

Emulsionspolymerisation von Styrol initiiert durch die Peroxide des pulverförmigen isotaktischen Polypropylens in Anwesenheit von Triäthylentetramin

P. CITOVIČKÝ, I. ŠIMEK, D. MIKULÁŠOVÁ, V. CHRÁSTOVÁ
und J. ŘEZNÍČEK

Lehrstuhl für Chemische Kunststoff- und Faser-Technologie der Slowakischen Technischen Hochschule, 880 37 Bratislava

Eingegangen am 13. September 1973

Zur Publikation angenommen am 18. März 1974

Auf Grund der geplanten Experimente des orthogonalen Types wird der Einfluß des aminartigen Aktivators der Polymerisation (Triäthylentetramin) und des Emulgators (Mersol H) auf die durch die Peroxide eines ozonisierten isotaktischen pulverförmigen Polypropylens initiierte Polystyrolbildung bei 35°C untersucht.

Es wurde der Interaktions-Charakter beider Komponenten des Systems nachgewiesen. Triäthylentetramin wirkt in Abhängigkeit vom Emulgatorgehalt bei niedrigen Konzentrationen als Polymerisationsaktivator, bei höheren Konzentrationen erfolgt allmählich eine Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit. Für die Polymerbildung in Anwesenheit von Triäthylentetramin sind höhere Emulgatorkonzentrationen günstiger. Die Ergebnisse werden auch mit dem Einfluß dieser Komponenten auf die Zersetzung der Hydroperoxide des ozonisierten Polypropylens korreliert.

On the basis of the planned experiment of orthogonal type the influence of an amine activator of polymerization (triethylenetetramine) and of an emulsifier (Mersol H) on the formation of polystyrene initiated by peroxides of the ozonized isotactic powdered polypropylene at 35°C is investigated.

The interaction character of both components of the system has been proved. Triethylenetetramine, depending on the emulsifier content works at lower concentrations as a polymerization activator; at higher concentrations the polymerization rate gradually decreases. The higher concentrations of emulsifier are more favourable for the formation of polymer in the presence of triethylenetetramine. The results are correlated also with the influence of these components on the decomposition of hydroperoxides of the ozonized polypropylene.

In der Arbeit [1] wurde zum ersten Mal die Möglichkeit der Initiierung der Styrol-Polymerisation in Emulsion mittels der Peroxide des isotaktischen, pulverförmigen Polypropylens beschrieben. In Anwesenheit von Eisensulphat und Triäthylentetramin wurde bei 35°C ein Teil des Monomeren an Polypropylen gebunden, ein Teil polymerisierte frei in der Emulsion. Als das Eisensulphat aus dem System ausgelassen wurde, bildete sich lediglich freies Polystyrol.

Parallel mit der Untersuchung des mit Styrol gefropften Polypropylens wurden die Bedingungen der Bildung und die Eigenschaften des homopolymeren Polystyrols, insbesondere in eisensulfatfreiem System untersucht [2–5]. Nachdem festgestellt wurde, daß ein derartig hergestelltes Polystyrol größenordnungsmäßig ein Molekulargewicht von 10^6 bis 10^7 aufweist, wobei es sich um ein Polymer mit einer engen Molekulargewichtsverteilung handelt, befassen sich die angeführten Arbeiten hauptsächlich mit dem Initiierungsmechanismus in diesem System.

Als Beitrag zu dieser Problematik befaßt sich diese Arbeit mit der Beurteilung des Einflusses einiger Komponenten des Polymerisationssystems auf die Polystyrolbildung. Auf Grund der vorangegangenen Versuche wurden Triäthylentetramin und der Emulgator gewählt, die den stärksten Einfluß ausübten. Da man auf klassischem Wege der Auswertung des Einflusses dieser Stoffe in allen Zusammenhängen ein zu umfangreiches und unübersichtliches Material erhalten würde, wurde zur Lösung des Problems ähnlich wie in der Arbeit [6] die Methode der orthogonalen Planung der Experimente angewendet.

Experimenteller Teil

Chemikalien

Polypropylen — pulverförmig (VEB Slovnaft). Der isotaktische Anteil wurde daraus durch Extraktion mit siedendem *n*-Heptan isoliert [7].

Styrol wurde durch Schütteln mit 10%iger NaOH-Lösung vom Stabilisator befreit und im Vakuum in Stickstoffatmosphäre destilliert.

Triäthylentetramin wurde aus Äthylendiamin und Äthylenchlorid wie in der Arbeit [1] synthetisiert.

Mersol H — Emulgator (Leuna-Werke VEB, DDR).

Stickstoff — Glühbirnenqualität, an Kupferspänen bei 450°C und an einer $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ -Füllung bei 170°C nachgereinigt.

Arbeitsverfahren

Das isotaktische Polypropylen, Korngröße 0,10–0,15 mm, wurde 30 min. lang in Wirbelschicht mittels mit Ozon angereicherten Sauerstoffs in der in [1] beschriebenen Apparatur oxidiert. Im oxidierten Polypropylen wurde der Gehalt an aktivem Sauerstoff (Hydroperoxide) jodometrisch mit KI in Eisessig bei Labortemperatur bestimmt.

Bei der Polymerisation in Ampullen war das Arbeitsverfahren dasselbe wie in der Arbeit [1]. Die wäßrige Phase des Polymerisationssystems vom Gesamtvolumen 15 ml enthielt als Polymerisationsaktivator Triäthylentetramin (Konzentrationen [7,989, 47,936 und 87,883] · 10^{-5} Mol/l der wäßrigen Phase) und den Emulgator (Konzentrationen [9,708, 19,416 und 29,124] · 10^{-3} Mol/l der wäßrigen Phase). Die organische Phase des Systems bildeten 3 ml Styrol. Die feste Phase des Systems stellten 0,4 g des oxidierten, isotaktischen Polypropylens dar (Hydroperoxidgehalt $1,7 \cdot 10^{-2}$ Mol O_2 /kg Polypropylen). Nach 3 Stdn. Polymerisationsdauer bei 35°C wurde der Inhalt der Ampulle über eine Fritte gegossen, auf der das Polypropylen zurückgehalten wurde, während durch Isolierung des Polymeren aus dem Latex im Filtrat das gebildete Polystyrol gewonnen wurde. Die Umsetzung wurde in % verbrauchten Styrols zum Ausdruck gebracht.

Ergebnisse und Diskussion

Zur eingehenden Untersuchung des Einflusses der Konzentration des Triäthylentetramins (tren) und des Emulgators (Emulg.) auf die durch Peroxide des pulverförmigen isotaktischen Polypropylens initiierte Styrol-Polymerisation wurde ein komplexes Verfahren der Auswertung des Experimentes verwendet: das geplante Experiment des orthogonalen Types mit Approximation der resultierenden Fläche im dreidimensionalen Raum durch ein Polynom II Ordnung in der allgemeinen Form

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i,j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j, \quad (1)$$

$$i \leq j$$

wo Y — die Umsetzung des Styrols,

β — die Regressionskoeffizienten des Approximations-Polynoms für $k = 2$ und

x — die Arbeitseinheiten der unabhängig Veränderlichen (x_1 — [tren], x_2 — [Emulg]) bedeuten.

Zur Ermittlung der Regressionsgleichung wurden die Konzentrationen beider Komponenten des Polymerisationssystems äquidistant derart gewählt, daß sie gegenseitig ein orthogonales System bildeten (Tabelle 1).

Tabelle 1

Elemente der orthogonalen Matrix der unabhängig Veränderlichen

x_i	Faktor	Niveaufläche			Intervall I_i
		-1	0	+1	
x_1	Triäthylentetraminkonzentration (Mol/l · 10 ³)	7,989	47,936	87,883	39,947
x_2	Emulgatorkonzentration (Mol/l · 10 ³)	9,708	19,416	29,124	9,708

Tabelle 2

Die Grund-Daten und die Ergebnisse des geplanten Experimentes

u	x_{1u}	x_{2u}	Umsetzung (%/3 Stdn.)	
			Y_u exp.	Y_u theor.
1	-1	-1	4,60	4,18
2	-1	0	5,59	6,54
3	-1	+1	7,57	7,00
4	0	-1	5,56	5,99
5	0	0	10,30	9,03
6	0	+1	9,43	10,17
7	+1	-1	5,02	4,98
8	+1	0	8,45	8,70
9	+1	+1	10,70	10,52

Die experimentalen Unterlagen zur Herstellung des orthogonalen geplanten Experimentes sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Mit dem üblichen Rechenverfahren wurden dann die Schätzungs-Regressionskoeffizienten der Approximationsgleichung der Kegelschnittlinie ermittelt, die im wesentlichen die Gleichung einer Schichtlinie der resultierenden Fläche für die Styrolumsetzung darstellt:

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2. \quad (2)$$

Die experimentell ermittelte Gleichung lautet

$$Y = 9,08 + 1,08x_1 + 2,09x_2 + 0,68x_1x_2 - 1,41x_1^2 - 0,95x_2^2. \quad (3)$$

Tabelle 3

Der Einfluß der Art des angewendeten Polymerisationsaktivators auf das Molekulargewicht des entstandenen Polystyrols bei 35°C nach 3 Stdn.

Nr.	Aktivator*	Molekulargewicht · 10 ^{-6**}
1	— —	15,6
2	— NH ₃	6,7
3	— en	4,4
4	— tren	9,3
5	— ÄDTA	11,3
6	Fe ²⁺ —	11,7
7	Fe ²⁺ —NH ₃	6,2
8	Fe ²⁺ —en	9,4
9	Fe ²⁺ —tren	7,1
10	Fe ²⁺ —ÄDTA	17,6

* en — Äthylendiamin, tren — Triäthylentetramin, ÄDTA — Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure.

** Viskosimetrisch in Toluol bei 25°C bestimmt, bei Verwendung von $K = 1,34 \cdot 10^{-4}$ und $\alpha = 0,71$ [9].

Der unabhängig bestimmte experimentale Fehler der Umsetzungs-Bestimmung des Styrols ist $s(y) = \pm 0,75\%$ mit 4 Freiheitsgraden. Die Schätzungsfehler der einzelnen Regressionskoeffizienten sind

$$s(b_0) = \pm 0,25, \quad s(b_{12}) = \pm 0,37;$$

$$s(b_1) = s(b_2) = \pm 0,31, \quad s(b_{11}) = s(b_{22}) = \pm 0,53.$$

Mit Hilfe des objektiven F -Testes wurde bestätigt, daß die experimentell bestimmte Gleichung (3) adäquat ist. Das bestimmte Kriterium $F = s_r^2/s_y^2 = 2,32$ erreicht nicht den kritischen Wert der F -Verteilung $F_{3;4}^{0,05} = 6,59$. Die Gleichung (3) bringt also auf dem 5% Deutungsniveau im Rahmen der zulässigen Toleranz die tatsächlichen Beziehungen zwischen den Veränderlichen richtig zum Ausdruck.

Wegen der graphischen Darstellung der experimentellen Ergebnisse wurde Gleichung

(3) nach orthogonaler Umformung der Koordinaten x_1, x_2 in der entsprechenden kanonischen Form mit den Koordinaten X_1, X_2

$$Y - Y_S = B_{11}X_1^2 + B_{22}X_2^2 \quad (4)$$

zum Ausdruck gebracht, wo Y_S die Umsetzung des Styrols im stationären Punkt und B_{11}, B_{22} die Regressionskoeffizienten der kanonischen Form bedeuten. Die so erhaltene kanonische Form der Gleichung (3) ist

$$Y - 10,74 = -1,59X_1^2 - 0,77X_2^2. \quad (5)$$

Zur Umformung der ursprünglichen Koordinaten x_1 und x_2 zu X_1 und X_2 kann man das Gleichungssystem

$$\begin{aligned} X_1 &= 0,883x_1 - 0,468x_2 + 0,008, \\ X_2 &= 0,468x_1 - 0,883x_2 - 1,527 \end{aligned} \quad (6)$$

verwenden.

Die Funktionsbeziehung (3), bzw. (5) kann man dann mit Hilfe eines Schichtlinien-Diagrammes der Styrolumsetzungen in Abhängigkeit von der Triäthylentetramin- und Emulgatorkonzentration gleichzeitig darstellen (Abb. 1).

Durch Analyse der angeführten experimentellen Unterlagen kann man zu dem Schluß gelangen, daß das Triäthylentetramin und der Emulgator wichtige Bestandteile des betrachteten Polymerisationssystems in dem Sinne darstellen, indem sie in beachtlichem Maße die resultierende Styrolumsetzung bedingen. Die Einflüsse beider Komponenten haben dabei bedeutenden Interaktions-Charakter, den man nicht auf Grund von Ergebnissen klassischer Experimente identifizieren kann.

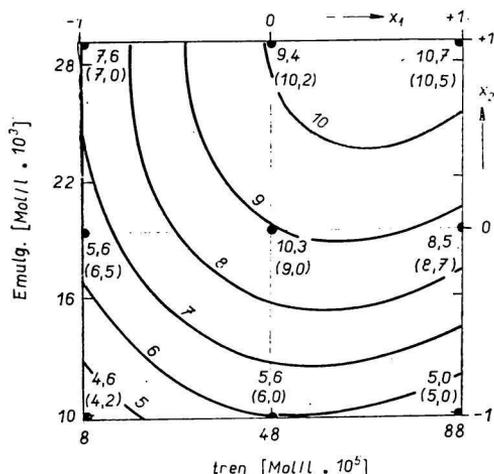


Abb. 1. Abhängigkeit der Styrolumsetzung von der Triäthylentetraminkonzentration (tren) und des Emulgators bei 35°C nach 3 Std. Polymerisation.

Die Isokonversionslinien sind direkt im Diagramm mit ihren %-Werten gekennzeichnet. Mit ● Punkten sind die experimentell ermittelten Konversionen bezeichnet. In Klammer ist die nach Gleichung (3) erwartete Umsetzung angeführt.

Die resultierende Fläche im vorliegenden experimentellen Konzentrations-Intervall beider verfolgter Komponenten stellt einen Teil der Fläche eines elliptischen Paraboloids mit einem stationären Punkt, also einem eindeutigen Maximum – in der Nähe des experimentellen Bereiches dar. Unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen kann man nach 3 Stdn. Polymerisation bei 35°C eine maximale Umsetzung von ~ 11% erreichen, wobei man durch geeignete Wahl der Konzentration beider Komponenten die Styrolumsetzung unter sonst unveränderten Polymerisationsbedingungen bis zu diesem Wert einprogrammieren kann.

Eine anschaulichere Vorstellung vom Einfluß beider Komponenten kann man aus den Abb. 2 und 3 erhalten, die im wesentlichen den Umriß des Schnittes der resultierenden Fläche in beiden Konzentrationsrichtungen darstellen.

Wie aus Abb. 2 ersichtlich ist, macht sich der Einfluß des Triäthylentetramins auf die Polystyrolbildung vor allem bei seinen geringen Konzentrationen bemerkbar und wird um so deutlicher, je höher die Konzentration des verwendeten Emulgators ist. Aus der Mitte des Versuches ausgehend, kann man unter den vorliegenden Bedingungen eine höhere Umsetzung des Monomeren erreichen, als bei Einhaltung eines bestimmten Konzentrationsverhältnisses beider Komponenten. Für eine beliebige Emulgatorkonzentration existiert eine definierte Triäthylentetraminkonzentration, welche bei der vorliegenden Hydroperoxidkonzentration im Polypropylen maximale Polystyrolausbeuten gewährleistet.

Triäthylentetramin wirkt im Polymerisationssystem dadurch als Aktivator, indem es die Zersetzung der Polypropylen-Hydroperoxide beschleunigt. Diese Zersetzung ist um so tiefer, je geringer die Konzentration des verwendeten Emulgators ist [5]. Die Ergebnisse der statistischen Analyse seines Einflusses auf die Polymerisation haben erwiesen, daß diese aktivierende Wirkung des Triäthylentetramins nur bis zu einer be-

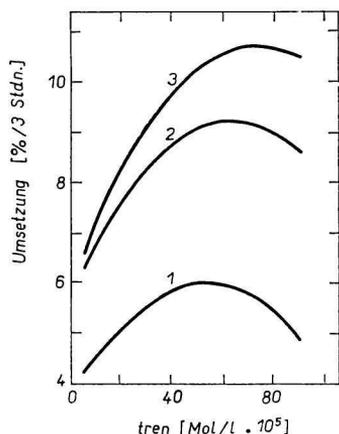


Abb. 2. Abhängigkeit der Styrolumsetzung von der Triäthylentetramin (tren)-Konzentration bei 35°C nach 3 Stdn. Polymerisation. Die Emulgatorkonzentration als Parameter (Mol/l · 10³): 1. 9,7; 2. 19,4; 3. 29,1.

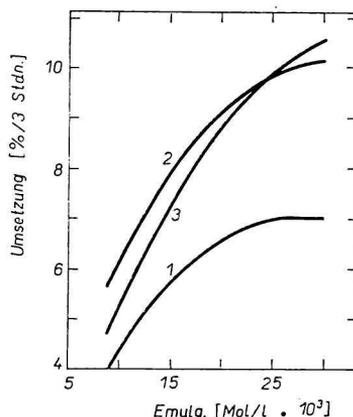


Abb. 3. Abhängigkeit der Styrolumsetzung von der Emulgatorkonzentration bei 35°C nach 3 Stdn. Polymerisation. Die Triäthylentetraminkonzentration als Parameter (Mol/l · 10⁵): 1. 8,0; 2. 48,0; 3. 88,0.

stimmten Konzentration anhält; bei höheren Konzentrationen erfolgt allmählich eine Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit (Abb. 2).

Der Emulgator ist in dem angeführten Polymerisationssystem einerseits für die Bildung von Micellen notwendig, andererseits auch für die Zugänglichkeit der aktiven peroxidischen Zentren auf der festen Oberfläche des Polypropylens für die Zersetzungs-komponente.

Die Ergebnisse in Abb. 3, die den Konzentrationseinfluß auf die Polymerenausbeute darstellen, zeigen, daß für die Reaktion höhere Emulgatorkonzentrationen günstiger sind, was offensichtlich mit der Zahl der gebildeten Micellen im Polymerisationssystem zusammenhängt. Dabei ist beachtenswert, daß mit steigender Emulgatorkonzentration die Ausbeute an Polymeren wächst, aber wie schon gesagt, die Menge der zersetzten Peroxide dabei abnimmt.

Zur Erklärung der angeführten Beobachtungen kann man auch die Tatsache ausnützen [8], daß Triäthylentetramin nicht nur auf die Polymerisationsgeschwindigkeit, sondern auch auf das Molekulargewicht des entstehenden Polystyrols einwirkt, und zwar so, daß mit zunehmender Triäthylentetraminkonzentration das Molekulargewicht des Polystyrols abnimmt. Ähnlicherweise wurde eine Abnahme des Molekulargewichts auch bei manchen verwendeten Aktivatoren beobachtet, wie Tabelle 3 zeigt, und zwar hauptsächlich bei denen, welche Wasserstoffatome in ihren Molekülen enthalten.

Es erschien deshalb wahrscheinlich, daß das Triäthylentetramin oder eine andere aminartige Komponente des Polymerisationssystems nicht nur an der Initiierungsreaktion, aber auch an der Übertragungsreaktion beteiligt ist, die zur Bildung weniger reaktiver Radikale führt. Das würde gleichzeitig auch die Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit bei höheren Triäthylentetraminkonzentrationen erklären.

Zur Überprüfung der Möglichkeit einer Übertragungsreaktion des Triäthylentetramins mit dem Polystyrolradikal wurde Styrol in Anwesenheit von α, α' -Azobisisobutyronitril mit verschiedenem Triäthylentetramin-Gehalt polymerisiert. Es hat sich jedoch gezeigt, daß sich weder die Polymerisationsgeschwindigkeit noch die Molekulargewichte der hergestellten Polymere mit zunehmendem Triäthylentetramin-Gehalt geändert haben. Dadurch wurde die Möglichkeit des Verlaufes der erwähnten Übertragungsreaktionen mit Triäthylentetramin ausgeschlossen.

Die Erklärung der erhaltenen experimentellen Ergebnisse ist also in der Reaktion der primären Radikale, die durch Zerfall des Peroxids entstanden sind, mit Triäthylentetramin zu suchen, gegebenenfalls durch weitere Reaktionen, die an der festen Oberfläche des Polypropylens verlaufen. Durch solche Reaktionen würde die Wirksamkeit der Initiierung und infolgedessen auch die Polymerisationsgeschwindigkeit herabgesetzt werden. Dieser Einfluß ist bei niedrigen Emulgatorkonzentrationen ausgeprägter, bei welchen im Polymerisationssystem eine geringe Anzahl von Latex-Teilchen vorliegt (Abb. 2, Kurve 1). Mit zunehmender Emulgatorkonzentration nimmt die Wirksamkeit der Initiierung zu, was sich durch eine Zunahme der Polymerisationsgeschwindigkeit bemerkbar macht.

Im Bereich des beschleunigenden Einflusses des Triäthylentetramins auf die Polymerisationsgeschwindigkeit erfolgt auch eine bedeutende Abnahme des Molekulargewichts der hergestellten Polymere [8]. Bei konstanter Emulgatorkonzentration wächst mit steigendem Triäthylentetramin-Gehalt gleichzeitig auch die Zersetzungsgeschwindigkeit der Peroxide und infolgedessen entsteht ein Polymer mit geringerem Molekulargewicht.

Literatur

1. Mikulášová, D. und Gheorghiu, M., *Chem. Zvesti* **18**, 614 (1964).
2. Chrástová, V., *Dissertation*. Slowakische Technische Hochschule, Bratislava 1968.
3. Chrástová, V. und Mikulášová, D., *Zborník prác CHTF SVŠT*, S. 123. Bratislava 1968.
4. Chrástová, V., Mikulášová, D. und Citovický, P., *Zborník prác CHTF SVŠT*, S. 225. Bratislava 1971.
5. Citovický, P. und Mikulášová, D., *Chem. Zvesti* **22**, 605 (1968).
6. Šimek, I., Mikulášová, D. und Gheorghiu, M., *Chem. Zvesti* **18**, 620 (1964).
7. Citovický, P., *Zborník prác CHTF SVŠT*, S. 191. Bratislava 1966.
8. Mikulášová, D., Chrástová, V. und Citovický, P., *Eur. Polym. J.*, im Druck.
9. Šatenštejn, A. I. und Mitarb., *Opredelenije molekuljarnych vesov polimerov*, S. 177. Izd. Chimija, Moskau 1964.

Übersetzt von M. Čiha