

Účinnosť vzniku interpolyméru v zmesi ataktický polypropylén—polyetylén—dikumylperoxid

M. LAZÁR, J. BARTOŠ

*Laboratorium polymérov Slovenskej akadémie vied,
Bratislava*

Venované prof. dr. Jurajovi Gašperíkovi k 60. narodeninám

Pri rozpade dikumylperoxidu v zmesi ataktického polypropylénu s polyetylénom vznikajú prenosovými reakciami polypropylénové a polyetylénové makroradikály. Rekombináciou týchto makroradikálov sa jednak obnovujú homopolyméry, jednak vzniká hybridný kopolymér (interpolymér) ako dôsledok rekombinácie nerovnakých makroradikálov.

Pri štúdiu účinkov dikumylperoxidu na polyetylén sme zistili, že makroradikály polyetylénu prakticky kvantitatívne terminujú rekombináciou [1, 2]. Retazové zosietenie (adícia makroradikálov na dvojité väzby prítomné v polyetyléne) sa neuplatňuje pre relatívne nízku koncentráciu dvojitých väzieb [3, 1]. Ataktický polypropylén účinkom benzoylperoxidu degraduje a rozvetvuje sa [4]. Na základe poznatkov získaných pri analýze účinkov dikumylperoxidu osobitne pri oboch polyméroch sme sa pokúsili vyjadriť rôzne možnosti interakcií makroradikálov zmesi ataktického polypropylénu s polyetylénom reakčnou schémou a pomocou formálnej kinetiky sme odvodili vzťahy definujúce závislosť [1, 5] interpolymérnej účinnosti zosietenia zmesi od zloženia zmesi a vypočítali sme pomer k_3/k_2 (definovaný ako pomer rýchlostnej konštanty prenosu na polypropylén a rýchlostnej konštanty prenosu na polyetylén), charakterizujúci reaktivitu vodíkov základných jednotiek polypropylénu a polyetylénu voči primárnym radikálom z dikumylperoxidu.

Experimentálna časť

Ataktický polypropylén (Slovnaft, n. p., Bratislava) sme prezrážali acetónom z éterového roztoku (celkove 3 krát). Limitné viskozitné číslo v toluéne bolo 0,92 dl/g. Vysokotlakový polyetylén bol komerčný produkt Alkathene 20. Pred použitím sme polyetylén extrahovali dichlórmetánom za varu na odstránenie prípadných v dichlórmetáne rozpustných podielov. Dikumylperoxid sme prekryštalizovali z etanolu. Bod topenia prekryštalizovaného produktu bol 39,0 °C. Chlorid uhličitý použitý na prípravu roztokov polymérov a na extrakcie, ako aj acetón a metanol použité na zrážanie mali čistotu pre analýzu, dichlórmetán bol čistý (Lachema, n. p., Brno). Toluén použitý na viskozimetrické merania sme predestilovali na kolóne.

Zmesi ataktický polypropylén—polyetylén—dikumylperoxid sme pripravovali rozpustením polymérov v chloride uhličitom pri teplote nad 70 °C. Dikumylperoxid sme rozpustili v chloride uhličitom pri laboratórnej teplote. Do roztoku polymérov (pri

teplote okolo 70 °C) sme dávkovali roztok dikumylperoxidu a zmes sme vzápätí ochladili na teplotu ca 40 °C. Rozpúšťadlo sme z väčšej časti odparili za stáleho miešania pri teplote 40 °C. Zmesi sme do konštantnej váhy dosušili vákuove (pri 5 torr, 40 °C) a navažovali do skúmaviek (návažok okolo 2 g), ktoré sme vevakuovali a pred zatavením naplnili prečisteným dusíkom [6]. Temperovanie zmesi sme robili pri teplote 145 ± 1 °C v olejovom kúpeli po dobu 4 hodín. Za týchto podmienok dochádza prakticky k úplnému rozpadu dikumylperoxidu [7]. Reakčné produkty sme selektívne extrahovali najprv dichlórmetánom za varu (40–41 °C) a potom v chloride uhličitom za varu (76 °C). Extrakcie sme robili v extrakčnom aparátiku [8]. Získané extrakty sme vyzrážali metanolom (pri ochladení extraktu chloridu uhličitého došlo k vyzrážaniu polyméru). Na základe analýz (turbidimetria, plynová chromatografia) sme zistili, že dichlórmetánový extrakt obsahuje prakticky iba ataktický polypropylén, zatiaľ čo extrakt chloridu uhličitého nezosietený polyetylén. Nerozpustný zvyšok po extrakcii chloridom uhličitým (gél) obsahuje určitý podiel naviazaného ataktického polypropylénu (z pôvodného množstva ataktického polypropylénu v zmesi), ktorý sme vypočítali zo známeho zloženia východiskovej zmesi na základe celkovej bilancie reakčných produktov. Koncentráciu polypropylénových segmentov v géli sme vyjadrili ako hmotnostný zlomok polypropylénových segmentov, vzťahovaný na množstvo gélu. Hmotnostné percento gélu sme vypočítali z množstva nerozpustného podielu vzhľadom na pôvodný návažok obidvoch polymérov v zmesi. Percento viazaného ataktického polypropylénu v géli sme vyjadrili vzhľadom na pôvodné množstvo ataktického polypropylénu v zmesi. Smerodajná odchýlka aritmetického priemeru pri stanovení hmotnostného zlomku polypropylénových segmentov v géli bola $\pm 0,0035$ a pri stanovení gélu $\pm 0,25$ %. Uvádzané hodnoty jednotlivých meraní sú aritmetickým priemerom 5 až 10 stanovení. Len pri turbidimetrickej titracii sme robili dve paralelné stanovenia.

Výsledky a diskusia

Zo známej hodnoty pomeru k_3/k_2 možno vypočítať interpolymérnu účinnosť zosietenia E' zmesi (počet priečných väzieb medzi makromolekulami ataktického polypropylénu a polyetylénu, pripadajúci na jeden mól rozloženého dikumylperoxidu) podľa rovnice (1) pre dané zloženie zmesi ataktický polypropylén—polyetylén [1, 5]:

$$\frac{1}{E'} = \frac{[i_0]}{[\text{PE} - \text{PP}]} = \frac{k_3[\text{PPH}]}{k_2[\text{PEH}]} + \frac{k_2[\text{PEH}]}{k_3[\text{PPH}]} + 2, \quad (1)$$

- kde $[i_0]$ = koncentrácia dikumylperoxidu v zmesi pred zosietením (mol/kg),
 $[\text{PE} - \text{PP}]$ = koncentrácia interpolymérnych priečných väzieb (mol/kg),
 k_3/k_2 = pomer rýchlostnej konštanty prenosu na polypropylén a polyetylén,
 $[\text{PPH}]/[\text{PEH}]$ = mólový pomer polypropylénových a polyetylénových základných jednotiek v zmesi pred zosietením.

Grafickým znázornením rovnice (1) je krivka s maximom, pre ktoré položením prvej derivácie $dE'/d\{[PPH]/[PEH]\}$, rovným nule, dostávame podmienku

$$\frac{[PEH]}{[PPH]} = \frac{k_3}{k_2}. \quad (2)$$

Zo zistenej experimentálnej závislosti interpolymérnej účinnosti zosietenia od zloženia zmesi možno teda podľa rovnice (2) vypočítať pomer k_3/k_2 .

Na stanovenie interpolymérnej účinnosti zosietenia sme použili tento postup: Z definície polypropylénových segmentov v géli s prihliadnutím na to, že polypropylénové segmenty sú v géli fixované prostredníctvom polyetylénových segmentov (ataktický polypropylén v nami použitých podmienkach gél nedáva [1]), vyplýva, že jeden mól interpolymérnych priečných väzieb medzi polyetylénovými a polypropylénovými segmentami zodpovedá jednému mólu polypropylénových segmentov a že priečne väzby medzi polyetylénovými segmentami (zosietený homopolymér polyetylénu) zodpovedajú dvom módom polyetylénových segmentov. Za predpokladu rovnakej molekulovej hmotnosti segmentov M_c platí rovnica

$$\overline{PP} = \frac{[PE-PP]}{[PE-PP] + 2[PE-PE]}, \quad (3)$$

kde $\overline{PP}$ = hmotnostný zlomok polypropylénových segmentov v géli,
 $[PE-PE]$ = koncentrácia priečných väzieb medzi makromolekulami polyetylénu v mol/kg.

Celková koncentrácia priečných väzieb v géli zahŕňa teda jednak interpolymérne priečne väzby, jednak priečne väzby medzi makromolekulami polyetylénu. Pre celkovú účinnosť zosietenia E zmesi sme odvodili [1, 5] rovnicu

$$\frac{1}{E} = 1 + \frac{k_3[PPH]}{k_2[PEH]} = \frac{[\dot{\epsilon}_0]}{[PE-PP] + [PE-PE]}. \quad (4)$$

Úpravou rovnice (3) s prihliadnutím na rovnicu (1) a (4) dostávame rovnicu

$$\overline{PP} = \frac{\frac{E'}{E}}{2 - \frac{E'}{E}}. \quad (5)$$

Podľa rovnice (5) možno z experimentálne stanovenej koncentrácie polypropylénových segmentov v géli a zo známej celkovej účinnosti zosietenia E zmesi (stanovenej napríklad na základe napučievania) vypočítať interpolymérnu účinnosť zosietenia E' zmesi. Zo závislosti interpolymérnej účinnosti

zosietenia E' zmesi od zloženia zmesi možno po určení pomeru $[PPH]/[PEH]$ zodpovedajúceho maximu tejto závislosti podľa rovnice (2) stanoviť pomer k_3/k_2 .

Ak symbolom $\overline{PP}_{\max}$ označíme maximálne možný hmotnostný zlomok polypropylénových segmentov v géli, závislý jedine od hodnoty pomeru k_3/k_2 a od zloženia zmesi, t. j. vypočítaný podľa rovnice

$$\overline{PP}_{\max} = \frac{\frac{k_3[PPH]}{k_2[PEH]}}{1 + \frac{k_3[PPH]}{k_2[PEH]}}, \quad (6)$$

potom pre pomer $\overline{PP}_{\max}/PP$ delením rovnice (6) rovnicou (5) a po dosadení za E' a E z rovníc (1) a (4) dostaneme rovnicu

$$\frac{1}{a} = \frac{2 + \frac{k_3[PPH]}{k_2[PEH]}}{1 + \frac{k_3[PPH]}{k_2[PEH]}}. \quad (7)$$

Hodnota veličiny a , určujúcej podiel polypropylénových segmentov v géli vzhľadom na maximálne možné množstvo polypropylénových segmentov v géli, závisí jedine od zloženia zmesi ataktický polypropylén—polyetylén a od pomeru k_3/k_2 . Hodnoty veličiny a ležia v intervale $0,5 < a < 1$.

Závislosť hmotnostného zlomku polypropylénových segmentov v géli, hmotnostného percenta gélu a hmotnostného percenta viazaného ataktického polypropylénu v géli je uvedená v tab. 1. Koncentrácia polypropylénových segmentov v géli nezávisí od koncentrácie dikumylperoxidu, percento gélu s rastúcou koncentráciou ataktického polypropylénu v zmesi — pre danú koncentráciu dikumylperoxidu — klesá. Percento viazaného ataktického polypropylénu v géli závisí jednak od koncentrácie dikumylperoxidu, jednak od koncentrácie ataktického polypropylénu v zmesi. Pre porovnanie experimentálnych hodnôt uvádzame v tab. 2 hmotnostný zlomok polypropylénových segmentov v géli, vypočítaný pomocou veličiny a a $\overline{PP}_{\max}$, ako aj hodnoty veličiny a , vypočítané podľa rovnice (7), pre rozličné zmesi ataktický polypropylén—polyetylén (pre pomer $k_3/k_2 = 2,3$). Súlad vypočítaných hodnôt polypropylénových segmentov v géli s experimentálnymi hodnotami (údaje v tab. 1) je dobrý.

Hodnoty veličiny a stúpajú s rastúcou koncentráciou ataktického polypropylénu v zmesi (pre daný pomer k_3/k_2), o čom sa môžeme presvedčiť vypočítaním veličiny a zo vzťahu $a = \overline{PP}/\overline{PP}_{\max}$, v ktorom za $\overline{PP}$ dosadíme experimentálne stanovené hmotnostné zlomky polypropylénových segmentov

Tabuľka 1

Závislosť hmotnostného zlomku polypropylénových segmentov v géli, hmotnostného percenta gélu a hmotnostného percenta viazaného ataktického polypropylénu v géli od koncentrácie dikumylperoxidu pre zmesi ataktický polypropylén – polyetylén – dikumylperoxid

$(i_0) \cdot 10^{-2}$ mol/kg	Hmotnostné % ataktického PP v zmesi	Gél %	Hmotnostný zlomok $\overline{PP}$ segmentov	Viazaný ataktický PP %
1,39	5	77,0	0,054	83,8
	10	74,0	0,115	77,7
	15	69,3	0,165	76,2
	20	63,7	0,191	60,8
	25	58,5	0,271	63,4
	30	53,8	0,296	53,0
	40	49,6	0,380	47,1
	50	23,0	0,410	18,8
6,93	5	95,3	0,047	89,6
	10	94,6	0,100	94,6
	15	91,5	0,146	89,0
	20	88,6	0,196	86,8
	25	84,0	0,248	83,3
	30	79,1	0,292	77,0
	40	68,5	0,344	58,9
	50	50,0	0,371	37,1
18,6	5	99,1	0,039	77,5
	10	98,8	0,091	89,9
	15	96,0	0,143	92,8
	20	93,8	0,188	88,1
	25	88,7	0,237	84,1
	30	84,2	0,297	83,1
	40	80,0	0,381	76,2
	50	70,0	0,405	56,7
	60	48,1	0,595	47,7
	70	24,1	0,597	20,5
	75	21,3	0,615	17,5

v géli a príslušné hodnoty $\overline{PP}_{\max}$ vypočítame z rovnice (6) pre dané zloženie zmesi ataktický polypropylén – polyetylén a pomer k_3/k_2 . Takto stanovené hodnoty veličiny a sa dobre približujú hodnotám veličiny a , vypočítaným z rovnice (7).

Čím možno vysvetliť vzrast veličiny a s rastúcou koncentráciou ataktického polypropylénu v zmesi? Prvým možným objasnením tohto javu by mohlo byť uprednostnenie tých interakcií makroradikálov, ktoré vedú ku vzniku hybridného kopolyméru (interpolyméru). Druhou možnosťou by mohlo byť zníženie stupňa mikroheterogenity zmesi, v dôsledku čoho by sa zvýšil styčný povrch mikrofáz a zväčšila by sa pravdepodobnosť vzájomných interakcií

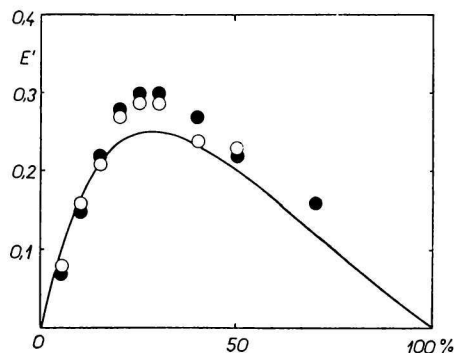
Tabuľka 2

Závislosť veličiny α (vypočítanej podľa rovnice (7)) a hmotnostného zlomku polypropylénových segmentov v géli (vypočítaného pomocou veličiny α a $\overline{PP}_{\max}$) od koncentrácie ataktického polypropylénu v zmesi ataktický polypropylén—polyetylén—dikumylperoxid (pomer $k_3/k_2 = 2,3$)

Hmotnostné % ataktického PP v zmesi		$\overline{PP}_{\text{vypoč.}} = \alpha \overline{PP}_{\max}$
5	0,519	0,038
10	0,539	0,077
15	0,559	0,118
20	0,579	0,158
25	0,601	0,201
30	0,622	0,244
40	0,668	0,336
50	0,715	0,430
60	0,765	0,530
70	0,819	0,638

makroradikálov dvoch chemicky rozličných polymérov. Presnejší výklad a odôvodnenie uvedených predpokladov na základe výsledkov tejto práce nemôžeme podať.

Na obr. 1 je znázornený priebeh interpolymérnej účinnosti zosietenia E' zmesi ataktický polypropylén—polyetylén—dikumylperoxid v závislosti od koncentrácie ataktického polypropylénu v zmesi (hmotnostné percento). Krivka na obr. 1 znázorňuje vypočítaný priebeh podľa rovnice (1) pre pomer $k_3/k_2 = 3,8$ a body vyjadrujú vypočítané hodnoty interpolymérnej účinnosti zosietenia E' zmesi podľa rovnice (5) pre experimentálne hodnoty celkovej účinnosti zosietenia E zmesi (údaje v tab. 3) a pre experimentálne hodnoty koncentrácie polypropylénových segmentov v géli (údaje v tab. 1).



Obr. 1. Závislosť interpolymérnej účinnosti zosietenia E' zmesi ataktický polypropylén—polyetylén—dikumylperoxid od koncentrácie ataktického polypropylénu v zmesi (hmotnostné percento).

Koncentrácia dikumylperoxidu:

○ $6,93 \cdot 10^{-2}$ mol/kg; ● $18,6 \cdot 10^{-2}$ mol/kg.

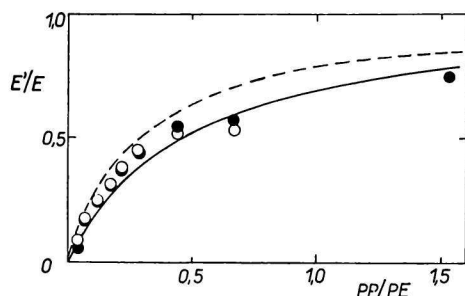
Tabuľka 3

Závislosť experimentálne zistených hodnôt celkovej a interpolymérnej účinnosti zosietenia zmesi ataktický polypropylén – polyetylén – dikumylperoxid od koncentrácie ataktického polypropylénu v zmesi

$(i_0) \cdot 10^2$ mol/kg	Hmotnostné % ataktického PP v zmesi	Účinnosť zosietenia zmesi	
		celková E^*	interpolymérna E'
6,93	5	0,92	0,08
	10	0,91	0,16
	15	0,83	0,21
	20	0,81	0,27
	25	0,74	0,29
	30	0,64	0,29
	40	0,48	0,24
	50	0,42	0,23
18,6	5	0,92	0,07
	10	0,91	0,15
	15	0,89	0,22
	20	0,90	0,28
	25	0,78	0,30
	30	0,65	0,30
	40	0,49	0,27
	50	0,38	0,22
	70	0,22	0,16

* Hodnoty z práce [5].

Pomer $k_3/k_2 = 3,8$ sa určil z experimentálneho priebehu interpolymérnej účinnosti zosietenia E' zmesi ataktický polypropylén – polyetylén – dikumylperoxid v závislosti od koncentrácie ataktického polypropylénu v zmesi. Vyššia hodnota pomeru $k_3/k_2 = 3,8$ v porovnaní s hodnotou 2,3 stanovenou na základe celkovej účinnosti zosietenia E zmesi [1, 5] je pravdepodobne spôsobená približnosťou predpokladov zavedených pri odvodzovaní základných vzťahov. Pre analogický prípad zosietenia etylén – propylénového kopolyméru dikumylperoxidom sa v práci [9] stanovila hodnota pomeru $k_3/k_2 = 2,0$.



Obr. 2. Závislosť pomeru interpolymérnej E' a celkovej E účinnosti zosietenia zmesi ataktický polypropylén – polyetylén – dikumylperoxid od pomeru polypropylénových a polyetylénových základných jednotiek vo východiskovej zmesi.

Koncentrácia dikumylperoxidu:

○ $6,93 \cdot 10^{-2}$ mol/kg; ● $18,6 \cdot 10^{-2}$ mol/kg.

Na obr. 2 je znázornený pomer interpolymérnej a celkovej účinnosti zosietenia E'/E zmesi ataktický polypropylén—polyetylén—dikumylperoxid v závislosti od pomeru polypropylénových a polyetylénových základných jednotiek vo východiskovej zmesi. Čiarkovaná krivka znázorňuje priebeh pomeru E'/E vypočítaný podľa rovnice (8) pre pomer $k_3/k_2 = 3,8$, plná krivka pre pomer $k_3/k_2 = 2,3$. Body vyjadrujú experimentálne hodnoty pomeru E'/E pre koncentrácie dikumylperoxidu (údaje v tab. 3).

Rovnica (8) sa získala porovnaním rovnice (1) a (4):

$$\frac{E'}{E} = \frac{1}{1 + \frac{k_2[\text{PEH}]}{k_3[\text{PPH}]}}. \quad (8)$$

Z obr. 2 vyplýva, že experimentálne hodnoty pomeru E'/E lepšie súhlasia s priebehom krivky odvodennej pre pomer $k_3/k_2 = 2,3$.

S ohľadom na experimentálne ťažkosti, o ktorých sme sa zmienili, ako aj z dôvodu určitej relativity, zavedenej použitím predpokladu rovnosti molekulových váh polypropylénových a polyetylénových segmentov pri odvodzovaní rovnice (3), považujeme za výhodnejšie a presnejšie stanoviť pomer k_3/k_2 na základe celkovej účinnosti zosietenia, tak ako sme uviedli v práci [5]. Z tých istých dôvodov považujeme za správnejšie počítat interpolymérnu účinnosť zosietenia zmesi podľa rovnice (1) zo stanovenej hodnoty pomeru k_3/k_2 .

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ СОПОЛИМЕРА СМЕСИ АТАКТИЧЕСКИЙ ПОЛИПРОПИЛЕН—ПОЛИЭТИЛЕН—ДИКУМИЛПЕРЕКИСЬ

М. Лазар, Я. Бартонь

Лаборатория полимеров Словацкой академии наук,
Братислава

На основании соотношения описывающего зависимость сополимерной эффективности сшивания (определяемой количеством поперечных связей между макромолекулами атактического полипропилена и полиэтилена на один мол разложенной дикумилперекиси) смеси атактического полипропилена с полиэтиленом от ее состава было рассчитано отношение констант скорости переноса на полипропилен и полиэтилен. Полученная таким путем величина отношения сопоставлялась с величиной полученной из общей эффективности сшивания смеси. Было найдено, что реакция кумилоксирадикала с структуральной единицей полипропилена в 3,8 раза быстрее чем с единицей полиэтилена.

Preložil O. Kyseľ

INTERPOLYMER EFFICIENCY OF CROSS-LINKING OF THE ATACTIC POLYPROPYLENE—POLYETHYLENE—DICUMYL PEROXIDE BLEND

M. Lazár, J. Bartoň

The Laboratory of Polymers, Slovak Academy of Sciences,
Bratislava

Based upon the equation describing the relation of the interpolymer efficiency of cross-linking of the blend (defined as the number of cross-links among the macromolecules of the atactic polypropylene and polyethylene for one mole of decomposed dicumyl peroxide) to the composition of the mixture: atactic polypropylene—polyethylene—dicumyl peroxide, the ratio of the rate constants of the transfer to polypropylene and polyethylene was determined and compared with the value of the ratio established from the total efficiency of the cross-linking of the blend. It was found out, that cumyloxy-radical reacts with the basic unit of polypropylene 3.8 times faster than with that of polyethylene.

Preložil I. Kompiš

LITERATÚRA

1. Bartoň J., *Kandidátska dizertačná práca*. Laboratórium polymérov SAV, Bratislava 1965.
2. Miller A. A., *J. Polymer Sci.* **42**, 441 (1960).
3. Loan L. D., *J. Polymer Sci.*, Part A, Vol. **2**, 2127 (1964).
4. Rado R., Šimúňková D., Malák L., *Vysokomolekularnyje sojedinenija* **4**, 304 (1962).
5. Bartoň J., Lazár M., *Diskusný príspevok na Sympóziu o makromolekulovej chémii IUPAC (Preprint P 40)*, Praha 1965.
6. Murray R., Kapenakas H., *Ind. Eng. Chem.* **49**, 869 (1957).
7. Doehnert D. F., Mageli O. L., *Mod. Plastics* **36**, 142 (1959).
8. Kuhlmann A. G., Gerschson A. I., *Z. anal. Chem.* **106**, 145 (1936).
9. Loan L. D., *J. Polymer Sci.*, Part A, Vol. **2**, 3053 (1964).

Do redakcie došlo 19. 5. 1965

*Adresa autorov:**Inž. Milan Lazár, CSc., inž. Jaroslav Bartoň, CSc., Laboratórium polymérov SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.*