPo = C_MM$,
c) $CPo \ll C_MM$



Obr. 2. Závislosť účinnosti očkovania od veličiny α pri končení reťazového procesu rekombináciou za predpokladu rozličných prenosových konštánt.

1. $CPo \gg C_MM$; $\beta = 0$ (tiež $CPo \doteq C_M$; $\beta = 1$);
2. $CPo \doteq C_MM$; $\beta = 0$
3. $CPo \gg C_MM$; $\beta = 0,1$
4. $CPo \gg C_MM$; $\beta = 1$
5. $CPo \doteq C_MM$; $\beta = 0,1$
6. $CPo \ll C_MM$; $\beta = 1$



Obr. 3. Závislosť účinnosti očkovania od veličiny α za predpokladu disproporcionácie pri končení reťazového procesu. Podmienky vypočítaných priebehov sú tie isté ako na obr. 2.

V prvom i v druhom prípade účinnosť klesá so stúpajúcou hodnotou α , zatiaľ čo za podmienok vyššej konštanty prenosu na monomér pozorujeme opačný priebeh. V tomto prípade však hodnota α pri známejších monoméroch je veľmi nízka, takže aj účinnosť očkovania je veľmi malá. Za predpokladu rovnosti rýchlosti prenosu na polymér a monomér účinnosť očkovania je vždy podstatne nižšia než v prvom prípade, aj pri veľmi nízkych hodnotách α .

Záver

Predložená analýza očkovacieho procesu umožňuje odhadnúť okamžitú účinnosť očkovania niektorých bežnejších monomérov na rôzne polyméry z kinetických konštánt čiastkových procesov. V porovnaní so vzťahom účin-

nosti odvodeným [3] najmä pre očkovanie polymérov s nízkou koncentráciou veľmi reaktívnych skupín dovoľuje uvedený vzťah (5) vyjadriť aj vplyv prenosu z iniciátorových radikálov na polymér, pričom sa prihliada i na prenos na monomér. Na druhej strane dovoľuje rovnica vyjadriť účinnosť očkovania len v prípadoch, keď sa v celom priebehu reakcie zachováva prakticky konštantná hodnota koncentrácie chemických väzieb, ktoré sprostredkujú prenos na základný polymér. Táto podmienka je však v mnohých prípadoch splnená. V tejto súvislosti možno ešte poznamenať, že vzťah pre účinnosť očkovania z tohto dôvodu súhlasí so spomínanou rovnicou [3] pre $\beta = 0$, $C_M = 0$ len pri nulovej konverzii.

Na podklade uvedených príkladov možno povedať, že účinnosť očkovania pri prenosových reakciách z praktického hľadiska má význam len pri takých základných polyméroch, kde prenosová rýchlostná konštanta z makroradikálu na prítomný polymér je značne väčšia než na monomér.

Kineticky veľmi významná vo vzťahu k účinnosti očkovania je veličina β . O tejto hodnote však v súčasnosti ťažko povedať niečo bližšie a presnejšie, pretože o prenosových reakciách z iniciátorových radikálov je dosiaľ veľmi málo poznatkov. O dôležitosti spomínanej veličiny môžeme však usudzovať nepriamo. Pri očkovaní prírodného kaučuku s metylmetakrylátom za použitia 2,2-azoizobutyronitrilu očkovanie neprebíha, zatiaľ čo s benzoylperoxydom prebieha [4]. Podobný výsledok sme pozorovali aj pri očkovaní polypropylénu a polyetylénu. Za použitia benzoylperoxydu je účinnosť očkovania o 30 % vyššia než pri rovnakej rýchlosti polymerizácie okolitého monoméru s 2,2-azoizobutyronitrilom.

Ďalšou významnou okolnosťou, na ktorú treba prihliadať pri odhade účinnosti očkovania z kinetických konštánt, je vplyv viskozity prostredia na zmenu efektívnych konštánt. Ak predpokladáme, že gél-efektom sa v hlavnej miere [5] znižuje rýchlostná konštanta terminácie, so zvyšovaním viskozity prostredia klesá i hodnota α . Z tejto úvahy vyplýva, že gél-efekt spôsobuje zvýšenie účinnosti očkovania, okrem prípadu veľmi vysokého prenosu na monomér v porovnaní s prenosom na základný polymér.

Súhrn

V práci je odvodený vzťah pre okamžitú účinnosť očkovania polymérov prenosovými reakciami. Uvažuje sa pri tom prenos jednak z makroradikálu polymerizujúceho monoméru na základný polymér a monomér, jednak z iniciátorových radikálov na očkovaný polymér. Pri odvodení sa prihliada na druh terminačných reakcií reťazového procesu. Na príklade niekoľkých monomérov je vypočítaný priebeh účinnosti očkovania pre rôzne rýchlosti reakcie iniciátorových radikálov s očkovaným polymérom.

ХОД ДЕЙСТВИЯ ПРИВИВКИ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ПЕРЕНОСНЫХ РЕАКЦИЯХ

МИЛАН ЛАЗАР

Институт дерева, целлюлозы и химических волокон Словацкой академии наук
в Братиславе

Выводы

В работе выведено соотношение для мгновенного действия прививки полимеров переносными реакциями. При том рассуждается как перенос из макрорадикала полимеризующего мономера на основной полимер и мономер, так и из иницирующих радикалов на основной полимер. При выведении берется во внимание род реакций обрыва цепного процесса. На примере нескольких мономеров вычислился ход действия прививки для различных скоростей реакции иницирующих радикалов с основным полимером.

Поступило в редакцию 23. 5. 1960 г.

VERLAUF DER WIRKSAMKEIT DES PROPENS VON ORGANISCHEN POLYMEREN BEI ÜBERTRAGUNGSREAKTIONEN

MILAN LAZÁR

Institut für Holz, Cellulose und Chemiefasern an der Slowakischen Akademie
der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Beziehung für die augenblickliche Wirksamkeit des Propens von Polymeren durch Übertragungsreaktionen abgeleitet. Man zieht dabei sowohl die Übertragung aus dem Makroradikal des polymerisierenden Monomeren auf das Grundpolymer und das Monomere, ebenso auch aus den Initiatorradikalen auf das Grundpolymer in Betracht. Bei der Ableitung betrachtet man die Art der Terminationsreaktionen des Kettenprozesses. An dem Beispiel einiger Monomeren wird der Verlauf der Wirksamkeit der Propfung für verschiedene Geschwindigkeiten der Reaktion von Initiatorradikalen mit dem Grundpolymeren berechnet.

In die Redaktion eingelangt den 23. 5. 1960

LITERATÚRA

1. Fox T. G., Gratch S., Ann. N. Y. Acad. Sci. 57, 367—383 (1953). — 2. Voeckes J. F., J. Polymer Sci. 18, 123—128 (1955). — 3. Fox T. G., Gluckman M. S., Cornick F., Graham R. K., Gratch S., J. Polymer Sci. 37, 132, 397—409 (1959). — 4. Ayrey G., Moore C. G., J. Polymer Sci. 36, 41—53 (1959). — 5. Schulz G. V., Collection 22, 119—121 (1957).

Do redakcie došlo 23. 5. 1960

Adresa autora:

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