

Untersuchung des Wirkungsmechanismus eines Redoxinitierungs- systems zur Pfropfung von Vinylchlorid an Polyäthylen

J. BARTUŠ und J. BENISKA

*Lehrstuhl für Chemische Technologie der Kunststoffe und Fasern
der Slowakischen Technischen Hochschule, CS-812 37 Bratislava*

Eingegangen am 4. Oktober 1985

Herrn Professor Ing. A. Hrivík, CSc., zum 60. Geburtstag gewidmet

Es wurde die Pfropfung von Vinylchlorid an hydroperoxidiertes pulverförmiges Polyäthylen unter Bedingungen der Emulsionspolymerisation in Anwesenheit von Kupfersalz, Ammoniak und einem Reduktionsmittel untersucht. Ein unterschiedlicher Verlauf der Umsetzungskurven wurde beobachtet, wenn als Reduktionskomponente ein Dienol (Ascorbinsäure) und ein reduzierender Zucker (Glukose) verwendet wurde. Zur Erläuterung des Wirkungsmechanismus des Systems wurde der Zerfall von *tert*-Butylhydroperoxid in Modellbedingungen durchgeführt. Es wurde festgestellt, daß es zum Zerfall des Hydroperoxids und damit auch zur Polymerisation des Monomers erst dann kommt nachdem die Reduktion des zweiwertigen Kupfersalzes auf ein einwertiges Salz durch das Anion des Endiols, das im alkalischen Medium entsteht verlief. Der festgestellte hohe Wert der effektiven Aktivationsenergie des Prozesses sowie auch die fast nullte Ordnung in Bezug auf die Hydroperoxidkonzentration zeugen von der Kompliziertheit der elementaren Prozesse, welche im System ablaufen. Der vorgeschlagene Mechanismus erklärt den Polymerisationsprozeß sowie auch die Entstehung des gepfropften Kopolymers und Homopolymers des Vinylchlorids.

The grafting of vinyl chloride onto hydroperoxidized powdered polyethylene has been studied under the conditions of emulsion polymerization in the presence of copper(II) salt, ammonia, and reducing agent. The course of conversion curves was different when using dienol (ascorbic acid) and reducing sugar (glucose) as reducing agents. The decomposition of *tert*-butyl hydrogen peroxide was done in model conditions for better understanding of the mechanism of the action of the system. The hydrogen peroxide decomposition and thus the polymerization of monomer were found to take place after reduction of the bivalent copper salt to monovalent by endiol anion formed in the basic medium. The found high value of the efficient activation energy of the process and almost zero order with respect to the hydrogen peroxide concentration point to the complexity of the elementary processes in the system. The proposed mechanism explains the course of polymerization as well as the formation of grafted vinyl chloride copolymer and homopolymer.

Изучено прививание винилхлорида на гидроперекисный порошковый полиэтилен в условиях эмульсионной полимеризации в присутствии соли меди(II), аммиака и восстановителя. Наблюдался различный ход кривых конверсии при использовании в качестве восстановителя диенола (аскорбиновой кислоты) и восстанавливающего сахара (глюкозы). Для объяснения механизма действия данной системы проведено разложение трет-бутилгидроперекиси в модельных условиях. Обнаружено, что разложение гидроперекиси, а, следовательно, и полимеризация мономера начинается лишь после восстановления соли двухвалентной меди на соль одновалентной меди анионом ендиола, образующимся в основной среде. Найденное высокое значение эффективной энергии активации процесса, а также почти нулевой порядок реакции по концентрации гидроперекиси свидетельствуют о сложности элементарных процессов, происходящих в системе. Предложенный механизм объясняет ход полимеризации, а также и образование привитого сополимера и гомополимера винилхлорида.

Die Anwendung eines makromolekularen Initiators — eines hydroperoxydierten Polymers — ermöglicht bei der Zubereitung von gepfropften Kopolymeren verglichen mit den auf das Grundpolymer verwendeten Übertragungsreaktionen die Menge des unerwünschten Homopolymers zu verringern. Seine Entstehung kann man praktisch durch Zugabe eines geeigneten Aktivators in das System verhindern. Zum Beispiel, an das pulverförmige Polypropylen kann man verschiedene Vinylmonomere ohne Entstehung von Nebenprodukten anlagern, wenn als Aktivator das Chelat eines Eisensalzes angewandt wird [1, 2].

Die Zubereitung von Kopolymeren des Vinylchlorids durch einen radikalischen Mechanismus ist weniger effektiv infolge einer hohen Übertragungskonstante auf das Monomer. Ein bedeutender Beitrag auf diesem Gebiet war die Anwendung von hydroperoxydiertem pulverförmigem Polyäthylen bei der Emulsionspolymerisation von Vinylchlorid in Anwesenheit eines ammoniakalischen Komplexes eines Kupfersalzes kombiniert mit einer geeigneten Reduktionskomponente [3, 4]. Es zeigte sich, daß man das hydroperoxydierte Polymer durch Ozonisation [5], Thermoxydation [6] oder radioaktive Bestrahlung [7] herstellen kann. Als Reduktionskomponente wurden reduzierende Zucker, Dienole, Polyamine und weitere Verbindungen angewandt.

Mit dieser Arbeit beabsichtigte man, zur Aufklärung des Mechanismus des ausgearbeiteten Systems durch die Untersuchung des Hydroperoxydzerfalls in Modellbedingungen beizutragen.

Experimenteller Teil

Chemikalien

Polyäthylen (PE) — (Bralen RA 7-20/P3, Slovnaft, Bratislava), Schmelzindex 7 g/10 min.

Vinylchlorid — (CHZWP, Nováky), Monomerinhalt 99,9 %.

tert-Butylhydroperoxid (TBHP) — (Slovnaft, Bratislava) wurde aus dem technischen Produkt durch Umwandlung auf das Natriumsalz isoliert. TBHP-Inhalt war 90 %.

Mersolat H — (Bayer, BRD), Natriumsalz der Alkansulfonsäuren. Durchschnittliches Molekulargewicht = 315.

Ammoniak (26 Gew. %, Wasserlösung), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Natriumjodid, Glukose, Fruktose, Ascorbinsäure und die angewandten Lösungsmittel waren p. a. rein.

Arbeitsvorgang

Die Polymerisation von Vinylchlorid wurde in Küvetten aus rostfreiem Stahl mit einem Volumen von 300 cm^3 durchgeführt, die mit einer Geschwindigkeit von 35 U/min in einem Bad bei einer Temperatur von $50 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ rotierten. Der Polymerisationsansatz hatte folgende Zusammensetzung: 10 g PE (Inhalt der hydroperoxidischen Gruppen $6 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$), 20 g Vinylchlorid und 100 g 0,1 Gew. % der Mersolat-Wasserlösung. Die Konzentration des Ammoniaks, des reduzierenden Stoffes und $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in der Wasserphase war: $2,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$; $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ und $7,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. Die Konversion des Monomers wurde gravimetrisch nach Entgasen des nichtreagierten Vinylchlorids und die Wirksamkeit der Pfropfung durch Extraktion der Proben mit Zyklohexanon im Apparat nach *Morgan* und *Corelli* [8] bestimmt.

Das Polyäthylenpulver wurde in einer Fluidizationskolonne nach einem schon früher beschriebenen Verfahren ozonisiert [5].

Der Zerfall des *tert*-Butylhydroperoxids wurde in versiegelten 15 cm^3 Glasampullen durchgeführt. In 10 cm^3 der 0,1 %-tigen Mersolat-H-Lösung war die TBHP-Konzentration $6 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ und die der anderen Komponenten, wie bei der Polymerisation des Vinylchlorids. Die Ampullen rotierten mit einer Geschwindigkeit von 35 U/min in einem temperierten Bad. Der Inhalt des nichtreagierten Hydroperoxids wurde durch jodometrische Titration mittels einer 0,005 M Natriumthiosulfatlösung bestimmt.

Ergebnisse und Diskussion

Bei der Polymerisation von Vinylchlorid in Anwesenheit des ozonisierten pulverförmigen Polyäthylens wurden im ausgearbeiteten Redoxinitiiierungssystem Ascorbinsäure und Glukose als Reduktionsmittel angewandt. Die Abhängigkeit der Konversion und Pfropfungswirksamkeit des Monomers von der Polymerisationsdauer sind in Abb. 1 angeführt. Aus den Angaben folgt, daß im Falle der Ascorbinsäure die Konversion des Vinylchlorids sukzessive wächst und sich nach 20 Stunden praktisch nicht mehr ändert, was wahrscheinlich die Folge des Monomerverbrauchs in der Wasserphase ist. Ein unterschiedlicher Verlauf der Konversionskurve wurde bei der Anwendung von Glukose als Reduktionskomponente beobachtet. Hier kam eine ziemlich lange Induktionsperiode vor, welche man auch nach gründlichem Ausscheiden des Sauerstoffs aus der Reaktionsmischung nicht entfernen konnte. Diese ist wahrscheinlich durch die bei der Polymeri-

sation verlaufenden Nebenreaktionen verursacht. In beiden Fällen ist die Pfpfungswirksamkeit fast vom Anfang an konstant, was von einer gründlichen Bewahrung des Redoxsystems während der Polymerisation zeugt.

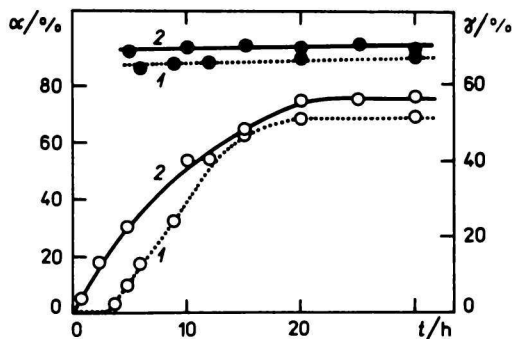


Abb. 1. Abhängigkeit der Umsetzung α (○) und Pfpfungswirksamkeit γ (●) des Vinylchlorids von der Polymerisationsdauer bei Anwendung von Glukose (1) und Askorbinsäure (2) als Reduktionskomponente.

Um die Reaktionen zu erläutern, die im ausgearbeiteten System während der Pfpfung verlaufen, wurde der Zerfall des Hydroperoxids in Abwesenheit des Monomers verfolgt. Da pulverförmiges Polyäthylen die jodometrische Bestimmung kompliziert, wurde zu diesem Zweck *tert*-Butylhydroperoxid als Modellstoff wegen seinem Halbzweitzerfall, der ähnlich ist wie der Hydroperoxidzerfall der Polyolefine [9], angewandt. Sein Nachteil ist aber seine verhältnismäßig hohe Wasserlöslichkeit, zum Unterschied von den Hydroperoxiden des Polyäthylens, und deshalb ist es nicht möglich, die gewonnenen Ergebnisse quantitativ vom Modell auf die eigentliche Polymerisation zu übertragen. Es war nicht möglich, die Askorbinsäure als Komponente des Systems in den Modellversuchen anzuwenden, denn diese stört die jodometrische Bestimmung des Hydroperoxids. Auf Abb. 2 und 3 ist der Temperatureinfluß auf den TBHP-Zerfall, wo man als Reduktionskomponente reduzierende Zucker anwandte, angeführt. Aus den Abbildungen ist die höhere Wirksamkeit der Fruktose als der Glukose bei konstanter Konzentration ersichtlich, da bei dieser eine ungefähr gleiche Zerfallsgeschwindigkeit bei

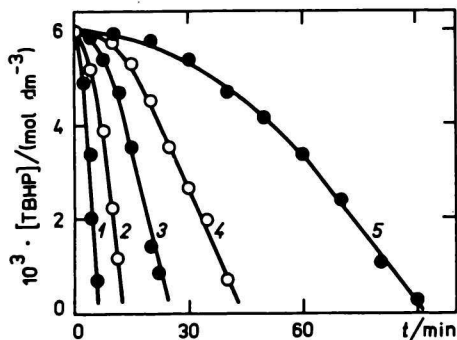


Abb. 2. Temperatureinfluß auf die Änderung der TBHP-Konzentration von der Erwärmungsdauer bei Anwendung von Glukose: 1. 60 °C; 2. 55 °C; 3. 50 °C; 4. 45 °C; 5. 40 °C.

einer um 15 °C geringeren Temperatur erreicht wird. Während bei der Fruktose die Kurven praktisch linear verlaufen, äußert sich bei der Glukose die autokatalytische Wirkung der Zerfallsprodukte.

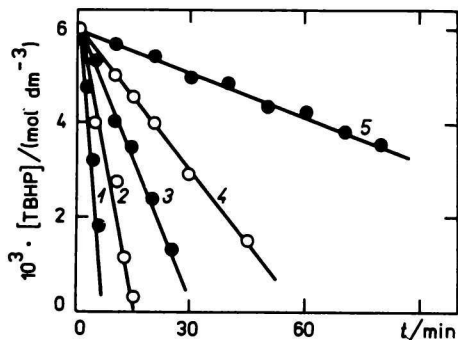


Abb. 3. Temperatureinfluß auf die Änderung der TBHP-Konzentration bei Anwendung von Fruktose: 1. 45 °C; 2. 40 °C; 3. 35 °C; 4. 30 °C; 5. 25 °C.

Der Temperatureinfluß auf den Hydroperoxidzerfall wurde mittels der Aktivationsenergie beurteilt, die vom linearen Teil der Kurven (Abb. 2 und 3) und bei der Glukose von den Anfangsgeschwindigkeiten bestimmt wurde. Die effektive Aktivationsenergie, die mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate berechnet wurde, beträgt bei der Glukose $(99,6 \pm 9,0)$ kJ mol⁻¹ und bei der Fruktose $(103,5 \pm 9,0)$ kJ mol⁻¹. Vergleicht man die Werte, so ist ersichtlich, daß die Aktivationsenergie praktisch in beiden Fällen gleich ist, der Unterschied ist nur im vorexponentiellen Faktor ($1,07 \cdot 10^{11}$ dm³ mol⁻¹ s⁻¹ bei der Glukose, resp. $1,95 \cdot 10^{12}$ dm³ mol⁻¹ s⁻¹ bei der Fruktose). Ein ziemlich höherer Wert der effektiven Aktivationsenergie wurde aber bei der Glukose von den anfänglichen Zerfallsgeschwindigkeiten bestimmt: $(179,2 \pm 15,0)$ kJ mol⁻¹, was schon ein naher Wert zur Aktivationsenergie des thermischen TBHP-Zerfalls ist [10]. Die höheren Aktivationsenergien im Vergleich mit ähnlichen Systemen [11] zeugen von der Kompliziertheit der elementaren Vorgänge, welche im System beim Zerfall des *tert*-Butylhydroperoxids wirken.

Bei der Untersuchung der Reaktion im Modellsystem wurde beobachtet, daß die ursprünglich blaßblaue Lösung sich nach einer gewissen Zeit infolge der Reduktion der Cu²⁺-Ionen auf Cu⁺-Ionen durch das angewandte Reduktionsmittel entfärbte. Es zeigte sich, daß man diese Reaktion zum Vergleich der Wirksamkeit des Reduktionsmittels auf Grund der Farbveränderungen der Lösung anwenden kann. Es wurde so vorgegangen, daß man in das Probierrglas 2 cm³ CuSO₄ · 5H₂O Lösung, deren Konzentration $7 \cdot 10^{-5}$ mol dm⁻³ war, 0,2 cm³ 26 %-tige Ammoniaklösung und 0,005 g der reduzierenden Komponente dosierte. Nach Durchblasen mit Stickstoff wurden die Ampullen versiegelt, dann in das Bad angebracht, welches ab 20 °C mit einer Geschwindigkeit von 5 °C/min erhitzt wurde und man verfolgte die Temperatur, bei welcher es zur Entfärbung der Lösung kam. Es wurde festgestellt,

daß am wirksamsten die Ascorbinsäure ist, welche das Cu^{2+} schon bei Labortemperatur entfärbt. Die Fruktose entfärbt die blaue Lösung bei $56\text{ }^\circ\text{C}$, während die Glukose und Galaktose erst bei $83\text{ }^\circ\text{C}$. Die sukzessive Reduktion des zweiwertigen Kupfers auf einwertiges ist wahrscheinlich der Grund für die lange Induktionsperiode bei der Polymerisation von Vinylchlorid (Abb. 1), wie auch beim Zerfall von TBHP (Abb. 2).

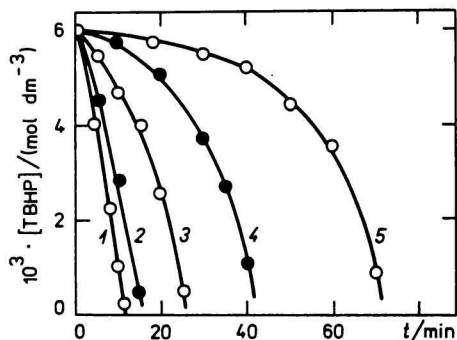


Abb. 4. Einfluß der Fruktosekonzentration auf den TBHP-Zerfall. [Fruktose]/ (mol dm^{-3}) : 1. $32 \cdot 10^{-3}$; 2. $16 \cdot 10^{-3}$; 3. $8 \cdot 10^{-3}$; 4. $4 \cdot 10^{-3}$; 5. $2 \cdot 10^{-3}$.

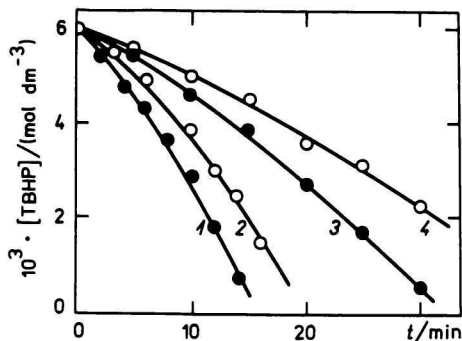


Abb. 5. Einfluß der Konzentration des ammoniakalischen Komplexes des Kupfersalzes auf den TBHP-Zerfall. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] / (\text{mol dm}^{-3})$: 1. $72 \cdot 10^{-6}$; 2. $36 \cdot 10^{-6}$; 3. $9 \cdot 10^{-6}$; 4. $4,5 \cdot 10^{-6}$.

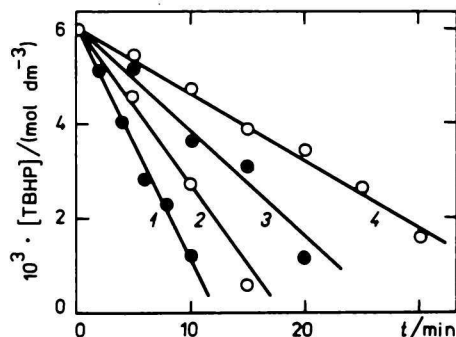


Abb. 6. Einfluß der Ammoniakkonzentration auf den TBHP-Zerfall. $[\text{NH}_3] / (\text{mol dm}^{-3})$: 1. $50 \cdot 10^{-2}$; 2. $25 \cdot 10^{-2}$; 3. $12,5 \cdot 10^{-2}$; 4. $6,2 \cdot 10^{-2}$.

In Abb. 4—7 sind die Ergebnisse angeführt, die bei der Untersuchung des Einflusses der einzelnen Komponenten (Fruktose, ammoniakalischer Komplex des Kupfersalzes, der alleinige Ammoniak und *tert*-Butylhydroperoxid) auf den TBHP-Zerfall bei $40\text{ }^\circ\text{C}$ gewonnen wurden. Die Konzentrationen im Grundsystem waren: $[\text{Fruktose}] = 1,6 \cdot 10^{-2}\text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = 7,2 \cdot 10^{-5}\text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{NH}_3] = 2,5 \cdot 10^{-1}\text{ mol dm}^{-3}$ und $[\text{TBHP}] = 6 \cdot 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$. In jeder experimentellen Serie wurde die Konzentration nur einer Komponente geändert, während-

dessen die Übrigen konstant blieben. Zur numerischen Erfassung der Wirkung der einzelnen Komponenten auf den Zerfall des Hydroperoxids wurde aus der Abhängigkeit des Logarithmus der Anfangsgeschwindigkeit der TBHP-Abnahme vom Logarithmus der Konzentration der Komponenten mit der Methode der kleinsten Quadrate die Ordnung der Reaktion errechnet. Für die Änderung von TBHP mit der Zeit kann man schreiben

$$-\frac{d[\text{TBHP}]}{dt} = k \cdot [\text{Fruktose}]^{1,3} \cdot [\text{NH}_3]^{0,7} \cdot [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]^{0,3} \cdot [\text{TBHP}]^{0,1}$$

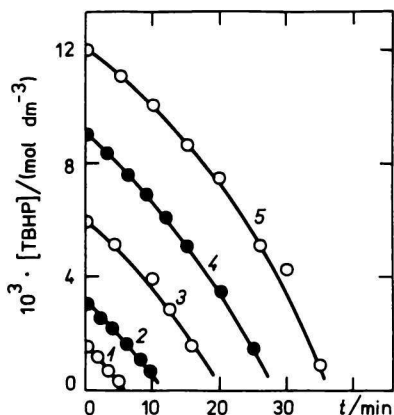
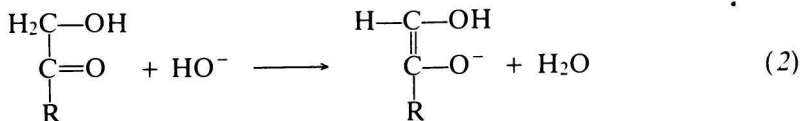
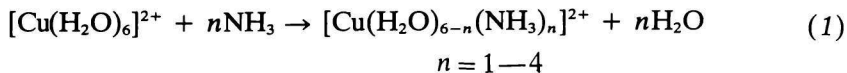
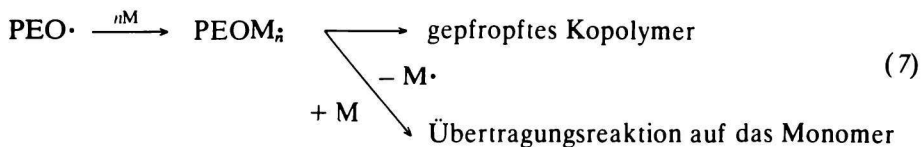
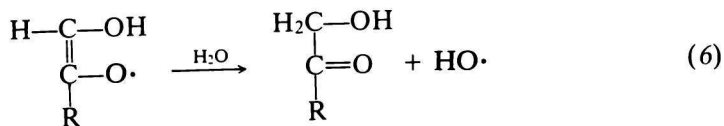
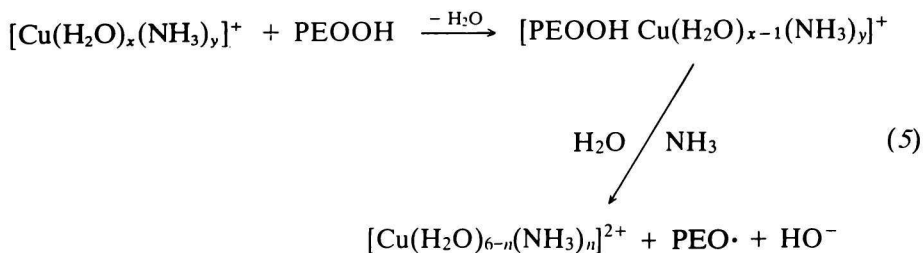
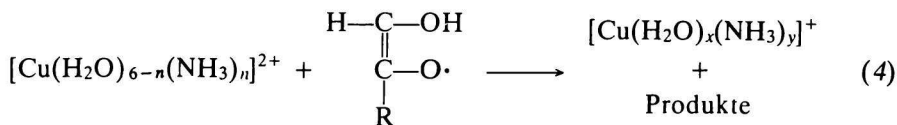
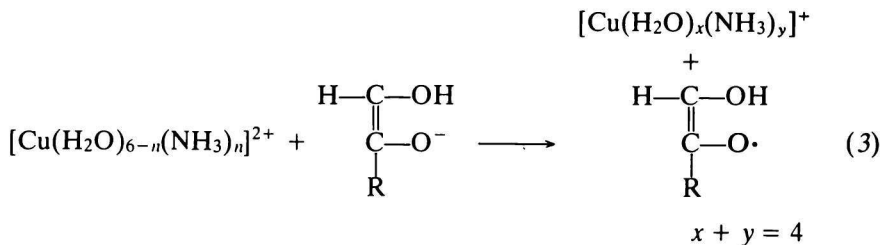


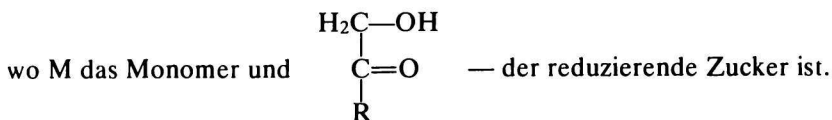
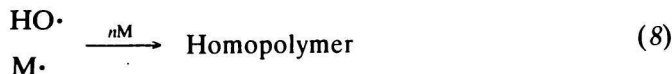
Abb. 7. Einfluß der anfänglichen TBHP-Konzentration auf dessen Zerfall. TBHP / (mol dm⁻³): 1. 1,5 · 10⁻³; 2. 3 · 10⁻³; 3. 6 · 10⁻³; 4. 9 · 10⁻³; 5. 12 · 10⁻³.

Aus der Gleichung folgt, daß der größte Einfluß auf den TBHP-Zerfall die Konzentration des reduzierenden Zuckers und Ammoniaks hat. Bemerkenswert ist die beinahe nullte Ordnung bezogen auf die Hydroperoxidkonzentration, was davon zeugt, daß die Geschwindigkeit der TBHP-Abnahme durch die langsameren Nebenreaktionen, welche im System verlaufen, beeinträchtigt ist.

Auf Grund der Ergebnisse, die wir bei der Synthese des gefropften Kopolymers, wie auch bei der Untersuchung des Hydroperoxidzerfalls in Modellbedingungen sowie aus literarischen Daten [12, 13] erhielten, wurde der wahrscheinliche Reaktionsmechanismus der Pfropfpolymerisation von Vinylchlorid auf Polyäthylen vorgeschlagen







Das angeführte Schema ist für reduzierende Zucker und Dienole (Ascorbinsäure und Dihydroxymaleinsäure) gültig. Aus dem Schema folgt, daß das eigentliche Reduktionsmittel das Anion des Endiols ist, welches im alkalischen Medium nach Gleichung (2) entsteht. Diese Reaktion ist am langsamsten und bestimmt die Reaktionsgeschwindigkeit des Gesamtprozesses [14]. Die Entstehung des Homopolymers des Vinylchlorids kann man im System überwiegend durch die Übertragungsreaktion des polymeren Radikals auf das Monomer, und teilweise auch durch die Bildung des Hydroxyradikals (Gleichung (6)), dessen Anwesenheit bei der Ascorbinsäure beobachtet wurde [15], erklären.

Literatur

1. Mikulášová, D., Chrástová, V. und Citovický, P., *Eur. Polym. J.* 10, 551 (1974).
2. Citovický, P., Mikulášová, D., Mejzlík, J., Majer, J., Chrástová, V. und Beniska, J., *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* 49, 1156 (1984).
3. Macho, V., Bartuš, J. und Beniska, J., *Czechoslov.* 232123 (1984).
4. Bartuš, J., Beniska, J. und Macho, V., *Czechoslov.* 232336 (1984).
5. Bartuš, J., Beniska, J. und Macho, V., *Polymer*, im Druck.
6. Bartuš, J. und Beniska, J., *Acta Polymerica*, im Druck.
7. Pružinec, J., Bartuš, J., Beniska, J. und Kadlečík, J., *Jad. Energ.* 30, 318 (1984).
8. Morgan, P. W. und Corelli, J. C., *J. Appl. Polym. Sci.* 28, 1879 (1983).
9. Jellinek, H. H. G., *Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers*, S. 83. Elsevier, Amsterdam, 1978.
10. Entelis, S. G. und Tiger, R. P., *Reaction Kinetics in the Liquid Phase*, S. 318. Ketterpress, Jerusalem, 1976.
11. Horanská, V. und Bartoň, J., *Plaste Kaut.* 20, 604 (1973).
12. Singh, M. P., Singh, A. K. und Tripathi, V., *J. Phys. Chem.* 82, 1222 (1978).
13. Grigorian, S. K., *Arm. Khim. Zh.* 32, 762 (1979).
14. Denisov, E. T., *Liquid-Phase Reaction Rate Constants*, S. 484. Plenum Press, New York, 1974.
15. Gutteridge, J. M. C. und Wilkins, S., *FEBS Lett.* 137, 327 (1982).

Übersetzt von P. Rosner