

Očkovanie polypropylénu styrénom (I) Použitie redoxného systému trietylén-tetramín—Fe²⁺

D. MIKULÁŠOVÁ, M. GHEORGHIU

*Katedra organickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

Práca sa zaoberá možnosťou očkovania izotaktického oxidovaného polypropylénu styrénom za použitia redoxného systému trietylén-tetramín—síran železnatý v rozmedzí teplôt 15—45 °C. Sleduje sa vplyv jednotlivých zložiek polymerizačného systému na množstvo celkovo vznikajúceho polyméru a na množstvo naočkovaného polyméru.

Poly- α -olefíny možno vcelku výhodne očkovať prostredníctvom hydroperoxidických skupín vytvorených na polymérnych reťazcoch. Na obmedzenie súčasne vznikajúceho homopolyméru sa využíva redukčne-oxidačný aktivačný systém, ktorým možno zabrániť vzniku radikálov HO•. Okrem toho redoxné systémy podstatne znižujú aktivačnú energiu rozpadu hydroperoxidických skupín. To umožňuje pracovať pri nižších teplotách a tak obmedziť jednak termickú polymerizáciu, jednak prenos reťazovej reakcie, ktorý má vo všeobecnosti vyššiu aktivačnú energiu než reakcia rastu.

Na očkovanie sa zatiaľ použil len obmedzený počet redoxných systémov. Napríklad D. J. Metz a R. B. Mesrobian [1] použili na očkovanie polymérneho peroxidovaného izopropylstyrénu metylmetakrylátom FeSO₄ · 7H₂O s Na₄P₂O₇. P. E. M. Allen so spolupracovníkmi [2] publikoval prípravu sledových kopolymérov polystyrénu s metylmetakrylátom za použitia Fe²⁺ v emulzii. R. 1957 bol patentovaný spôsob očkovania oxidovaného kaučuku vo forme latexu za použitia kyseliny etyléndiamíntetraoctovej a Fe²⁺ [3].

Pri bežných polymerizáciách sa prešetrili viaceré redoxné systémy. Pri tzv. studenej polymerizácii sa ako aktivátory skúmali polyetylénpolyamíny, ktoré so železnatou soľou dávajú účinné redoxné systémy. Polyetylénpolyamíny sa využili aj pri očkovaní polymérov. E. G. Cockbain so spolupracovníkmi [4] použil polyetylénpolyamíny pri očkovaní kaučuku vo forme latexu a G. Natta so spolupracovníkmi [5] pri očkovaní ataktického oxidovaného polypropylénu a polybuténu metylmetakrylátom a styrénom v emulzii pri teplotách 37—90 °C za neprítomnosti železnatej soli.

Na základe štúdia výsledkov dosiahnutých pri polymerizáciách rozličných monomérov, kde sa ako aktivátory využívali polyetylénpolyamíny [6—13], rozhodli sme sa na očkovanie izotaktického polypropylénu styrénom použiť trietylén-tetramín za prítomnosti Fe²⁺.

Experimentálna časť

Chemikálie a zariadenia

Polypropylén dodal Slovnaft, n. p., Bratislava. Molekulová váha stanovená viskozimetriky pri 135 °C v tetralíne bola 204 000. Obsah ataktických podielov bol 20 %. Pre vlastné použitie sa polypropylén za studena extrahoval toluénom. Po vysušení a izolovaní frakcie o zrnitosti 0,10–0,15 mm sa fluidným spôsobom pri laboratórnej teplote ozonizoval na obsah peroxidov $3,3 \cdot 10^{-2}$ mól O_2 /kg. Všetky pokusy sa robili zo zásobného množstva uvedeným spôsobom pripraveného polypropylénu.

Trietyléntetramín sa syntetizoval z etyléndiamínu a etylénchloridu podľa A. W. Hoffmanna [14]. Izolovala sa frakcia s b. v. 152–160 °C; $n_D^{25} = 1,4967$. Literatúra [4] udáva $n_D^{25} = 1,4963$. Použitá koncentrácia základného roztoku bola 10 g/l.

Síran železnatý $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ p. a. Koncentrácia základného roztoku bola 4,9850 g/l.

Fosforečnan trojsodný $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ p. a. Koncentrácia základného roztoku bola 76,28 g/l.

D-glukóza p. a. sa použila ako tzv. digerovaná glukóza. Základný roztok sa pripravil [8] čiastočnou karamelizáciou 6,25 g D-glukózy 10 minútovým varom v 250 ml 0,1 % KOH. Po ochladení sa roztok doplnil destilovanou vodou na 250 ml.

Styrén stabilizovaný, zbavený inhibítora viacnásobným pretrepaním 10 % vodným roztokom NaOH. Po premytí destilovanou vodou a vysušení bezvodým chloridom vápenatým sa vákuove predestiloval v dusíkovej atmosfére. Uschovával sa pri –15 °C.

Merzol H, emulgátor vyrábaný VEB Leuna Werke, NDR. Spektrálnou analýzou sa v ňom nezistila prítomnosť železa. Koncentrácia základného roztoku bola 50 g/l.

Dusík žiarovkársky. Dočistoval sa prechodom cez medené piliny vyhriate na 450 °C.

Zariadenie na očkovanie v emulzii pozostávalo z otočného rámu s 10 otvormi pre ca 20 ml ampulky, ktorý sa nachádzal v termostatovanom kúpeli. Teplota sa pomocou ultratermostatu udržiavala v rozmedzí $\pm 0,2$ °C. Počet otáčok bol 60–70/min.

Pracovný postup

Oxidovaný polypropylén sa navažoval do ampuliek v množstve $0,4 \pm 0,0050$ g. Ampulky s naváženým polypropylénom sa trikrát evakuovali na 0,5 torr a vákuum sa rušilo dusíkom. Styrén a zložky rozpustné vo vode sa dávkovali objemove z roztokov s presnou koncentráciou. Celkový objem sa destilovanou vodou vždy doplnil na 18 ml.

Jednotlivé zložky polymerizačného systému sa dávkovali do ampulky podľa poradia uvedeného v tomto základnom predpise: polypropylén 0,4 g, styren 3 ml, trietyléntetramín 1 ml, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 1 ml, glukóza 0,5 ml, Merzol H 3 ml, $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ 1,5 ml, destilovaná voda 8 ml.

Počas plnenia a po naplnení sa ampulka 3 minúty preplachovala dusíkom a pod dusíkom sa zatavila. Po pretrepaní sa vložila do otočného rámu v termostatovanom kúpeli. Od tohto okamihu sa počítal čas očkovania.

Po skončení očkovania sa obsah ampulky kvantitatívne preniesol na frit (S1, S2). Emulzia sa pretlačila do 50 ml kadičky. Pridaním 5 ml nasýteného vodného roztoku $CaCl_2$ sa emulzia rozrazila a vylúčený polymér sa pridal do polyméru na frite. Premytím metanolom sa odstránil styren a dôkladným premývaním horúcou destilovanou vodou zvyšky emulzného systému. Prírastok na váhe po vysušení vzorky, počítaný na pôvodnú váhu polypropylénu, sledoval sa ako celkový novovzniknutý polymér. Po odvážení sa frity so vzorkami 15 hodín extrahovali benzénom za studena. Extrakcia sa ukončila viac-

násobným premývaním horúcim benzénom. Prírastok na váhe po extrakcii a vysušení, vzťahnutý na pôvodný polypropylén, sledoval sa ako naočkovaný polymér.

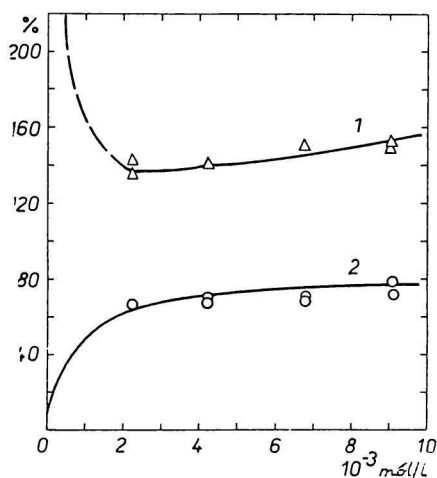
Výsledky a diskusia

V opísanom polymerizačnom systéme sa skúmal vplyv jednotlivých zložiek na očkovanie polypropylénu styrenom.

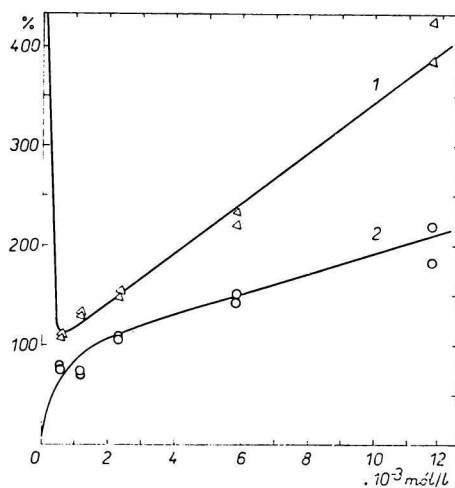
Vplyv trietyléntetramínu sa sledoval v rozmedzí koncentrácie 0—9,12 10^{-3} mól/l pri teplote 35 °C a dobe polymerizácie 5 hodín. Ostatné zložky boli podľa základného predpisu. Zistená závislosť je znázornená na obr. 1. V prípade úplného vynechania trietyléntetramínu k očkovaniu vôbec nedošlo. Vzniklo však veľké množstvo homopolyméru (ca 450 % na váhu polypropylénu).

Vplyv síranu železnatého sa sledoval do koncentrácie 11,96 10^{-3} mól/l pri rovnakých podmienkach ako v predchádzajúcom prípade. Závislosť je znázornená na obr. 2. Podobne ako je to pri trietyléntetramíne, za neprítomnosti síranu železnatého nedochádza k očkovaniu. Vzniká však ca 520 % homopolyméru. Prepočítané na monomér predstavuje toto množstvo 75 % konverziu.

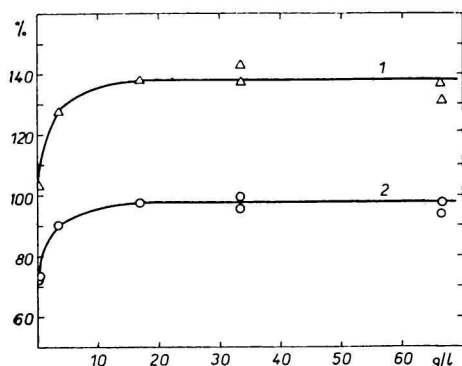
Ovplyvnenie reakcie prítomnosťou glukózy sa sledovalo do koncentrácie 66,6 g/l. Reakčné podmienky boli rovnaké ako v predchádzajúcom prípade. Zistená závislosť je znázornená na obr. 3.



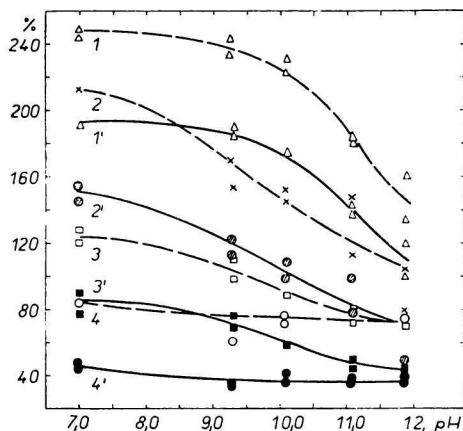
Obr. 1. Vplyv trietyléntetramínu na očkovanie polypropylénu styrenom.
1. celkový novovzniknutý polymér;
2. naočkovaný polymér.



Obr. 2. Vplyv síranu železnatého na očkovanie polypropylénu styrenom.
Označenie kriviek ako na obr. 1.

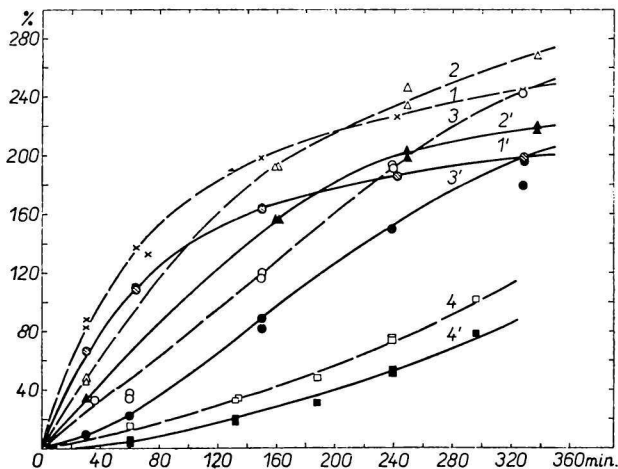


Obr. 3. Vplyv D-glukózy na očkovanie polypropylénu styrenom. Označenie kriviek ako na obr. 1.



Obr. 4. Vplyv pH na očkovanie polypropylénu styrenom pri rozličnom mólovom pomere trietylntetramín : síran železnatý. Krivka 1,1' — 2,0; 2,2' — 3,3; 3,3' — 5,0; 4,4' — 10,0.

Prerušovaná čiara — celkový novovzniknutý polymér; plná čiara — naočkováný polymér.



Obr. 5. Časový priebeh očkovania polypropylénu styrenom pri rozličných teplotách.

Krivka 1,1' — 45 °C; 2,2' — 35 °C; 3,3' — 25 °C; 4,4' — 15 °C.

Prerušovaná čiara — celkový novovzniknutý polymér; plná čiara — naočkováný polymér.

Na základe literatúry sa dal predpokladať výrazný vplyv pH na aktivitu redoxného systému trietylntetramín—síran železnatý. Preto sme skúmali jeho vplyv aj pri rozličných mólových pomeroch trietylntetramín síran železnatý. Aby sa vylúčili vplyvy spôsobené použitím rozličných pufov na očkovanie, nastavovalo sa pH len 0,2 N-NaOH. Zistené závislosti sú uvedené na obr. 4.

Pri optimálnom pH 7 a pri koncentrácii trietyléntetramínu $4,56 \cdot 10^{-3}$ mól/l a síranu železnatého $2,28 \cdot 10^{-3}$ mól/l sa sledoval časový priebeh očkovania pri štyroch teplotách v rozmedzí 15—45 °C (obr. 5). Zo smerníc počiatočných úsekov kriviek sa orientačne zistila efektívna aktivačná energia očkovania, ktorá sa približne rovná 8 kcal/mól.

Na základe týchto výsledkov možno povedať, že zo sledovaných faktorov majú najväčší vplyv na jednej strane súčasná prítomnosť trietyléntetramínu a síranu železnatého, na druhej strane pH. Z dvojice trietyléntetramín—síran železnatý účinnejšou zložkou je síran železnatý, ktorého obsah podstatnejšie ovplyvňuje výsledky očkovania. Zistenie optimálnej koncentrácie týchto zložiek tvorí náplň ďalšej práce.

Maximálne rýchlosti sa dosiahli pri pH 7. J. R. Orr a H. L. Williams [10] pre kuménhydroperoxid zistili optimálnu hodnotu pH 10,5—11,2. Možno preto usudzovať, že optimálna hodnota pH závisí nielen od druhu polyamínu, ale aj od druhu peroxidu. Vplyv pH so vzrastajúcou koncentráciou síranu železnatého je stále výraznejší. To by nasvedčovalo, že pri vyšších hodnotách pH časť FeSO_4 hydrolyzuje a stáva sa neúčinnou. Zvýšením koncentrácie trietyléntetramínu sa vplyv pH do značnej miery obmedzí.

Dosiahnuté výsledky sú v podstate v zhode s publikovanými prácami z oblasti skúmania polymerizácií za použitia systému trietyléntetramín—síran železnatý. Zistené optimálne pH 7 sa však značne líši od hodnôt zistených viacerými autormi pre podobné redoxné systémy. Možno to odôvodniť tým, že pri očkovaní v emulznom, resp. suspenznom systéme sa iniciátor, ktorý je polymérneho charakteru, nachádza v organickej fáze, zatiaľ čo pri studených polymerizáciách je iniciátor rozpustený vo vodnej fáze. Z tohto hľadiska je pravdepodobné, že chovanie oboch systémov v závislosti od pH bude odlišné.

ПРИВИВКА СТИРОЛА К ПОЛИПРОПИЛЕНУ (I)
 ПРИМЕНЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ
 ТРИЭТИЛЕНТЕТРАМИН— Fe^{2+}

Д. Миклашова, М. Георгиу

Кафедра органической технологии Словацкого политехнического института,
 Братислава

Изучалась прививка стирола к изотактическому окисленному полипропилену, применяя окислительно-восстановительную систему триэтилентетрамин—сернокислое закисное железо в интервале температур 15—45°. Было найдено, что для образования привитого полимера важно одновременное присутствие обоих компонентов окислительно-восстановительной системы при оптимальном значении pH 7. Если исключить триэтилентетрамин или же сернокислое закисное железо из полимеризационной системы, при данных условиях прививки не происходит, но образуется большое количество гомополимера.

Preložila T. Dillingerová

PFROPFUNG DES POLYPROPYLENS MIT STYROL (I)
ANWENDUNG DES REDOXSYSTEMS TRIÄTHYLENTETRAMMIN—Fe²⁺

D. Mikulášová, M. Gheorghiu

Lehrstuhl für organische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

In der vorliegenden Arbeit wurde die Möglichkeit der Pfropfung des isotaktischen oxidierten Polypropylens mit Styrol untersucht, u. zw. unter Anwendung des Redoxsystems Triäthylentetrammin—Eisen(II)-sulfat und im Temperaturbereich 15—45 °C. Es wurde festgestellt, daß für die Bildung des Pfropfpolymeren die gleichzeitige Anwesenheit beider Komponenten des Redoxsystems bei dem optimalen Wert von pH 7 von Bedeutung ist. Bei der Ausschließung des Triäthylentetrammins bzw. des Eisen(II)-sulfats aus dem Polymerisationssystem findet die Pfropfung unter angewandten Bedingungen nicht statt. Es entsteht dagegen eine große Menge des Homopolymeren.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Metz D. J., Mesrobian R. B., *J. Polymer Sci.* **14**, 345 (1955).
2. Allen P. E. M., Downer J. M., Hastings G. W., Melville H. W., Molyneux P., Urwin J. R., *Nature* **177**, 910 (1956).
3. Brit. pat. 832 693 (1957).
4. Cockbain E. G., Pendle T. D., Turner D. T., *Chem. Ind.* **1958**, 759.
5. Natta G., Beati E., Severini F., *J. Polymer Sci.* **34**, 685 (1959).
6. Whitby G. S., Wellman H. L., Floutz V. W., Stephens H. L., *Ind. Eng. Chem.* **42**, 445 (1950).
7. Spolsky R., Williams H. L., *Ind. Eng. Chem.* **42**, 1847 (1950).
8. Embree G. S., Spolsky R., Williams H. L., *Ind. Eng. Chem.* **43**, 2553 (1951).
9. Orr J. R., Williams H. L., *Discussions Faraday Soc.* **14**, 170 (1953).
10. Orr J. R., Williams H. L., *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 12, 3321 (1959).
11. Belonovskaja G. P., Dolgoplosk B. A., Vasjutina Ž. D., Kulakova M. N., *Izv. Akad. nauk SSSR, otd. chim. nauk* **1958**, 24.
12. Razumovskij S. D., Medvedev S. S., *Izv. Akad. nauk SSSR, otd. chim. nauk* **1958**, 973.
13. Jarnagin R. C., Wang Jui R., *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 6477 (1958).
14. Hoffmann A. W., *Ber.* **23**, 3712 (1890).

Do redakcie došlo 10. 1. 1964
V revidovanej podobe 4. 5. 1964

Adresa autorov:

Doc. inž. Darina Mikulášová, C. Sc., Katedra organickej technológie SVŠT, Bratislava,
Kollárovo nám. 2.

Inž. Milneá Gheorghiu, Brno, Výstavní 5.