

Die Rolle des Emulgators bei der Pffropfung von oxydiertem Polypropylen mit Styrol in Anwesenheit von Eisen(II)-sulfat und Triethylentetramin

P. CITOVICKÝ, D. MIKULÁŠOVÁ

*Lehrstuhl für chemische Technologie der Polymeren
an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava*

Für eine optimale Ausbeute des gepfropften Polymers ist eine sehr niedrige Konzentration des Emulgators notwendig, welche sehr verschieden im Vergleich für eine typische Emulsionspolymerisation ist. Der Emulgator hat in diesem System die Rolle eines Detergenten, d. h. er ermöglicht den Kontakt der reagierenden Stoffe mit den Peroxiden auf der hydrophoben Oberfläche des Polypropylens. Es wird auch über die Rolle der Komponenten des Polymerisationssystems beim Zerfall der polymeren Peroxiden des Polypropylens und über ihren Einfluss auf die Bildung des homopolymeren Polystyrols diskutiert.

In den vorherigen Arbeiten [1—3] wurde die Pffropfungsmethode für oxydierten Polypropylen mit Styrol in Anwesenheit von FeSO_4 und Triethylentetramin in wässriger Emulsion beschrieben. Falls aus dem System FeSO_4 ausgeschieden wurde, bildete sich kein Pffropfpolymer sondern ausschließlich Homopolymer. Es zeigte sich, daß die höchste Ausbeute für das angepfropfte Polystyrol beim Molverhältnis FeSO_4 —Triethylentetramin 2 : 3 erreicht wurde. In dieser Arbeit handelt es sich um ein Studium des Einflusses des Emulgators auf den Polymerisationsverlauf im angewandten System.

Experimenteller Teil

Chemikalien

Polypropylen — in Pulverform, geliefert von dem Pilotbetrieb Výzkumný ústav makromolekulární chemie, Brno. Der isotaktische Anteil wurde durch mehrmalige Extraktion mit siedendem *n*-Heptan isoliert [4]. Fraktionen mit einer Korngröße von 0,1—0,15 mm wurden nach [1] oxydiert. Der jodometrisch bestimmte Peroxidinhalt war $2,4 \cdot 10^{-2}$ Mol O_2 /kg Polypropylen.

Styrol — der Stabilisator wurde durch Ausschütteln mit 10 % NaOH Lösung, Auswaschung mit Wasser, Trocknung mit CaCl_2 und Vakuumdestillation bei 25 Torr in Stickstoffatmosphäre entfernt.

Wasser — wurde unter Stickstoffatmosphäre in einer Glasapparatur destilliert.

Mersol-H — Erzeugnis des VEB Leuna Werke, DDR. Die Konzentration der Lösung war 25 g/L.

Kaliummyristat — rein, Erzeugnis der Fa. Carl Roth, Karlsruhe. Es wurde eine 0,66 % Lösung benützt [5].

Triethylentetramin (TET) — wurde aus Ethylendiamin und Ethylenchlorid nach [1] synthetisiert. Die Konzentration der Lösung war $6 \cdot 10^{-2}$ Mol/L.

Eisen(II)-sulfat, kristallisch p. a. — die Konzentration der Lösung war $4 \cdot 10^{-2}$ Mol/L.

Stickstoff — für Glühlampen — wurde zunächst über Kupferspänen bei 450 °C und dann in einer Kolonne mit $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ bei 170 °C nachgereinigt.

Arbeitsvorgang

Der Arbeitsvorgang bei der Pfropfung des Polypropylens und der Isolierung der Produkte der Polymerisation war ähnlich wie in der Arbeit [1]. Die Komponenten des Polymerisationssystems für die Pfropfung wurden in Ampullen in folgender Reihe und Menge dosiert: $0,400 \pm 0,005$ g oxydiertes Polypropylen, 0,5 ml FeSO_4 Lösung, 0,5 ml TET Lösung, 3 ml Styrol, das nötige Volumen der Emulgatorlösung und das Gesamtvolumen der Wasserphase wurde mit Wasser auf 15 ml nachgefüllt. Bei anderen Untersuchungen wurde das Volumen der ausgelassenen Komponenten durch Wasser ersetzt.

Der Peroxidinhalt im ozonisierten Polypropylen wurde mittels einer modifizierten jodometrischen Methode durch Ausscheidung von Jod aus KI im Medium von Eisessigsäure und Chloroform bestimmt [5, 6]. Die Proben des Polypropylens wurden nach der Polymerisation im unvollständigen Polymerisationssystem (ohne FeSO_4) von den übrigen Komponenten des Polymerisationssystems getrennt. Nach Auswaschen und kaltem Trocknen wurde in ihnen der Peroxidinhalt bestimmt.

Die Konversion des Styrols wurde als % des umgesetzten Styrols ausgedrückt. Die Konzentration der Komponenten des Polymerisationssystems wurde auf das Volumen der Wasserphase berechnet.

Die Polymerisation verlief 3 Stunden in rotierenden Ampullen in einem temperierten Bad bei 35 °C.

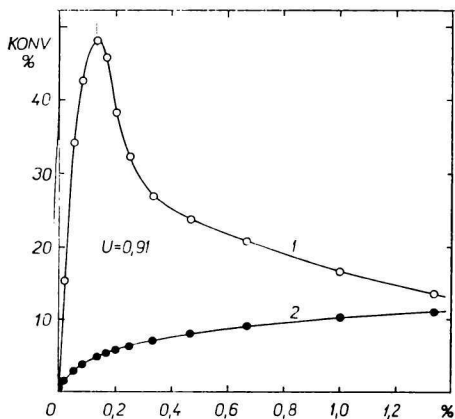


Abb. 1. Einfluß der Mersolkonzentration auf die Pfropfung des Polypropylens mit Styrol bei 35 °C nach 3 Stunden Reaktionsdauer.

1. Bildung des angepfropften Polymers;
2. Bildung des Homopolymers; U — Pfropfungswirksamkeit.

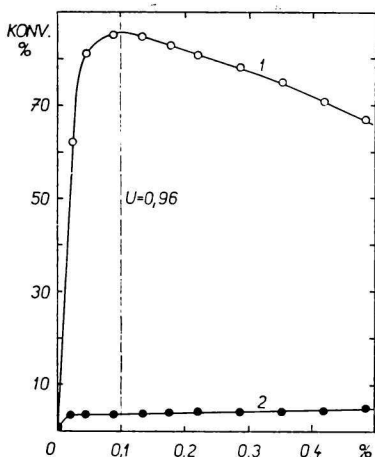


Abb. 2. Einfluß der Kaliummyristatkonzentration auf die Pfropfung des Polypropylens mit Styrol bei 35 °C nach 3 Stunden Reaktionsdauer.

1. Bildung des angepfropften Polymers;
2. Bildung des Homopolymers; U — Pfropfungswirksamkeit.

Ergebnisse und Diskussion

Bei den angeführten Polymerisationsbedingungen zeigte es sich (Abb. 1 und 2), daß die optimale Mersol- und Kaliummyristatkonzentration im Hinblick auf die Ausbeute des angepfropften Polymers überraschend niedrig ist; sie befindet sich in der Nähe von 0,1 %. Diese Konzentration ist ziemlich entfernt von denen, welche bei typischen Emulsionspolymerisationen benützt werden. Die Bildung des Homopolymers steigt monoton im Bereich der verfolgten Emulgatorkonzentrationen.

Aus der Bestimmung des Schwefels im Mersol wurde berechnet, daß die durchschnittliche Zusammensetzung $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{SO}_3\text{Na}$ ist; dann sind die Molkonzentrationen des Mersols und des Kaliummyristats bei der optimalen Wirkung sehr nahe, und zwar $3,9 \cdot 10^{-3}$ Mol/L (0,13 %) für das Mersol und $3,7 \cdot 10^{-3}$ Mol/L für das Kaliummyristat. In Anwesenheit eines Emulgators mit einer kürzeren Kohlenstoffkette (Kaliummyristat) wird bei gleicher Molkonzentration die Ausbeute des angepfropften Polymers erhöht. Da hierbei die Konversion des Homopolymers vergleichbar bleibt, erhöht sich durch diesen Einfluß die Pfropfungswirksamkeit (in Abb. 1 und 2 bezeichnet als *U*), d. h. es ändert sich das Verhältnis des angepfropften und Gesamtpolymer [7] von 0,91 auf 0,96.

Aus den experimentellen Ergebnissen scheint es, als ob der Emulgator die Pfropfungsreaktion im physikalischen Sinn beeinflusst.

Die niedrige Emulgatorkonzentration, notwendig für die optimale Ausbeute des angepfropften Polymers, hängt am wahrscheinlichsten damit zusammen, daß

Tabelle 1

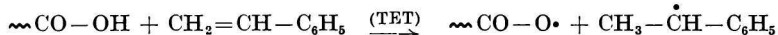
Peroxidzerfall des oxydierten Polypropylen durch Komponenten des Polymerisationssystems bei 35 °C nach 3 Stunden Reaktionsdauer

No.	Mersol (%)	TET (%)	Styrol (ml)	Peroxidzerfall (%)
1	0,13	—	—	0,8
2	—	0,029	—	2,1
3	0,13	0,029	—	1,6
4	↑ 0,13 ↓	—	↑ 3 ↓	17,6
5		0,002		21,8
6		0,012		29,7
7		0,029		36,6
8	↑ 0,50 ↓	—	↑ 3 ↓	13,2
9		0,002		18,3
10		0,012		25,3
11		0,029		33,8
12	↑ 1,00 ↓	—	↑ 3 ↓	7,7
13		0,002		12,7
14		0,012		19,0
15		0,029		26,8

der Emulgator im gegebenen System die Rolle eines Detergenten zu erfüllen hat, d. h. die hydrophobe Oberfläche des Polypropylens zu benetzen und damit den Zugang den wasserlöslichen reagierenden Komponenten zu den an der Polypropylenoberfläche gebundenen aktiven Zentren zu ermöglichen. Eine erhöhte Emulgatorkonzentration führt zur weiteren Blockierung der Polypropylenoberfläche durch Emulgatormolekülen, wodurch der Kontakt der reagierenden Stoffe erschwert wird. Die kürzere Emulgatorkette bei gleicher Molkonzentration (d. h. bei gleicher Blockierung der Polypropylenoberfläche) erleichtert den gegenseitigen Kontakt der reagierenden Stoffe.

Es war interessant zu untersuchen, wie die Komponenten des Polymerisationssystems auf den Zerfall der jodometrisch bestimmaren Peroxiden des Polypropylens wirken. Die Wirkung des FeSO_4 konnte nicht untersucht werden, da seine Anwesenheit bei der Bestimmung störend wirkt. Deshalb handelt es sich um ein System, im welchen nur Homopolymer entsteht. Aus der Tabelle 1 ist ersichtlich, daß die Komponenten des Polymerisationssystems einen Zerfall der Peroxiden des Polypropylens nur in Anwesenheit von Styrol verursachen. Das Mersol allein, oder Triethylentetramin, bzw. Mersol mit Triethylentetramin verursacht grundsätzlich keinen Zerfall.

Da es auch ohne Anwesenheit der Eisensalze zum Zerfall der jodometrisch bestimmaren Peroxiden des Polypropylens kommt, wobei eine Styrolpolymerisation auch im einfachsten Peroxid—Emulgator—Styrol—System stattfindet [5], kann vorausgesetzt werden, daß ein Teil des Homopolymers auch bei der Pfröpfung von der Reaktion [8—12]:



stammt, wobei das anwesende Triethylentetramin diese Reaktion z. B. durch Polarisierung der Bindungen der reagierenden Komponenten beschleunigen kann. Das niedermolekulare Styrolradikal befindet sich im Emulsionsmedium; mit der Erhöhung der Konzentration des Mersolemulgators vermindert sich zwar die Zerfallsgeschwindigkeit des Peroxids (in Folge der weiteren Blockierung der Polypropylenoberfläche), aber gleichzeitig werden Bedingungen zur weiteren Emulsionspolymerisation geschaffen, in Folge dessen sich der Umsatz des Homopolymers erhöht.

ÚLOHA EMULGÁTORA PRI OČKOVANÍ OXIDOVANÉHO POLYPROPYLENU STYRÉNOM ZA PRÍTOMNOSTI SÍRANU ŽELEZNATÉHO A TRIETYLÉNTETRAMÍNU

P. Citovický, D. Mikulášová

Katedra chemickej technológie polymérov Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava

Na optimálny výťažok naočkovaného polyméru je potrebná veľmi nízka koncentrácia emulgátora, vzdialená koncentráciám typickým pre emulznú polymerizáciu. Emulgátor v systéme spĺňa úlohu detergenta, t. j. umožňuje styk reagujúcich látok s peroxidmi viazanými na hydrofóbný povrch polypropylénu. Diskutuje sa aj o úlohe zložiek polymerizačného systému pri rozpade polymérnych peroxidov polypropylénu a o ich vplyve na tvorbu homopolymérneho polystyrénu.

РОЛЬ ЭМУЛЬГАТОРА
ПРИ ПРИВИВКЕ ОКИСЛЕННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА СТИРОЛОМ
В ПРИСУТСТВИИ ФЕРРОСУЛЬФАТА И ТРИЭТИЛЕНТЕТРАМИНА

П. Цитовицкий, Д. Микулашова

Кафедра химической технологии полимеров Словацкого политехнического института,
Братислава

Для оптимального выхода привитого полимера необходима очень низкая концентрация эмульгатора, отличающаяся от концентраций, применяемых при эмульсионной полимеризации. При применении эмульгаторов типа мерзольата и миристата калия эмульгатор в системе играет роль детергента, т. е. способствует соприкосновению реагирующих веществ с перекисями, связанными с гидрофобной поверхностью полипропилена. На выход привитого полимера влияет длина цепи эмульгатора. При применении эмульгатора с более короткой углеводородной цепью (миристал калия) были получены при тех же условиях более высокие выходы привитого полимера.

Компоненты полимеризационной системы (кроме соли железа) разлагали перекиси пропилена только в присутствии стирола. Образующийся гомополимерный стирол в системе может образоваться и прямой реакцией перекиси со стиролом при температуре 35°. Разложению перекисей полипропилена способствует присутствующий триэтилен-тетрамин, в то время как мерзольат замедляет.

Перевела Т. Диллингерова

LITERATUR

1. Mikulášová D., Gheorgiu M., *Chem. zvesti* **18**, 614 (1964).
2. Šimek I., Mikulášová D., Gheorgiu M., *Chem. zvesti* **18**, 620 (1964).
3. Mikulášová D., Citovický P., *Chem. zvesti* **20**, 37 (1966).
4. Citovický P., *Sborník prác Chemickotechnologickej fakulty SVŠT*, 191. Bratislava 1966.
5. Citovický P., *Disertation*. Slovenská vysoká škola technická, Bratislava 1966.
6. Liebhafsky H. A., Sharkey W. H., *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 190 (1940).
7. Pavlinec J., Lazár M., Maňásek Z., *Chim. volokna* **5**, 21 (1962).
8. Stannett V., Mesrobian R. B., *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4125 (1950).
9. Walling C., Chang J. W., *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 4878 (1954).
10. Šejkner A. P., Medvedev S. S., *Ž. fiz. chim.* **29**, 250 (1955).
11. Kolesnikov G. S., Čučin A. E., *Vysokomolekularnyje sojedinenija* **7**, 1735 (1965).
12. Gricenko T. M., Medvedev S. S., *Ž. fiz. chim.* **30**, 1238 (1965).

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Januar 1968

In revidierter Form am 10. März 1968

Adresse der Autoren:

Doz. Dipl. Ing. Darina Mikulášová, CSc., Dipl. Ing. Pavol Citovický, CSc., Katedra chemickej technológie polymérov SVŠT, Bratislava, Jánska 1.