

ZOSIETENIE NASÝTENÝCH POLYMÉROV PRI OČKOVANÍ

M. LAZÁR, R. RADO

Ústav dreva, celulózy a chemických vlákien Slovenskej akadémie vied v Bratislave
Výskumný ústav káblov a izolantov v Bratislave

Zosietenie polymérov, ktoré obsahujú dvojité väzby, je už relatívne veľmi dlho známe. Prvé zprávy rozoberajúce možnosti zosietenia nasýtených polymérov sa objavujú koncom minulého desaťročia. Odvtedy vzrástol záujem o toto nové odvetvie makromolekulovej chémie a myšlienka zosietenia našla už i v prípade nasýtených polymérov svoje technické uplatnenie (siloxánové kaučuky, fluóruhlíkové kopolyméry, polyetylén). Lákavá je tu skutočnosť, že v prípade pôvodných termoplastov sa dodatočným zosietením po spracovaní obmedzí termoplastický tok výrobkov.

Ako zdroje voľných radikálov spôsobujúcich zosietenie sa použili jednak peroxydy, jednak ionizačné žiarenie o vysokých intenzitách a ultrafialové svetlo. Okrem týchto spôsobov ďalšie riešenie problému zosietenia môže spočívať vo vytvorení priestorovej štruktúry polyméru pri očkovaní. V tomto prípade totiž bočná vetva (zložená z monomérnych jednotiek A) na základnom polymérnom reťazci B môže rekombinovať s obdobným rozvetveným makroradikálom za vzniku zosieteného polyméru. Na rozdiel od predchádzajúcich spôsobov zosietenia polymérov nedochádza tu k bezprostrednému spojeniu reťazcov, ale lineárne makromolekuly sú prepojené polymérnym článkom odlišného chemického zloženia.

Naznačený princíp zosietenia je zaujímavý z hľadiska prípravy polymérov s novými vlastnosťami, ako aj z hľadiska posúdenia samotného priebehu očkovania. Možnosť zosietenia pri očkovaní bola už teoreticky rozpracovaná [1] najmä so zameraním na určenie podmienok vzniku nerozpustných gélov. Odvodenie rovníc sa rieši za predpokladu výhradnej rekombinácie v terminálnych reakciách, prenos na monomér sa zanedbáva a neuvažuje sa ani prenosová reakcia na základný polymér z iniciátorových radikálov.

Podiel zosieteného naočkovaného polyméru

Pri odvodení vzťahov vyjadrujúcich podiel zosieteného očkovaného polyméru k celkovému množstvu naočkovaného polyméru (f_z) budeme vychádzať z reakčnej schémy očkovania, ktorú sme použili pri analýze účinnosti očkovania [2]. V reakčnej schéme uvažujeme iniciáciu rastu bočnej vetvy jednak prenosovou reakciou z rastúceho makroradikálu ($P\cdot$), jednak z iniciátorových radikálov na základný polymér (P_0). Ďalej pre zjednodušenie predpokladáme, že rýchlostná konštanta prvej adície monoméru na polymérny radikál $P_0\cdot$ má zhodnú hodnotu ako rýchlostná konštanta druhej adície, resp. všeobecnej adície monoméru na vlastný homopolymérny makroradikál.

Zosietenie pri očkovaní prebieha v terminačnej reakcii, avšak len rekombináciou. Disproporcionácia, ako aj reakcie prenosu konkurujú zosieteniu.

Odvoodenie vzťahu pre podiel zosieteného očkovaného polyméru k celkovému množstvu naočkovaného polyméru je založené na predpoklade stacionárneho stavu koncentrácie voľných radikálov v systéme. Z bilancie vzniku a zániku jednotlivých radikálov, vychádzajúcej z predpokladanej reakčnej schémy a z rovnice rýchlosti spotreby monoméru v napučanom polymére, môžeme si vyjadriť [2] koncentráciu radikálov pomocou koncentrácie reagujúcich zložiek a rýchlostných konštánt naznačených reakcií. Potom v zmysle predchádzajúcej úvahy možno podiel zosieteného naočkovaného polyméru vyjadriť pomerom

$$f_z = \frac{rk_3Po^2}{k_4Po \cdot Po + k_{4M}Po \cdot M + k_3Po^2 + 2rk_3Po \cdot P + dk_3Po \cdot P}, \quad (1)$$

kde r je podiel rekombinácie a d podiel disproporcionácie v terminácii. Tento výraz po dosadení koncentrácie radikálov [2] a po úprave prejde na tvar

$$f_z = \frac{r(1-K)\alpha}{1 + \alpha + r\alpha K}, \quad (2)$$

kde pomocný symbol

$$K = \frac{\alpha(CPo + C_MM) + C_MM(1 + \beta)}{1 + \alpha)(1 + \beta)(CPo + C_MM)}, \quad (3)$$

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. Podľa naznačenej definície a po vhodnej úprave pomeru výrazov uvažovaných rýchlostí možno α vypočítať zo vzťahu

$$\alpha = \frac{\delta^2 v_p}{CPoM + C_MM^2}, \quad (4)$$

kde

$$\delta = \frac{k_3^{0.5}}{k_2}; \quad C = \frac{k_4}{k_2}; \quad C_M = \frac{k_{4M}}{k_2};$$

v_p je celková rýchlosť spotreby monoméru a veličina β udáva pomer rýchlosti reakcie iniciátorových radikálov so základným polymérom k rýchlosti ich adície na prítomný monomér.

Vplyv kinetických faktorov na účinnosť zosietenia

Váhový podiel zosietených očkovaných vetiev k celkovej váhe všetkých naočkovaných vetiev (f_z) je v zmysle vzťahu (2) určovaný podielom rekombinácie k celkovej terminácii, ako aj pomerom rýchlosti terminácie k súčtu rýchlosti prenosových reakcií (α) a pomerom rýchlosti reakcie iniciátorových radikálov so základným polymérom k rýchlosti ich adície na monomér (β). Pritom f_z je prirodzene tým vyšší, čím vyšší je podiel rýchlosti rekombinácie

k celkovej rýchlosti terminácie a čím nižšiu hodnotu bude mať symbol K . Pri maximálnej hodnote K rovnjej 1 sa nedosahuje už nijaké zosietenie. Naopak, maximálne f_z je pri $K = 0$. Hodnota symbolu K je v zmysle vzťahu (3) určovaná prenosovými konštantami C a C_M , ako aj veličinami α a β . Pri rovnakom α hodnota symbolu K vzrastá so zväčšujúcim sa prenosom na monomér a so znižujúcim sa pomerom β . Pre niekoľko krajných prípadov očkovania symbol K je vyjadrený v tab. 1.

Tabuľka 1

Výrazy na výpočet symbolu K pre rôzne hodnoty β a krajné podmienky prenosu na očkovaný polymér a monomér

	K		
	$CPo \gg CM$	$CPo \doteq CM$	$CPo \ll CM$
$\beta = 0$	$\frac{\alpha}{1 + \alpha}$	$\frac{2\alpha + 1}{2(1 + \alpha)}$	1
$\beta = 1$	$\frac{\alpha}{2(1 + \alpha)}$	0,5	$\frac{2 + \alpha}{2(1 + \alpha)}$
$\beta > 0$	$\frac{\alpha}{(1 + \alpha)(1 + \beta)}$	$\frac{2\alpha + 1 + \beta}{2(1 + \alpha)(1 + \beta)}$	$\frac{\alpha + 1 + \beta}{(1 + \alpha)(1 + \beta)}$
$\beta \gg \alpha$	0	$\frac{1}{2(1 + \alpha)}$	$\frac{1}{(1 + \alpha)}$

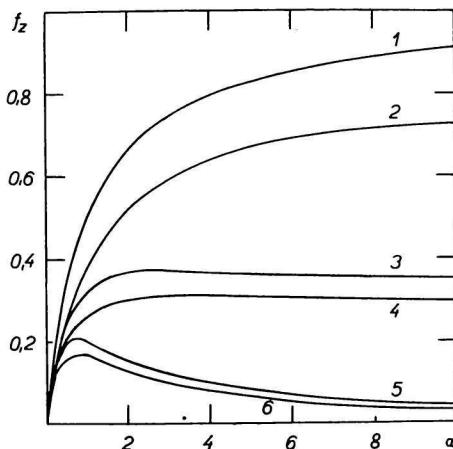
Z tab. 1 možno odvodiť zmeny symbolu K v závislosti od meniacej sa hodnoty α . Zatiaľ čo pri zanedbateľnom prenose na monomér v porovnaní s prenosom na polymér hodnota symbolu K so vzrastom α vzrastá, v opačnom prípade ($CPo \ll CM$) K so vzrastom α klesá. V prípade rovnocennosti prenosu na polymér a monomér vzrast K so vzrastom α je pri $1 > \beta \geq 0$ a pokles K pri $\beta > 1$.

Ak sledujeme zmeny f_z so zmenou α , pričom súčasne prebiehajúce zmeny K nebudeme uvažovať, f_z vzrastá so vzrastom α . Ak zároveň prihliadneme na zmeny K , môžeme usúdiť na priebeh funkcie f_z od α . V tých prípadoch, kde zmeny α vyvolávajú súhlasný vplyv na f_z (K klesá so vzrastom α), dochádza k sústavnému vzrastaniu f_z so vzrastaním α . Ak však vzrast α spôsobuje vzrast K , funkcia môže mať maximum. K takémuto záveru exaktnejšie dospejeme derivovaním a riešením rovníc pre f_z po predchádzajúcom dosadení výrazov pre K . Naznačeným postupom určený vzťah pre α pri maximálnom f_z , za podmienky $CPo \gg CM$ a $\beta = 0$, resp. $\beta = 1$, má tvar

$$\sqrt{\frac{1}{1+r}}, \quad \text{resp.} \quad \frac{1 + \sqrt{1+2r}}{r}$$

Maximum v závislosti f_z od α pri nízkych hodnotách β ($0 \leq \beta \leq 1$) je podmienené tým, že na zosietenie je na jednej strane potrebný prenos, ktorý

umožňuje vznik polymérnych radikálov $Po\cdot$, na druhej strane sama prenosová reakcia konkuruje rekombinačnej reakcii, v ktorej sa realizuje zosietenie. Preto je určitá hodnota α optimálna pre zosietenie a táto odpovedá práve maximu f_z . Priebeh funkcie pre niekoľko charakteristických prípadov je znázornený na obr. 1, na ktorom vidieť vplyv podielu rekombinácie v terminačných reakciách, ako aj veľmi významný vplyv β na f_z .



Obr. 1. Priebeh závislosti f_z od α za predpokladu zanedbateľného prenosu na monomér a prevládajúcej rekombinácie v terminačných reakciách ($r = 1$, resp. $0,8$) pre rôzne hodnoty β .

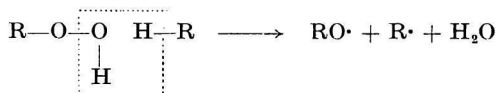
Krivka 1 a 2. $\beta = 100$; krivka 3 a 4. $\beta = 1$; krivka 5 a 6. $\beta = 0$.

Priklady použitia odvodeného vzťahu

Pre väčšinu bežných polymérov hodnota β pri iniciovaní nízkomolekulovými iniciátormi mala by byť podľa súčasných predstáv pomerne nízka. Tu však treba poznamenať, že priamy experimentálny materiál k tejto otázke ešte nie je rozpracovaný. Vyššiu hodnotu β môžeme dosiahnuť pri očkovaní cez polymérne hydroperoxydy. Keď si totiž predstavíme, že hydroperoxydické skupiny sú naviazané na polymér, ktorý mienime očkovať, pri ich monomolekulovom rozklade a za predpokladu, že radikál $HO\cdot$ iniciuje iba homopolymerizáciu, dostaneme $\beta = 1$. Nízkomolekulovým radikálom $HO\cdot$ sa iniciuje homopolymerizácia, zatiaľ čo makroradikál na základnom polymére iniciuje priamo už očkovanie bočnej vetvy. Pri inom mechanizme rozkladu hydroperoxydu prakticky bez vzniku nízkomolekulových radikálov, ktoré by mohli iniciovať homopolymerizáciu, bude β veľmi vysoké. Analogický prípad si možno predstaviť pri radiačnom iniciovaní očkovania.

Povšimnime si teraz konkrétny príklad možnosti zosietenia pri očkovaní uhľovodíkového polyméru so styrénom. Vzhľadom na prevládajúcu rekombináciu v terminácii [3] sú pri tomto monomére priaznivé predpoklady pre vznik sietenej štruktúry. Predsa však v prípadoch, keď $\beta = 0$, zosietenie pri styréne prakticky neprichádza do úvahy (obr. 1), pretože pre väčšinu očkovaných polymérov bude sa hodnota α v zmysle vzťahu (4) pohybovať nad 10. Pre vznik zosieteného očkovaného polyméru budú zásadne priaznivejšie podmienky, ak sa očkovanie uskutoční cez hydroperoxydy. Za predpokladu relatívne

najnevýhodnejšieho rozkladu hydroperoxydov (vzhľadom na účinnosť očkovania i f_z , t. j. pri $\beta = 1$) môže vzniknúť 30—35 % zosietených očkovaných polymérnych molekúl z celkove naočkovaných. Pri rozklade polymérnych hydroperoxydov podľa reakčnej schémy



vznikajú len polymérne radikály, a tým by pri očkovaní so styrénom mal vznikať takmer výlučne zosietený očkovaný polymér.

Záverom ešte možno poznamenať, že experimentálne určenie f_z je relatívne obťažnejšie než určenie stupňa zosietenia nasýtených polymérov [4] s bezprostredným spojením lineárnych reťazcov. Problém spočíva v tom, že na jeho určenie musíme poznať priemerný polymerizačný stupeň základného polyméru i priečných vetiev. Vytvorenie zosietený polymér totiž začína strácať rozpustnosť, až keď počet priečných vetiev bud v priemere väčší než štvrtina pôvodných polymérnych reťazcov.

Ak predpokladáme, že priemerná molekulová váha základného polyméru, ako aj priečných vetiev je približne rovnaká, na vytvorenie prvých nerozpustných podielov zosieteného naočkovaného polyméru je potrebný najmenej 25 % váhový prírastok očkujúceho polyméru. Ak však bude molekulová váha základného polyméru o jeden rád vyššia než očkujúceho, na dosiahnutie rovnakého efektu stačí už len 2,5 % váhový prírastok.

Súhrn

Urobil sa teoretický rozbor procesu zosietenia nasýtených polymérov pri očkovaní s niektorými monomérmi.

Zosietenie pri očkovaní určuje v rozhodujúcej miere podiel rekombinácie k celkovej terminácii, ako aj pomer rýchlosti terminácie k súčtu rýchlostí prenosových reakcií a pomer rýchlosti reakcie iniciátorových radikálov so základným polymérom k rýchlosti ich adície na monomér. V tejto súvislosti sa prediskutoval vplyv charakteru rozkladu polymérnych hydroperoxydov na podiel zosietenej štruktúry naočkovaného polyméru. Upozornilo sa na rozdiely v experimentálnom určení stupňa zosietenia pri bezprostrednom spojení lineárnych reťazcov a pri zosietení v očkovacom procese.

СТРУКТУРИРОВАНИЕ НАСЫЩЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ПОМОЩИ ПРИВИВКИ

М. ЛАЗАР, Р. РАДО

Институт древесины, целлюлозы и искусственных волокон
Словацкой академии наук в Братиславе

Исследовательский институт кабелей и изоляционных материалов
в Братиславе

Выводы

В работе дано теоретическое рассмотрение процесса структурирования насыщенных полимеров с некоторыми мономерами при помощи прививки.

Структурирование в процессе прививки определяет в основном отношение рекомбинации к общему обрыву и также отношение скорости обрыва к сумме скоростей реакций передачи и отношение скорости реакции радикалов инициатора с основным полимером к скорости присоединения мономера. В связи с тем обсуждается вопрос влияния характера распада полимерных перекисей на отношение состава структурированного привитого полимера. Показывается на разницу между экспериментальным определением степени структурирования непосредственным соединением линейных цепей и структурированием в процессе прививки.

Поступило в редакцию 23. 5. 1960 г.

VERNETZUNG VON GESÄTTIGTEN POLYMEREN BEIM PFROPFEN

M. LAZÁR, R. RADO

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

Forschungsinstitut für Kabel und Isolierstoffe in Bratislava

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit haben die Autoren eine theoretische Analyse des Vernetzungsprozesses von Polymeren beim Propfen mit einigen Monomeren ausgeführt.

Die Vernetzung beim Pfropfen bestimmt in entscheidendem Masse der Anteil der Rekombination zur Gesamttermination, ebenso auch das Verhältnis der Terminationsgeschwindigkeit zur Summe der Geschwindigkeiten der Übertragungsreaktionen, und das Verhältnis der Geschwindigkeit der Reaktion der Initiatorradikale mit dem Grundpolymer zur Geschwindigkeit deren Addition an das Monomer. In diesem Zusammenhang diskutierten die Autoren den Einfluss des Charakters der Zersetzung von polymeren Hydroperoxyden auf den Anteil der vernetzten Struktur des gepropften Polymers. Sie machten auf die Unterschiede in der experimentellen Bestimmung des Vernetzungsgrads bei der unmittelbaren Verbindung linearer Ketten und bei der Vernetzung im Propfungsprozess aufmerksam.

In die Redaktion eingelangt den 23. 5. 1960

LITERATÚRA

1. Fox T. G., Gratch S., Ann. N. Y. Akad. Sci. 57, 367—383 (1953). — 2. Lazár M., Chem. zvesti 15, 327 (1961). — 3. Bagdasarjan Ch. S., *Teorija radikalnoj polimerizacii*, Moskva 1959, 91. — Charlesby A., Proc. Roy. Soc. A 222, 542—547 (1954).

Do redakcie došlo 23. 5. 1960

Adresa autorov:

Inž. Milan Lazár, C. Sc., Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.
Inž. Rudolf Rado, Bratislava, Továrnská 12, Výskumný ústav káblov a izolantov.