

## Mechanická degradácia ataktického polypropylénu

A. ROMANOV

*Laboratórium polymérov Slovenskej akadémie vied,  
Bratislava*

*Venované prof. dr. Jurajovi Gašperíkovi k 60. narodeninám*

Študovala sa mechanická degradácia ataktického polypropylénu, uskutočnená v laboratórnom plastikátore. Priebeh degradácie pri 0 °C dáva predpoklady pre použitie ataktického polypropylénu na jeho mechanochemickú modifikáciu monomérmí.

Štúdium mechanickej degradácie polymérov okrem teoretického záujmu poskytuje aj údaje o možnostiach mechanochemickej syntézy sledových, resp. očkovaných kopolymérov. Ako zdroj mechanických účinkov, využívaných v súčasnosti na deštrukciu polymérov, je plastikácia (pri polyméroch typu elastomérov) [1, 2], mletie (obvykle pri práškovitých materiáloch) [3—5], pri polyméroch v roztoku ultrazvuk [6—9], hydraulický efekt [10], pretláčanie cez kapiláry [11], miešanie rýchlostnými miešačkami [12], zmrazovanie (kryolýza) a rozmrazovanie (defrostácia) [13], ako aj napučívanie zosieteného alebo silne zapleteného polyméru ([2], str. 97). Praktické využitie zaznamenal doteraz len prvý, resp. druhý spôsob. Vyhliadky na využitie má ešte hydraulický efekt, kým ostatné spôsoby sú zaujímavé viac-menej len z teoretického hľadiska.

V tejto práci sme študovali mechanickú degradáciu ataktického polypropylénu plastikáciou za účelom získania informácií o možnostiach jeho mechanochemickej modifikácie monomérmí.

### Experimentálna časť

#### *Frakcionácia ataktického polypropylénu (aPP)*

Ataktický polypropylén (výrobok n. p. Slovnaft) sme trikrát rozpúšťali v éteri a vyzrážali do acetónu. Týmto postupom sme aPP zbavili jednak stereoblokov (ktoré sú v éteri nerozpustné), jednak prvých nízkomolekulových podielov (rozpustných v acetóne). Vlastnú frakcionáciu sme uskutočnili z ca 1 %-ného toluénového roztoku. Na obmedzenie lokálneho spoluvyzrážania sme ako zrážadlo pridávali zmes toluén—metylalkohol v pomere 1 : 0,9, čo v celkovom pomere rozpúšťadlo—zrážadlo bolo 8 : 1. Vysokomolekulový podiel sme zo systému separovali po sedimentácii. Aby sme získali homogénnu zásobu polyméru, vysokomolekulové podiely z jednotlivých frakcií sme spolu rozpustili v éteri a vyzrážali do metanolu. Polymér sme potom sušili za vákuu do konštantnej váhy.

#### *Stanovenie molekulovej váhy*

Molekulová váha sa stanovila v zriedovacom Ubbelohdeho kapilárnom viskozimetri s prietokovým časom 64 sekúnd benzénu ako rozpúšťadla pri teplote 30 °C. Pre výpočet molekulovej váhy sa použili konštanty  $K = 33,8 \cdot 10^{-5}$ ,  $\alpha = 0,67$  [14].

### Mechanická degradácia

Degradácia sa uskutočnila v laboratórnom plastikátore podľa W. F. Watsona a D. Wilsona [15] pri 0 a 25 °C a pri 300 ot./min. za prídavku jódu, maleínanhydridu a v dusíkovej atmosfére. Jód sa prídával v parách, ktoré boli strhávané dusíkom (prietok 0,28 l/min.) z prebublávačky umiestenej pred ústím pracovnej komôrky. Na zabezpečenie dostatočného množstva sa jód pridával 20 minút pred vlastnou degradáciou, pričom sa zachytával na polyméri a v prvých štádiách chodu stroja sa zamiešal do látky. Počas degradácie bolo v polyméri 3–4 % jódu. Pracovná komôrka plastikátora sa temperovala pomocou ultratermostatu metanolom a suchým ľadom. Pracovná teplota sa posudzovala z teploty temperovacieho prostredia, meranej tesne za ústím komôrky plastikátora.

### Výsledky a diskusia

Vplyv teploty v podmienkach vzdušnej atmosféry na mechanickú deštrukciu ataktického polypropylénu sme sledovali v skoršej práci [16]. Túto štúdiu sme teraz rozšírili o degradáciu v inertnej atmosfére a za použitia akceptorov radikálov (jódu a maleínanhydridu). Kinetiku deštrukcie sme vo všetkých prípadoch posudzovali zo vzťahu ([5], str. 41; [17]):

$$M_{\tau} = (M_0 - M_{\infty}) \cdot e^{-k\tau} + M_{\infty},$$

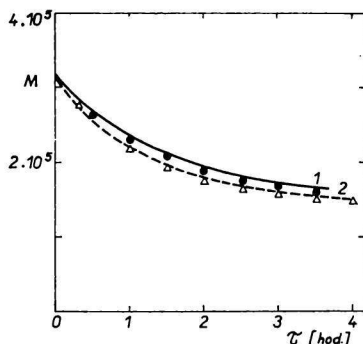
kde  $M_{\tau}$  = molekulová váha polyméru v čase  $\tau$ ,

$M_0$  = východisková molekulová váha polyméru,

$M_{\infty}$  = molekulová váha najmenšieho fragmentu v čase  $\tau = \infty$ ,

$k$  = rýchlostná konštanta deštrukcie (stanovená z log tvaru tejto rovnice).

Na obr. 1 je znázornený priebeh degradácie ataktického polypropylénu pri 25 °C v inertnej (dusíkovej) atmosfére a porovnáva sa s priebehom degradácie na vzduchu. Rýchlostná konštanta deštrukcie  $k$  v dusíkovej atmosfére



Obr. 1. Porovnanie kinetických kriviek mechanickej deštrukcie ataktického polypropylénu pri 25 °C v dusíkovej (krivka 1) a vo vzdušnej (krivka 2) atmosfére. ● vypočítané pri  $k = 0,3$  pre dusíkovú atmosféru,  $\Delta$  pri  $k = 0,35$  pre vzdušnú atmosféru.

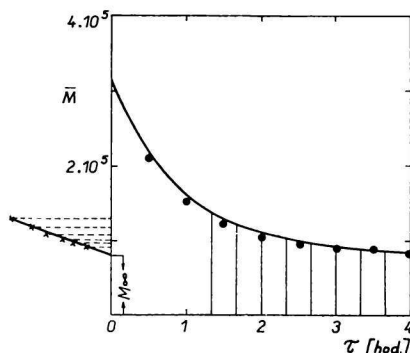
má hodnotu 0,3 a je o 0,05 nižšia než hodnota  $k$  z degradácie na vzduchu. Rozdiel v hodnotách  $k$  sa vysvetľuje rekombináciou makroradikálov v podmienkach inertnej atmosféry.

V oboch prípadoch je  $k$  relatívne nízke, priebeh degradácie je dost monotónny. Ak sa sleduje efektívnosť degradácie, je výhodné uskutočňovať ju pri teplotách v okolí  $T_g$  (záporný tepelný koeficient mechanickej deštrukcie).  $T_g$  ataktického polypropylénu sme stanovili dynamicko-mechanicou metódou a má hodnotu  $-5^\circ\text{C}$  [18]. Ako východiskovú teplotu degradácie sme však zvolili  $0^\circ\text{C}$ , čo sa nám zdá z hľadiska mechanochemickej modifikácie ataktického polypropylénu monomérmi výhodnejšie. Keď uvažujeme, že na aPP pôsobíme pomerne rýchlymi zmenami účinkov napätia, môže sa aPP už pri tejto teplote chovať viac-menej ako krehká látka. Ďalšie zníženie teploty by bezpochyby malo za následok urýchlenie deštrukcie, avšak polymér sa pod  $T_g$  stáva veľmi tvrdým a pre použitý druh plastikátora nevhodným.

Potlačenie, resp. vylúčenie rekombinácie makroradikálov vzniknutých degradáciou predpokladá použitie účinných akceptorov. Maleínanhydrid, opisovaný v literatúre ako akceptor radikálov, neosvedčil sa v uvažovanom prípade, keďže spôsoboval značný prenos na polypropylénový retazec. Na rozdiel od maleínanhydridu za prítomnosti jódu sa predpokladá reakcia



Ak pripustíme, že v daných experimentálnych podmienkach sa zabezpečili optimálne podmienky (dostatok jódu z hľadiska deaktivácie radikálov a pritom zanedbateľné množstvo z hľadiska vplyvu na fyzikálne vlastnosti polyméru), získané údaje o rýchlosti deštrukcie v uvažovanom prípade budú postačujúce. Kinetická krivka tejto degradácie je na obr. 2. Vytiahnutá krivka je zakreslená z experimentálnych údajov, kým (●) predstavujú vypočítaný priebeh za použitia rýchlostnej konštanty  $k = 0,53$ . Ak berieme do úvahy, že sa vychádzalo z molekulej váhy  $3,2 \cdot 10^5$  a že rozdiel medzi  $M_{\tau_4}$  a  $M_\infty$



Obr. 2. Kinetická krivka mechanickej deštrukcie ataktického polypropylénu za prítomnosti jódu ako akceptora radikálov pri  $0^\circ\text{C}$ . Krivka je z experimentálnych bodov, kým (●) sú vypočítané pri  $k = 0,53$ .

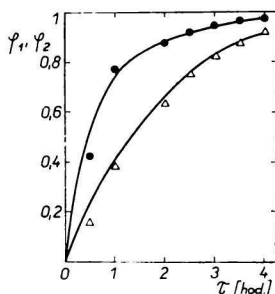
je len  $3,8 \cdot 10^3$ , možno usúdiť, že rýchlosť tejto deštrukcie je v uvažovaných podmienkach dostatočná aj z hľadiska mechanochemickej modifikácie. Pritom reaktivita polypropylénových radikálov, vyplývajúca z jeho chemického zloženia (metylové skupiny s aktivačným účinkom na terciárnych uhlíkových atómov), je postačujúca pre relatívne širokú stupnicu monomérov (o. i. metylmetakrylátu, styrénu, maleinanhidridu a ich zmesi) [19].

Na doplnenie opisu priebehu deštrukcie je výhodné pomocou molekulovej váhy  $M_0$ , molekulovej váhy  $M_\tau$  v čase  $\tau$  a  $M_\infty$  graficky vyjadriť veličiny  $\varphi_1$  a  $\varphi_2$  ako  $f(\tau)$  ([5], str. 45). Pritom

$$\varphi_1 = \frac{M_0 - M_\tau}{M_0 - M_\infty},$$

$$\varphi_2 = \varphi_1 \frac{M_\infty}{M_\tau}.$$

Ako zo vzťahov vyplýva, veličina  $\varphi_1$  udáva pomer zníženia molekulovej váhy v danom momente  $\tau$  k medznému prípadu zníženia, pričom sa môže meniť od 0 do 1. Veličina  $\varphi_2$  dopĺňa tento opis tým, že odráža priebeh deštrukcie z hľadiska rýchlosti a dáva presnejší výraz priblíženia k hranici deštrukcie.



Obr. 3. Priebeh degradácie ataktického polypropylénu za prítomnosti jódu pri  $0^\circ\text{C}$ , vyjadrený pomocou  $\varphi_1$  (○) a  $\varphi_2$  (△).

Na obr. 3 je pomocou  $\varphi_1$  a  $\varphi_2$  vyjadrený priebeh degradácie aPP pri  $0^\circ\text{C}$  za prítomnosti jódu. Ako vyplýva z obr. 3, za  $\tau = 4$  sme sa značne priblížili k medznej hodnote deštrukcie. Predĺžovanie času plastikácie v uvažovaných podmienkach prakticky už nemá význam.

## Záver

Študovala sa mechanická degradácia ataktického polypropylénu v inertnej atmosfére za prítomnosti jódu ako akceptora radikálov. Grafickou extrapoláciou kinetických kriviek degradácie sa zistila limitná hodnota molekulovej váhy odbúraného polyméru a rýchlostná konštanta deštrukcie  $k$ . Zistilo sa,

že degradácia ataktického polypropylénu je dostatočne rýchla, čo dáva predpoklady pre jeho využitie na mechanochemickú prípravu modifikovaných kopolymérov. Z hľadiska dobrej účinnosti mechanochemickej modifikácie sa predpokladá, že molekulová váha východiskového polyméru nemá byť menšia než  $3 \cdot 10^5$ .

## МЕХАНИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ АТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

А. Романов

Лаборатория полимеров Словацкой академии наук,  
Братислава

Изучалась механическая деструкция атактического полипропилена в инертной атмосфере в присутствии йода как акцептора радикалов. Деструкция осуществлялась в лабораторном пластикаторе с двумя улитками (верхней неподвижной а нижней подвижной) при 300 об./мин. Графической экстраполяцией кинетических кривых деструкции определялось предельное значение молекулярного веса деструктируемого полимера при температуре  $0^\circ$  ( $M_\infty = 83 \cdot 10^4$ ) и используя это значение из логарифмического вида уравнения  $M_r = Ae^{-kr} + M_\infty$  была определена константа деструкции  $k$ , значение которой в присутствии йода составляет 0,53. Так как было найдено, что скорость деструкции атактического полипропилена достаточная, есть все предположения использовать этот полимер для механохимического приготовления модифицированных сополимеров. Исходя из критерия эффективности механохимической модификации предполагается, что молекулярный вес исходного полимера не должен быть меньше чем  $3 \cdot 10^5$ .

*Preložil O. Kysel*

## THE MECHANIC DEGRADATION OF THE ATACTIC POLYPROPYLENE

A. Romanov

The Laboratory of Polymers, Slovak Academy of Sciences,  
Bratislava

The degradation of the atactic polypropylene in the inert atmosphere and in the presence of iodine as the acceptor of radicals was studied. The degradation was carried out using the laboratory masticator with two scroll faces (the upper was stationary and the bottom one movable) at 300 r. p. m. By the graphic extrapolation of the kinetic curves of the rates of degradation the limit values of the molecular weight of the degraded polymer, approachable at  $0^\circ\text{C}$  ( $M_\infty = 83 \cdot 10^4$ ) were found. By means of it, from the logarithmic expression of the equation  $M_r = Ae^{-kr} + M_\infty$  the rate constant of destruction  $k$  was determined, the value of which at  $0^\circ\text{C}$ , using iodine, is 0.53. It was found out, that the degradation of the atactic polypropylene is fast enough to enable its utilisation for the mechano-chemical preparation of the modified copolymeres. From the point of view of the good efficiency of the mechano-chemical modification it is supposed the molecular weight of the starting polymer should not be lower than  $3 \cdot 10^5$ .

*Preložil I. Kompiš*

## LITERATÚRA

1. Ceresa R. J., *The Plastics Institute Transactions and Journal* **28**, 178 (1960).
2. Ceresa R. J., *Block and Graft Copolymers*, 75. Butterworths, London 1962.
3. Grohn H., Bischof K., *Plaste u. Kautschuk* **8**, 361 (1959).
4. Grohn H., Bischof K., *Plaste u. Kautschuk* **4**, 180 (1962).
5. Barambojm N. K., *Mechanochimija polimerov*, 42 n., 227 n. INTL RSFR, Moskva 1961.
6. Elpiner I. E., *Akustičeskij ž.* **5**, 133 (1959).
7. Elpiner I. E., *Uspechi chim.* **24**, 4 (1960).
8. Sata N., Okuyama M., *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges phys. Chem.* **58**, 196 (1954).
9. Masataka Okuyama, *Z. Elektrochem.* **58**, 565 (1955).
10. Akutin M. S. a spol., SSSR pat. 127 392 (1960).
11. Pohl H. A., Lund J. K., *SPEJ.* **15**, 390 (1959).
12. Alexander P., Fox M., *J. Polymer Sci.* **12**, 533 (1954).
13. Berlin A. A., *Uspechi chim.* **27**, 94 (1958).
14. Kurata M., Stockmayer W. H., *Fortschr. Hochpolymer.-Forsch.* **3**, 296 (1963).
15. Watson W. F., Wilson D., *J. Sci. Instr.* **31**, 98 (1954).
16. Romanov A., *Plaste u. Kautschuk* (v tlači).
17. Barambojm N. K., *Dokl. Akad. nauk SSSR* **114**, 568 (1957).
18. Romanov A., Neuvěřené výsledky.
19. Romanov A., Neuvěřené výsledky.

Do redakcie došlo 3. 9. 1965

*Adresa autora:*

*Inž. Andrej Romanov, Laboratorium polymérov SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.*