

POLYMERIZÁCIA VINYLIDÉNCHLORIDU ZA PRÍTOMNOSTI ROZPÚŠŤADIEL

A. HRIVÍK, M. LAZÁR, Š. KOVÁČ

Katedra organickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Výskumný ústav káblov a izolantov v Bratislave

V súčasnej dobe je už známe, že rozpúšťadlá pri polymerizačných reakciách nepôsobia len ako zriedčovadlá, ale sú zároveň aj aktívnou zložkou týchto reakcií, ktorá môže ovplyvniť jednak rýchlosť polymerizácie, jednak dĺžku polymérneho reťazca. Hlbším štúdiom vplyvu rozpúšťadla na voľné radikály pri polymerizačných reakciách v homogénnom prostredí sa zaoberali G. M. Burnett a L. D. Loan [1]. Ak sa však polymerizácia uskutočňuje za heterogénnych podmienok, t. j. ak sa polymér počas polymerizácie vylučuje z reakčného prostredia, možno očakávať, že rozpúšťadlo v danom prípade nebude pôsobiť na reťazový proces len chemicky, ale aj fyzikálne.

J. Abere, G. Goldfinger, H. Naidus a H. Mark [2] už skôr zistili, že pri polymerizácii styrénu v metylalkohole dochádza k tvorbe produktov o vyšších molekulových váhach, ako aj k rýchlejšiemu priebehu reakcie. Na podobný jav poukázal aj A. Chapiro [3], keď uskutočnil polymerizáciu rozličných monomérov v systéme, ktorý nerozpúšťal polymér. V obidvoch prípadoch autori predpokladali, že jav zrýchlenia súvisí so zmenšením rýchlostnej konštanty končenia, obdobne ako je to v prípade „gél efektu“ v homogénnom prostredí. Na anomálnu závislosť polymerizačnej rýchlosti od koncentrácie monoméru upozornili C. H. Bamford a A. D. Jenkins [4] pri polymerizácii akrylonitrilu iniciovanej α -azo-bis-izobutyronitrilom alebo fotochemicky za prítomnosti dimetylformamidu. Dimetylformamid v tomto prípade pôsobil ako napučiavacie činidlo. Zvýšenie polymerizačnej rýchlosti pridaním dimetylformamidu vysvetľujú tým, že napučívaním sa zvyšuje efektívny koeficient rastu. Ak sa však napučívanie postupne ďalším pridávaním rozpúšťadla zväčšuje, klesá oklúzia voľných radikálov a dochádza k vzrastu koeficienta končenia, čo vedie k zníženiu rýchlosti reakcie. Pri dostatočnom množstve dimetylformamidu v rakennom systéme polymerizácia akrylonitrilu prebieha ako v homogénnom prostredí. Podobná závislosť sa zistila pri polymerizácii akrylonitrilu iniciovanej γ -lúčmi [5]. Pri polymerizácii trifluórchlóretylénu v pentachlórétáne iniciovanej benzoylperoxydom [6] sa pozorovalo tak isto maximum polymerizačnej rýchlosti pri určitom zriedení. Ako možnosť vysvetlenia nezvyklej závislosti sa uvažovalo chemické pôsobenie rozpúšťadla na reťazový proces v rôznych jeho stupňoch.

J. D. Burnett a H. W. Melville [7] pri fotochemickej iniciácii polymerizácie vinylidénchloridu za prítomnosti hexánu zistili, že rýchlosť poly-

merizácie je úmerná prvej mocnine koncentrácie monoméru. Polymér sa počas reakcie vylučoval z reakčného prostredia. V tomto prípade autori predpokladajú, že hexán sa nezúčastňuje reakcie, ale pôsobí len ako zriedovadlo. Naproti tomu M. Imoto a H. Takatsugi [8] pri polymerizácii akrylonitríu v zmesi dimetylformamidu a benzénu alebo len v samotnom benzéne s iniciátorom α -azo-bis-izobutyronitrilom a pri teplote 50 °C zistili, že poriadok reakcie sa s koncentráciou monoméru mení od 1,6 do 3. Na podobnú anomálnu závislosť poukázali N. T. Srinivasan a M. Santappa [9], ktorí usmutočnili polymerizáciu akrylonitrílu v toluéne pri teplote 60 °C za použitia α -azo-bis-izobutyronitrílu. Exponent závislosti celkovej rýchlosti polymerizácie od koncentrácie monoméru je v tomto prípade 2,5.

Cieľom tejto našej prvej práce bolo prešetriť vplyv rozličných rozpúšťadiel na rýchlosť heterogénnej polymerizácie vinylidénchloridu a určiť závislosť celkovej rýchlosti polymerizácie od koncentrácie monoméru.

Experimentálna časť

Charakteristika surovín

Pre prácu použitý vinylidénchlorid bol výrobok Chemických závodov W. Piecka v Novákoch. Stabilizovaný monomér sa destiloval v prúde dusíka a produkt sa prechovával v tmavej zábrusovej fľaši v inertnej atmosfére pri -25 °C. Vyčistený a nestabilizovaný monomér sa pred použitím pretrepal s 5 % roztokom síranu železnatého a preliat sa cez stĺpec silikagélu [10, 11].

Dusík sa pred použitím prepúšťal cez alkalický roztok pyrogalolu a sušil sa koncentrovanou kyselinou sírovou, chloridom vápenatým a filtroval sa cez sklenú vatú.

Benzoylperoxyd sa čistil prezrážaním z nasýteného chloroformového roztoku metylalkoholom.

Rozpúšťadlá sa rektifikovali na laboratórnej kolónke. Pre pokusy sa použili frakcie vrúce v rozmedzí 0,5 °C s odpovedajúcim bodom varu príslušného rozpúšťadla.

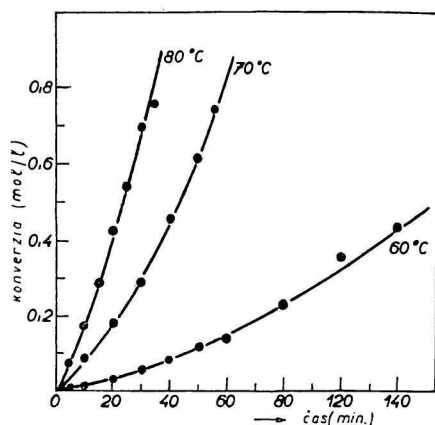
Pracovný postup

Polymerizáciu vinylidénchloridu sme za prítomnosti rozpúšťadiel a benzoylperoxydu ako iniciátora sledovali v 4 ml a 8 ml sklených zatavených ampulkách vo vodnom termostate pri teplote $80 \pm 0,2$ °C do maximálnej 10 % konverzie. Ampulky s menším obsahom sme použili pre vyššie koncentrácie, zatiaľ čo 8 ml pre nižšie koncentrácie monoméru. Tieto sme plnili reakčnou zmesou z byrety temperovanej vodou na $20 \pm 0,1$ °C, z ktorých sme vytlačili vzduch pred naplnením a po naplnení dusíkom. Tepelnú rovnováhu pri polymerizácii sme dosiahli počas jednej minúty. Po určitých časových intervaloch sme odoberali ampulky, ktoré sme okamžite podchladili na -10 °C a polymér vyžrážali desaťnásobným množstvom metylalkoholu, v ktorom sme rozpustili hydrochinón (1 g/l). Vyzrážaný polymér sme odfiltrovali na sklenom frite, premyli metylalkoholom a éterom a vysušili do konštantnej váhy pri 40 °C. Rýchlosť polymerizácie sme počítali z konverzných kriviek: pre polymerizáciu uskutočňovanú v bloku zo smernice dotyčnice v oblasti 0,2 mólu spolymerizovaného monoméru na jeden liter reakčného prostredia a v prípade rozpúšťadiel v lineárnej oblasti. Pre jednu konverznú krivku sme použili 8–10 experimentálnych meraní.

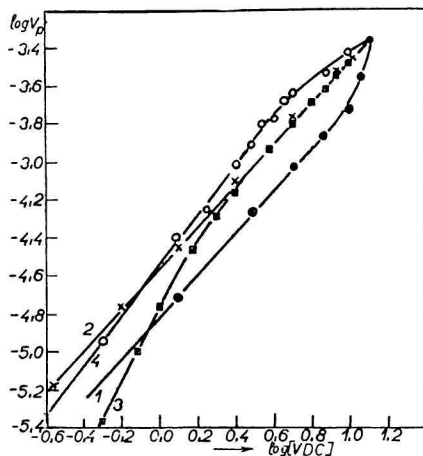
Výsledky

Polymerizácia v bloku

Polymerizáciou vinylidénchloridu v bloku za prítomnosti benzoylperoxydu ako iniciátora v rozmedzí teplôt 40–60 °C sa zaoberali viacerí autori [11, 12, 13]. Vo všetkých prípadoch sa zistilo, že v počiatočnom štádiu reakcie dochádza k zvýšeniu rýchlosti s konverziou. Pretože teplota značne ovplyvňuje počiatočné zvýšenie rýchlosti, uskutočnili sme polymerizáciu vinylidénchloridu pri teplotách 60 °C, 70 °C a 80 °C. Výsledky pokusov ukazuje graf 1.



Graf 1. Blokovaná polymerizácia vinylidénchloridu. Závislosť konverzie (mól/l) od času (min.) pre teploty 60 °C, 70 °C a 80 °C. Koncentrácia benzoylperoxydu $8,26 \cdot 10^{-3}$ mólov/l.



Graf 2. Logaritmická závislosť rýchlosti polymerizácie (V_p) od koncentrácie vinylidénchloridu [VDC] v 1,1,2-trifluórtrichlórétáne (1), chloroforme (2), benzéne (3) a cyklohexanóne (4) pri koncentrácii benzoylperoxydu $8,26 \cdot 10^{-3}$ mólov/l a teplote 80 °C.

Ako vidieť z grafu 1, teplota značne ovplyvňuje počiatočné zvýšenie rýchlosti a pri 80 °C zrýchlenie je len nepatrné. Celková aktivačná energia vypočítaná z rýchlosti polymerizácie pri troch rôznych teplotách je 16,1 kcal/mól, čo je v dobrej zhode s hodnotou 14,5 kcal/mól, ktorú zistil Z. Macháček [11].

Polymerizácia za prítomnosti rozpúšťadiel

O polymerizácii vinylidénchloridu za prítomnosti rozpúšťadiel, iniciovanej benzoylperoxydom, nenašli sme v literatúre nijaké údaje. Preto sme uskutočnili orientačne polymerizáciu v rozličných chlórovaných alifatických, aromatických a hydroaromatických rozpúšťadlách. Vypočítanú rýchlosť polymerizácie pre jednotlivé rozpúšťadlá za uvedených podmienok udáva tab. 1.

Tabuľka 1

Rýchlosť polymerizácie vinylidénchloridu za prítomnosti rozličných rozpúšťadiel pri koncentrácii monoméru 5,033 mólu/l, koncentrácii benzoylperoxydu $8,26 \cdot 10^{-3}$ mólov/l a teplote 80°C

Rozpúšťadlo	Rýchlosť polymerizácie mól/l s 10^{-5}
1,1,2-trifluórtrichlóretán	9,15
acetón	11,3
cyklohexán	12,2
toluén	14,3
1,2-dichlóretán	16,1
benzén	16,1
tetrachlórmétán	16,1
chloroform	16,8
dekalín	19,5
pentachlóretán	20,0
tetrachlóretán	22,1
cyklohexanón	23,3

Na základe týchto pokusov prešetrili sme vplyv najmä 1,1,2-trifluórtrichlóretánu, benzénu, chloroformu a cyklohexanónu na rýchlosť polymerizácie vinylidénchloridu. Dosiahnuté výsledky sú znázornené na grafe 2, ktorý ukazuje závislosť rýchlosti polymerizácie od koncentrácie monoméru pri konštantnej koncentrácii iniciátora vzhľadom na objem reakčnej zmesi.

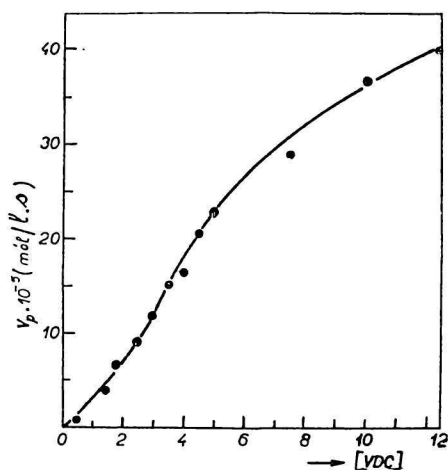
Už z tab. 1 vidieť, že z uvedených rozpúšťadiel najnižšia rýchlosť polymerizácie je v 1,1,2-trifluórtrichlóretáne. Konverzné krivky s rôznou koncentraciou monoméru majú obdobný charakter ako krivky pri polymerizácii v bloku. Polymér sa od začiatku reakcie vylučoval vo forme jemného nnapučaného prášku. Poriadok reakcie vzhľadom na koncentráciu monoméru sa mení od 1 do 3,5.

Polymerizácia uskutočňovaná v chloroforme sa zásadne líši od polymerizácie v 1,1,2-trifluórtrichlóretáne. Konverzné krivky majú lineárny priebeh bez počiatočného zrýchlenia a polymér v reakčnom prostredí silne napučiaava. Závislosť rýchlosti polymerizácie od koncentrácie vinylidénchloridu je znázornená na grafe 2, z ktorej sa dá zistiť, že poriadok reakcie sa v celom rozmedzí koncentrácie monoméru rovná jednej. Chloroform v tomto prípade sa javí len ako zriedovadlo.

Závislosť rýchlosti polymerizácie od koncentrácie monoméru za prítomnosti benzénu udáva krivka 3. Zistený poriadok reakcie sa v tomto prípade

znižuje od 2 do 1. Vytvorený polymér sa podobne ako pri polymerizácii v chloroforme vylučuje z reakčného prostredia v silne napučanom stave.

Pre polymerizačný systém vinylidénchlorid—cyklohexanón je charakteristické, že do koncentrácie monoméru 2 móly/l reakcia prebieha ako v homogénnom prostredí. Vzorky do tejto koncentrácie po ochladení na -10°C ostali číre, zatiaľ čo pri vyšších koncentráciách sa začína polymér postupne vylučovať a je silne napučaný. Ďalším zvyšovaním koncentrácie monoméru rýchlosť začína stúpať až do koncentrácie 5 mólov/l. Po tejto koncentrácii rýchlosť rastie úmerne so zvyšovaním koncentrácie monoméru. Túto závislosť pre lepšiu prehľadnosť znázorňujeme aj grafom 3 v normálnych súradniciach.



Graf 3. Polymerizácia vinylidénchloridu v cyklohexanóne. Závislosť rýchlosti polymerizácie (V_p) od koncentrácie monoméru $[VDC]$. Koncentrácia iniciátora $8,26 \cdot 10^{-3}$ mólov/l, teplota 80°C .

Celkovú závislosť polymerizačnej rýchlosti od koncentrácie monoméru udáva graf 2, krivka 4, z ktorej vidieť, že poriadok reakcie nie je jednoduchý, ale sa mení od 1,3 do 0,7.

Pre rozpúšťadlá 1,1,2-trifluórtrichlórétan, chloroform a cyklohexanón s koncentraciou monoméru 5,033 mólu/l a s iniciátorom $8,26 \cdot 10^{-3}$ mólov/l uskutočnili sme polymerizáciu okrem teploty 80°C aj pri teplotách 60°C a 70°C . Pre túto oblasť teplôt celková aktivačná energia je v podstate rovnaká pre všetky tri rozpúšťadlá a je vyššia ako pri polymerizácii v bloku (1,1,2-trifluórtrichlórétan 21,2 kcal/mól, cyklohexanón 21,3 kcal/mól a chloroform 20,0 kcal/mól).

Zistené predbežné výsledky dovoľujú povedať, že rozpúšťadlá v niektorých prípadoch do značnej miery ovplyvňujú rýchlosť polymerizácie. K vysvetleniu týchto faktov sa vrátíme v ďalších prácach.

Súhrn

V práci sa sledovala polymerizácia vinylidénchloridu iniciovaná benzoylperoxydom pri teplote 80 °C za prítomnosti 1,1,2-trifluórtrichlóretánu, chloroformu, benzénu a cyklohexanónu. Zistilo sa, že uvedené rozpúšťadlá majú vplyv na rýchlosť polymerizácie a na poriadok reakcie. V prípade chloroformu sa poriadok reakcie vzhľadom na koncentráciu monoméru v celom rozsahu rovná jednej. Pre 1,1,2-trifluórtrichlóretán sa poriadok mení od 1 do 3,5, pre benzén od 2 do 1 a pre cyklohexanón od 1,3 do 0,7. Zistilo sa, že pre koncentráciu monoméru 5,033 mólu/l a koncentráciu iniciátora benzoylperoxydu $8,26 \cdot 10^{-3}$ mólov/l v rozmedzí teplôt 60—80 °C sa celková aktivačná energia rovná 21 kcal/mól pre uvažované rozpúšťadlá. Aktivačná energia pre blokovú polymerizáciu vinylidénchloridu je 16,0 kcal/mól, čo je v dobrom súhlase s doteraz zistenými hodnotami.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛИДЕНХЛОРИДА В ПРИСУТСТВИИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

А. ГРИВИК, М. ЛАЗАР, Ш. КОВАЧ

Кафедра органической технологии Словацкой высшей технической школы в Bratislave
Исследовательский институт кабелей и изолянтов в Bratislave

Выводы

В работе была исследована полимеризация винилиденхлорида, инициированная перекисью бензоила при температуре 80 °C в присутствии 1,1,2-трифтортрихлорэтана, хлороформа, бензола и циклогексанона. Было обнаружено, что приводимые растворители имеют влияние на скорость полимеризации и порядок реакции. В случае хлороформа порядок реакции в отношении концентрации мономера в целом объеме равняется единице. Для 1,1,2-трифтортрихлорэтана меняется от 1 до 3,5 для бензола от 2 до 1 и для циклогексанона от 1,3 до 0,7. Было обнаружено, что для концентрации мономера 5,033 моль/лит. и концентрации инициатора перекиси бензоила $8,26 \cdot 10^{-3}$ моль/лит. в границах температур 60—80 °C общая энергия активации равняется 21 ккал/моль. Энергия активации для полимеризации в массе винилиденхлорида равняется 16,0 ккал/моль, что является в хорошем согласии с досего времени найденными результатами.

Поступило в редакцию 23. 8. 1958 г.

POLYMERISATION VON VINYLIDENCHLORID IN GEGENWART VON LÖSUNGSMITTELN

A. HRIVÍK, M. LAZÁR, Š. KOVÁČ

Lehrstuhl für organische Technologie and der Slowakischen Technischen Hochschule in Bratislava

Forschungsinstitut für Kabel und Isolierstoffe in Bratislava

Zusammenfassung

Die Autoren untersuchten in der vorliegenden Arbeit die Polymerisation von Vinylidenchlorid, welche durch Benzoylperoxyd bei einer Temperatur von 80 °C in Gegenwart von 1,1,2-Trifluortrichloräthan, Chloroform, Benzol und Cyclohexanon initiiert wird.

Es wurde festgestellt, dass die angeführten Lösungsmittel einen Einfluss auf die Polymerisationsgeschwindigkeit und die Reaktionsordnung ausüben. Im Falle des Chloroforms ist im Hinblick auf die Konzentration die Reaktionsordnung im gesamten Umfang gleich eins. Für 1,1,2-Trifluoräthan ändert sich diese Ordnung von 1—3,5, für Benzol von 2—1 und für Cyclohexan von 1,3—0,7. Es wurde festgestellt, dass für eine Konzentration des Monomeren von 5,033 Mol/Liter und eine Konzentration des Initiators, des Benzoylperoxyds, von $8,26 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter im Temperaturbereich von 60—80 °C die gesamte Aktivationsenergie für die in Betracht gezogenen Lösungsmittel gleich 21 kcal/Mol beträgt. Die Aktivationsenergie für die Blockpolymerisation von Vinylidenchlorid beläuft sich auf 16,0 kcal/Mol, was in guter Übereinstimmung mit den bisher festgestellten Werten steht.

In die Redaktion eingelangt den 23. 8. 1958

LITERATÚRA

1. Burnett G. M., Loan L. D., Trans Faraday Soc. 51, 214 (1955). — 2. Abere J., Goldfinger G., Naidus H., Mark H., J. Phys. Chem. 49, 211 (1945). — 3. Chapiro A., J. chim. phys. 47, 747 (1950). — 4. Bamford C. H., Jenkins A. D., Proc. Roy. Soc. A 228, 220 (1955). — 5. Prevot—Bernans A., C. R. 237, 1686 (1953). — 6. Lazár M., Symposium makromol. chem., č. 30 (1957). — 7. Burnett J. D., Melville H. W., Trans Faraday Soc. 46, 976 (1950). — 8. Imoto M., Takatsugi H., Makromol. Chem. 23, 119 (1957). — 9. Srinivasan N. T., Santappa M., Makromol. Chem. 26, 80 (1958). — 10. Macháček Z., Chem. listy 48, 477 (1954). — 11. Macháček Z., Chem. listy 49, 1448 (1955). — 12. Bengough W. I., Norrish R. G. W., Proc. Roy. Soc. A 218, 149 (1953). — 13. Houwink R., *Chemie und Technologie der Kunststoffe*, Leipzig 1954, 169.

Došlo do redakcie 23. 8. 1958

Adresa autorov:

Inž. Alexander Hrivák, inž. Štefan Kováč, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón.

Inž. Milan Lazár, Bratislava, Továrenská 12, Výskumný ústav kábelov a izolantov.