

Vplyv organických sírnych zlúčenín na polymerizáciu vinylových monomérov (I)

Vplyv tetrametyltiuramdisulfidu na polymerizáciu styrénu

E. ŠTAUDNER, J. BENISKA, G. ZNAMENÁKOVÁ

*Katedra organickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

Venované prof. dr. Jurajovi Gašperíkovi k 60. narodeninám

Sledovala sa kinetika polymerizácie styrénu za prítomnosti tetrametyltiuramdisulfidu (TMTD) v rozsahu koncentrácií $2,11 \cdot 10^{-4} - 0,167$ mol/l, pri teplotách 80, 95, 115 a 130 °C. Na základe navrhutej reakčnej schémy sa odvodila rovnica pre celkovú rýchlosť polymerizácie:

$$R_p = (R_{pio}^2 + R_{pto}^2)^{1/2} \cdot (1 + B[I])^{-1/2},$$

kde komplexná konštanta B vyjadruje účasť primárnych radikálov ($RS\bullet$) na končení a prenos. Zistili sa hodnoty konštánt B pre jednotlivé teploty a na ich základe sa vypočítali podiely (Φ_1, Φ_2) jednotlivých reakcií končenia na celkovom končení.

V súvislosti so sledovaním modifikácie vulkanizátov [1] zistil sa vplyv niektorých organických sírnych zlúčenín (urýchlovačov) na polymerizáciu vinylových monomérov.

Najväčší vplyv sa pozoroval za prítomnosti tetrametyltiuramdisulfidu.

Viaceri autori [2—4] predpokladajú, že TMTD sa pri vyšších teplotách rozpadá na voľné radikály, ktoré iniciujú proces vulkanizácie. Robili sa pokusy experimentálne dokázať vznik voľných radikálov metódou EPR [2, 5, 6]. Sledoval sa tiež vplyv TMTD na polymerizáciu vinylových monomérov [7—9]. Dosiahnuté výsledky uvedených prác majú často protichodný charakter, takže niektorí autori [10] vylučujú možnosť rozpadu TMTD na voľné radikály dokonca pri teplote 140 °C.

Úlohou tohto sledovania je podrobne prešetriť vplyv jednotlivých sírnych zlúčenín na polymerizáciu vinylových monomérov. V predloženej práci sa sledoval vplyv teploty a koncentrácie TMTD na rýchlosť polymerizácie styrénu.

Experimentálna časť

Materiály

Styrén — technický, stabilizovaný hydrochinómom sa čistil pretrepávaním 10 % roztokom NaOH, potom sa premýval destilovanou vodou do neutrálnej reakcie, sušil sa nad $CaCl_2$ a nakoniec sa predestiloval dvakrát za vákua v atmosfére N_2 .

Tetrametyltiuramdisulfid — technický sa čistil štvornásobným prežrážaním metanolom z chloroformového roztoku, ktorý sa predtým zahrial s aktívnym uhlím. Rozpúšťadiel sa zbavil sušením v tme pri normálnej teplote za vákuu. Uchovával sa v tme pri normálnej teplote.

Metodika sledovania rýchlosti polymerizácie

Kinetika polymerizácie styrénu sa sledovala dilatometrickou metódou. Dilatometer mal reakčnú nádobku, pripojenú k meracej kapiláre pomocou zábrusu, zaistenú spružinkami. Dilatometer sa po prefúkaní N_2 plnil pomocou kapilárneho lievika a vzduch sa z monoméru odstránil metódou zmrazovania a roztavovania pri striedavom evakuovaní a vyrovnávaní tlaku čistým N_2 . Zmrazovanie sa robilo zmesou acetónu s tuhým CO_2 . Po naplnení a zistení objemu pri 20 °C sa celý dilatometer ponoril do kúpeľa vyhriateho na žiadanú teplotu. Po skončení dilatácie (a odčítaní objemu) sa začalo meranie. Dilatometer sa počas polymerizácie chránil od priameho svetla, pretože je známe, že TMTD je voči svetlu senzibilný. Objem reakčnej nádoby dilatometra bol približne 4 cm³ a kapilára bola delená na 0,002 cm³. Percento konverzie sa vypočítalo pomocou známeho vzťahu:

$$\% = K \cdot \frac{\Delta V}{V_0} \cdot 100, \quad K = \frac{v_m}{v_m - v_p},$$

kde V_0 = objem pri 20 °C,

ΔV = objemová kontrakcia,

v_m = merný objem monoméru,

v_p = merný objem polyméru.

Pri niekoľkých meraniach sa súčasne aj vázkove sledovala konverzia. Zhoda vázkových a dilatometrických meraní bola veľmi dobrá, pričom pri vázkovej metóde sa pozoroval určitý rozptyl hodnôt. Maximálny rozdiel bol 0,5 % pri 10 % konverzii, pričom hodnoty vázkového stanovenia boli prevažne nižšie než v prípade dilatometrie.

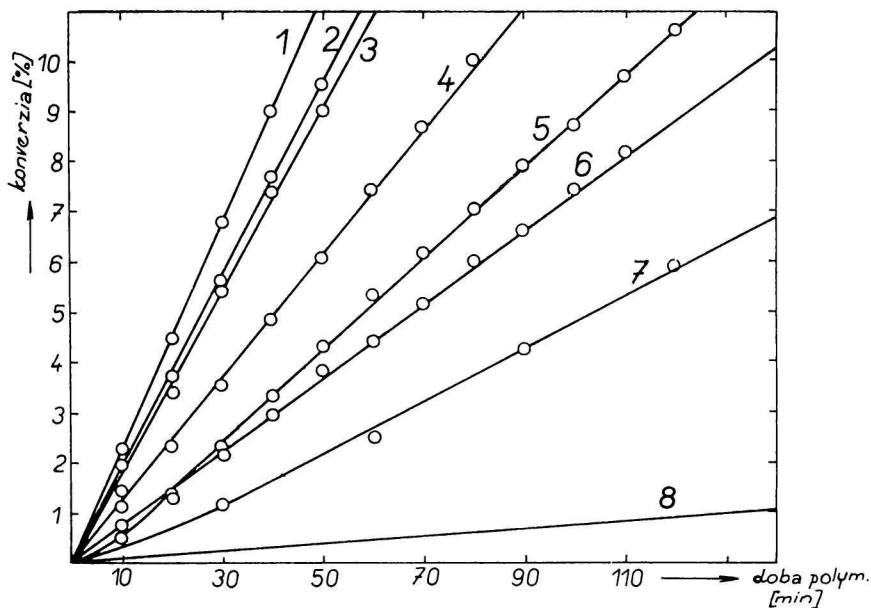
Polymerizácia sa viedla do konverzie 5–10 %, pričom sa nepozoroval odklon od lineárnej závislosti. Pri vyšších koncentráciách TMTD a pri vyšších teplotách sa pozorovala určitá „indukčná“ perióda, ktorá je zrejme spôsobená tým, že k dilatácii vplyvom polymerizácie začalo dochádzať ešte pred skončením termickej dilatácie.

Experimentálne výsledky a diskusia

Kinetika polymerizácie styrénu pri teplotách 80, 95, 115 a 130 °C a pri rôznych koncentráciách TMTD je uvedená na obr. 1 až 4.

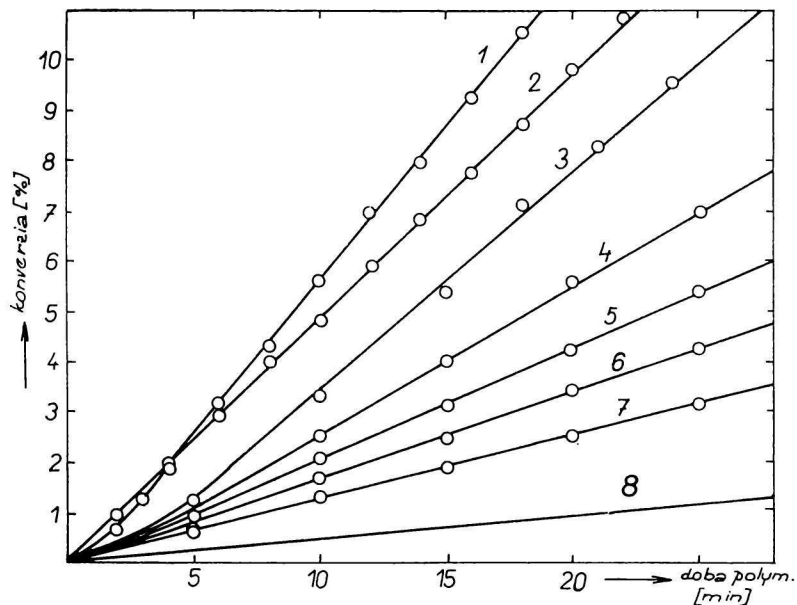
Porovnaním kriviek pre iniciovanú polymerizáciu s krivkami pre termickú polymerizáciu vidieť, že TMTD má značný iniciačný vplyv na polymerizáciu styrénu.

V predošlej práci [11] sa uviedla rovnica, vyjadrujúca závislosť rýchlosti iniciovanej polymerizácie styrénu od koncentrácie TMTD. Rovnica bola odvodená za zjednodušujúceho predpokladu, že rýchlosť termickej polymerizácie je vzhľadom na celkovú rýchlosť malá, a preto možno zanedbať i vzájomný vplyv termickej a iniciovanej polymerizácie. Podrobnejšou analýzou



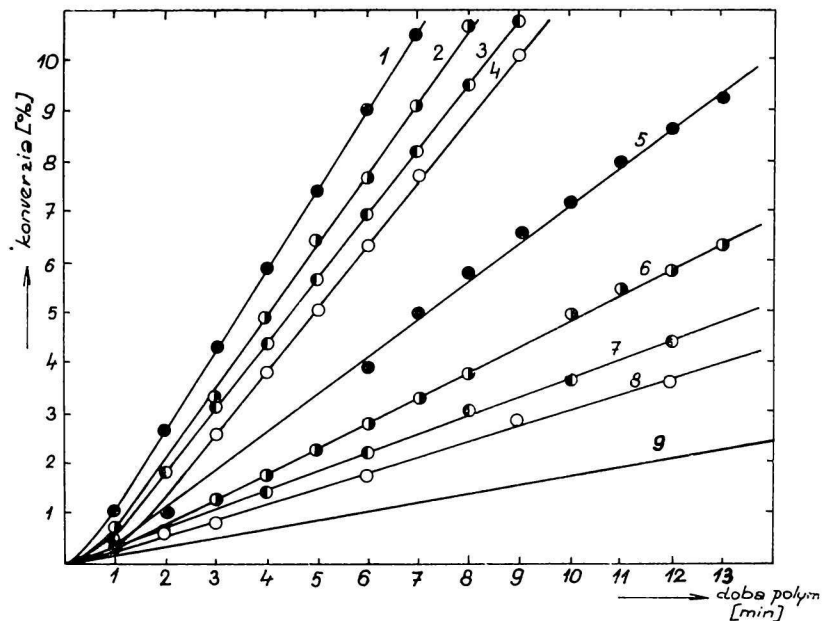
Obr. 1. Vplyv koncentrácie TMTD na polymerizáciu styrénu pri 80 °C.

1. $166,7 \cdot 10^{-3}$; 2. $62,7 \cdot 10^{-3}$; 3. $41,2 \cdot 10^{-3}$; 4. $8,53 \cdot 10^{-3}$; 5. $4,27 \cdot 10^{-3}$; 6. $2,1 \cdot 10^{-3}$; 7. $0,854 \cdot 10^{-3}$ [TMTD] mol/l; 8. termická polymerizácia.



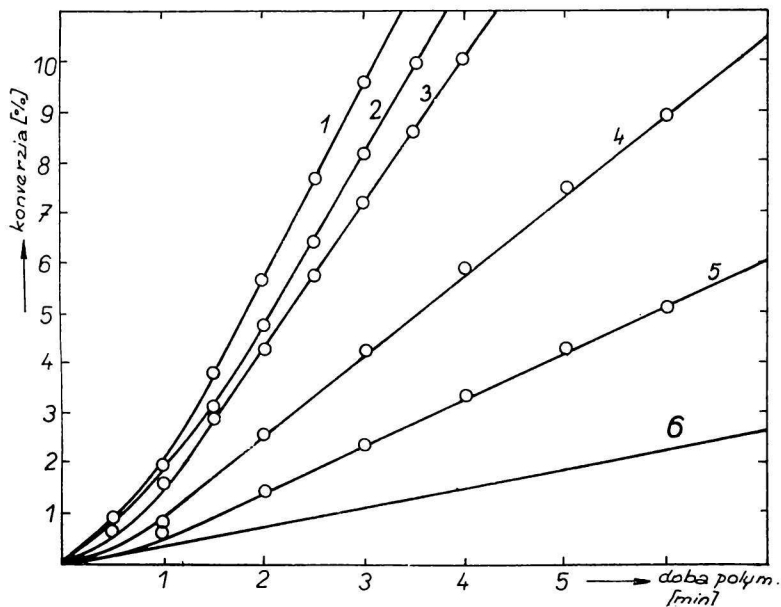
Obr. 2. Vplyv koncentrácie TMTD na polymerizáciu styrénu pri 95 °C.

1. $83,3 \cdot 10^{-3}$; 2. $20,8 \cdot 10^{-3}$; 3. $8,37 \cdot 10^{-3}$; 4. $4,18 \cdot 10^{-3}$; 5. $2,09 \cdot 10^{-3}$; 6. $1,05 \cdot 10^{-3}$; 7. $0,523 \cdot 10^{-3}$ [TMTD] mol/l; 8. termická polymerizácia.



Obr. 3. Vplyv koncentrácie TMTD na polymerizáciu styrénu pri 115 °C.

1. $83,4 \cdot 10^{-3}$; 2. $41,7 \cdot 10^{-3}$; 3. $20,8 \cdot 10^{-3}$; 4. $10,4 \cdot 10^{-3}$; 5. $4,22 \cdot 10^{-3}$; 6. $2,11 \cdot 10^{-3}$; 7. $0,422 \cdot 10^{-3}$; 8. $0,211 \cdot 10^{-3}$ [TMTD] mol/l; 9. termická polymerizácia.



Obr. 4. Vplyv koncentrácie TMTD na polymerizáciu styrénu pri 130 °C.

1. $83,4 \cdot 10^{-3}$; 2. $20,8 \cdot 10^{-3}$; 3. $10,4 \cdot 10^{-3}$; 4. $1,67 \cdot 10^{-3}$; 5. $0,417 \cdot 10^{-3}$ [TMTD] mol/l; 6. termická polymerizácia.

experimentálnych výsledkov sa zistilo, že celkovú rýchlosť polymerizácie (R_p) lepšie vystihuje vzťah

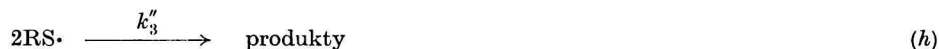
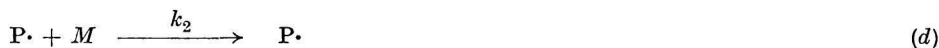
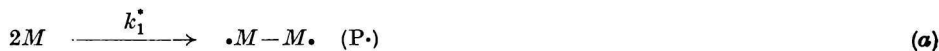
$$R_p^2 = R_{pi}^2 + R_{pt}^2, \quad (1)$$

kde R_{pi} je rýchlosť iniciovanej a R_{pt} rýchlosť termickej polymerizácie.

Potom pri riešení polymerizácie styrénu za prítomnosti TMTD ako zvláštného prípadu kopolymerizácie dostane sa vzťah

$$R_p = \frac{\frac{k_2}{k_3^{1/2}} \cdot [M] \cdot (R_{ii} + R_{it})^{1/2}}{\left(1 + 2 \cdot \frac{k'_3 \cdot k_{4i}}{k_3 \cdot k'_1} \cdot \frac{[I]}{[M]} + \frac{k''_3 \cdot k_{4i}^2}{k_3 \cdot k'_1{}^2} \cdot \frac{[I]^2}{[M]^2}\right)^{1/2}}. \quad (2)$$

Význam jednotlivých symbolov je zrejmý z reakčnej schémy:



Potom R_{it} = rýchlosť iniciácie termickej polymerizácie, R_{ii} = rýchlosť iniciácie iniciovanej polymerizácie.

Zavedením komplexných konštant B a C rovnica (2) prejde do tvaru

$$R_p = \frac{(R_{pio}^2 + R_{pto}^2)^{1/2}}{(1 + B[I] + C[I]^2)^{1/2}}, \quad (3)$$

$$\text{kde} \quad R_{pio} = \frac{k_2}{k_3^{1/2}} [M] \cdot R_{ii}^{1/2} \quad \text{a} \quad R_{pto} = \frac{k_2}{k_3^{1/2}} [M] \cdot R_{it}^{1/2}.$$

Vzťahy pre R_{pio} a R_{pto} platia za predpokladu, že k terminácii dochádza iba reakciou $P\cdot + P\cdot$.

Ak dochádza k zániku radikálov (terminácii) aj reakciami $P\cdot + RS\cdot$ a $RS\cdot + RS\cdot$, dostanú sa pre skutočné rýchlosti iniciovanej a termickej polymerizácie vzťahy:

$$R_{pi} = R_{pio} \cdot \left(\frac{1}{1 + B[I] + C[I]^2} \right)^{1/2} \quad (4)$$

$$R_{pt} = R_{pto} \cdot \left(\frac{1}{1 + B[I] + C[I]^2} \right)^{1/2} \quad (5)$$

Porovnaním rovníc (2) a (3) vidieť, že komplexné konštanty B a C zahrnujú termináciu reakciou $RS \cdot + P \cdot$, resp. $RS \cdot + RS \cdot$ a prenos na TMTD, ktorý v sledovanom systéme má značný vplyv.

Analýzou experimentálnych výsledkov sa zistilo, že v prípade polymerizácie styrénu s TMTD sa reakcia $RS \cdot + RS \cdot$ neuplatňuje ($C \doteq 0$). Potom vzťah (3) prejde do tvaru

$$R_p = \frac{(R_{pio}^2 + R_{pto}^2)^{1/2}}{(1 + B[I])^{1/2}}. \quad (6)$$

Pre stanovenie konštanty B treba rovnicu (6) upraviť na tvar

$$Y = \frac{R_{pio}^2 + R_{pto}^2}{R_p^2} = 1 + B[I]. \quad (7)$$

Hodnoty R_p a R_{pto} sa zistili experimentálne, pričom R_{pto} je rýchlosť termickej polymerizácie za neprítomnosti iniciátora. R_{pio} pre jednotlivé koncentrácie TMTD sa vypočítala zo vzťahu

$$R_{pio} = \frac{R_{pimin}}{[I]_{min}} \cdot [I]_x, \quad (8)$$

kde $[I]_x$ sú zvolené koncentrácie v sledovanom rozsahu koncentrácií, R_{pimin} je rýchlosť polymerizácie pri nízkej koncentrácii TMTD ($[I]_{min}$), keď sa uplatňuje končenie jedine reakciou $P \cdot + P \cdot$. Na obr. 5 je pre jednotlivé teploty uvedená závislosť

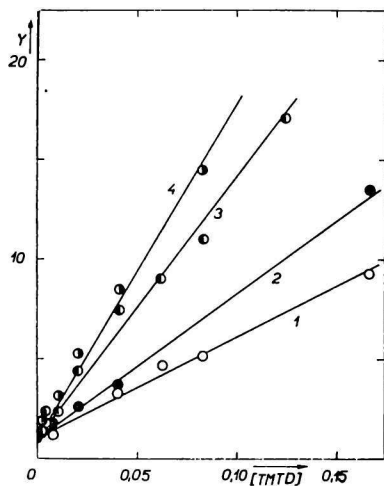
$$\frac{R_{pio}^2 + R_{pto}^2}{R_p^2} = f([I]).$$

Lineárna závislosť funkcie je v dobrej zhode s navrhnutou schémou. Zo smer-
níc priamok na obr. 5 zistené hodnoty konštant B sú uvedené v tab. 1.

Tabuľka 1

Hodnoty komplexnej konštanty B pre jednotlivé teploty, zistené z obr. 1

| | | | | |
|-------------|----|----|-----|-----|
| T [°C] | 80 | 95 | 115 | 130 |
| B [l/mol] | 51 | 72 | 132 | 175 |

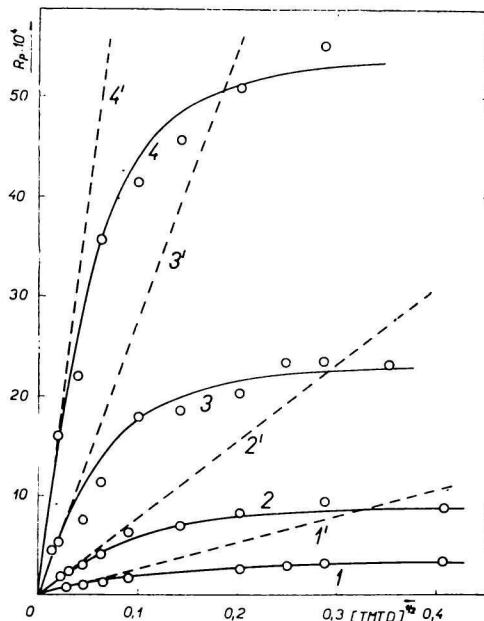


Obr. 6. Závislosť rýchlosti polymerizácie R_p od $[TMTD]^{1/2}$. Čiarkované krivky – teoretické závislosti pre končenie výlučne reakciou makroradikálov ($P \cdot + P \cdot$), plné krivky – teoretické závislosti pre končenie reakciami $P \cdot + P \cdot$ a $P \cdot + RS \cdot$, vypočítané zo zistených hodnôt konštanty B . Body – experimentálne zistené hodnoty: 1,1' 80 °C; 2,2' 95 °C; 3,3' 115 °C; 4,4' 130 °C.

Na obr. 6 sú uvedené závislosti $R_p = f([I]^{1/2})$ pre sledované teploty, pričom čiarkovane sú znázornené závislosti pre prípad končenia výlučne reakciou polymérnych radikálov (jednoduchá reakčná schéma) a plnými čiarkami sú znázornené teoretické závislosti vypočítané zo vzťahu (6) za použitia zistených konštant B (tab. 1). Body sú experimentálne zistené hodnoty celkových rýchlostí polymerizácie.

Z obr. 6 je zrejímavý veľmi dobrý súhlas medzi experimentálnymi hodnotami a vyvedenými kinetickými vzťahmi pre nami navrhnutý reakčný mechanizmus. Z obr. 6 ďalej vidieť, že účasť primárnych radikálov na končení spôsobuje veľký odklon rýchlosti polymerizácie od rýchlosti opísanej jednoduchou reakčnou schémou (končenie reakciou $P \cdot + P \cdot$). V dôsledku toho sa znižuje formálny poriadok reakcie vzhľadom na $[I]$ z teoretickej hodnoty 0,5 a nadobúda hodnoty $0 < n < 0,5$ [11].

Obr. 5. Závislosť $Y = (R_{pt}^2 + R_{pio}^2)/R_p^2$ od koncentrácie TMTD.
1. 80 °C; 2. 95 °C; 3. 115 °C; 4. 130 °C.

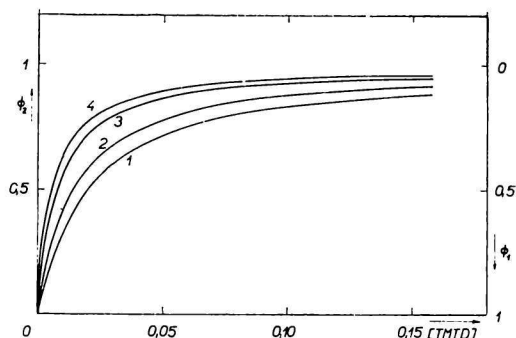


Účasť jednotlivých reakcií končenia na celkovom zániku radikálov (končení) je možné vyjadriť vzťahmi

$$\Phi_1 = \frac{1}{1 + B[I]}; \text{ končenie } P\cdot + P\cdot, \quad (9)$$

$$\Phi_2 = \frac{B[I]}{1 + B[I]}; \text{ končenie } P\cdot + RS\cdot. \quad (10)$$

Vypočítané hodnoty Φ_1 a Φ_2 za použitia zistených konštánt B v závislosti od koncentrácie TMTD sú uvedené na obr. 7.



Obr. 7. Závislosť podielov jednotlivých druhov končenia Φ_1 ($P\cdot + P\cdot$) a Φ_2 ($P\cdot + RS\cdot$) od koncentrácie TMTD.

Z obr. 7 vyplýva, že už pri relatívne nízkych koncentráciách TMTD sa primárne radikály zúčastňujú terminácie, pričom ich účasť na reakcii končenia vzrastá s koncentráciou TMTD a s teplotou.

Rozbor experimentálnych výsledkov pri sledovaní polymerizácie styrénu za prítomnosti tetrametyltiuramdisulfidu ukázal, že v sledovanom systéme sa v značnej miere podielajú primárne radikály ($RS\cdot$) na celkovej reakcii končenia. Je to zrejme spôsobené relatívne malou reaktívnosťou radikálov vznikajúcich rozpadom tetrametyltiuramdisulfidu ($RS\cdot$), čo má za následok zvýšenie ich koncentrácie v polymerizačnom systéme a tým zvýšenie pravdepodobnosti ich účasti na iných reakciách, než je reakcia iniciácie polymerizácie. Pri prenosových reakciách (schéma *e*) môžu vznikáť aj iné radikály ako $RS\cdot$, ktoré môžu v dôsledku rozdielnej aktivity vplývať na celkovú rýchlosť polymerizácie.

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ
ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ (I)
ВЛИЯНИЕ ТЕТРАМЕТИЛТИУРАМДИСУЛЬФИДА НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ
СТИРОЛА

Э. Штауднер, Й. Бениска, Г. Знаменакова

Кафедра органической технологии Словацкого политехнического института,
Братислава

В работе изучалась кинетика полимеризации стирола в присутствии тетраметилтиурамдисульфида (TMTD) в качестве инициатора в диапазоне концентраций $2,11 \cdot 10^{-4}$ — $0,167$ моль/л. Наблюдения проводились при температурах 80, 95, 115 и 130°.

Определилось отклонение от прямолинейной зависимости y функции $R_p = f([\text{TMTD}]^{1/2})$. На основании предложенной реакционной схемы, в которой кроме обычного обрыва реакцией полимерных радикалов, обсуждается также обрыв реакцией макрорадикала с радикалом инициатора (а также двух первичных радикалов), выведено уравнение для общей скорости полимеризации в виде

$$R_p = (R_{p10}^2 + R_{p10}^2)^{1/2} (1 + B[I])^{-1/2}.$$

Комплексная константа B при этом выражает влияние участия первичных ($\text{RS}\cdot$) радикалов, возникших распадом TMTD в реакциях обрыва. Из экспериментальных результатов определены значения константы B для наблюдаемых температур. Теоретические скорости полимеризации (R_p) вычисленные на основании определенных значений B находятся в хорошем согласии с экспериментальными значениями, что подтверждает предложенную реакционную схему.

Доли отдельных видов обрыва (Φ_1 и Φ_2) определены из известных величин B показывают, что участие обрыва реакцией $\text{P}\cdot + \text{RS}\cdot$ достигает значительной степени уже при низких концентрациях TMTD и возрастает с его концентрацией и температурой. Это объясняется относительной устойчивостью $\text{RS}\cdot$ радикала образующегося распадом тетраметилтиурамдисульфида.

Preložil M. Fedoroňko

THE INFLUENCE OF THE SULPHUR COMPOUNDS
ON THE POLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS (I)
THE INFLUENCE OF TETRAMETHYLTHIURAMDISULPHIDE
ON THE POLYMERIZATION OF STYRENE

E. Štaudner, J. Beniska, G. Znamenáková

Department of Organic Technology, Slovak Technical University,
Bratislava

In this paper the polymerization kinetics of styrene in the presence of tetramethylthiuramdisulphide (TMTD) as the initiator, in the range of concentrations from $2.11 \cdot 10^{-4}$ to 0.167 mol/l was investigated. The study was performed at 80, 95, 115 and 130 °C.

A deviation from the linear dependence of the function $R_p = f([\text{TMTD}]^{1/2})$ was observed. Based upon the proposed reaction scheme, which besides the conventional termination of the polymeric radicals takes into consideration the termination by the

reaction of macroradical with the radical of the initiator (and two primary radicals as well), the equation for the overall rate of polymerization in the form

$$R_p = (R_{pio}^2 + R_{pto}^2)^{1/2} \cdot (1 + B[I])^{-1/2}$$

was deduced.

The contribution of the primary radicals (RS·) arising by decomposition TMTD to termination and transfer is expressed by the complex constant B . From the experimental data, the values of the constant B for the studied temperatures were calculated. Theoretical rates of polymerization (R_p) calculated on the basis of the values B are in good agreement with the experimental data, which so confirm the proposed reaction scheme.

The contributions of the various types of termination (Φ_1 and Φ_2) calculated from the known values B show, that the termination by the reaction $P\cdot + RS\cdot$ is considerable already at low concentrations of TMTD and increases with concentration and with temperature, as well. This is explained by the relative stability of the radical $RS\cdot$, arising by decomposition of tetramethyltiuramdisulphide.

Preložil I. Kompíř

LITERATÚRA

1. Beniska J., Fukas G., *Chem. zvesti* **18**, 109 (1964).
2. Dogadkin B. A., Šeršnev V. A., *Kolloid. ž.* **21**, 244 (1959).
3. Scheele W., Hummel K., *Kautschuk u. Gummi* **11**, WT-267 (1958).
4. Klebansky A. L., Fomina L. P., *Voprosy chimičeskoj kinetiki kataliza i reakcionnoj sposobnosti*, 845. Izdatelstvo Akademii nauk SSSR, Moskva 1955.
5. Bloch G. A., *Dokl. Akad. nauk SSSR* **129**, 361 (1959).
6. Degtajev L. S., Gaňuk L. N., *Vysokomolekularnyje sojedinenija* **4**, 28 (1964).
7. Kern R. J., *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 1382 (1955).
8. Otsu T., *J. Polymer Sci.* **21**, 559 (1956).
9. Ferington T. E., Tobolsky A. V., *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 4510 (1955).
10. Bateman L. (red.), *The Chemistry and Physics of Rubber-like Substances*, 784. Interscience Publishers, New York 1963.
11. Beniska J., Štaudner E., *Referát na Sympóziu o makromolekulovej chémii*, Praha 1965.

Do redakcie došlo 23. 7. 1965

Adresa autorov:

Inž. Emil Štaudner, doc. inž. Jozef Beniska, OSc., inž. Gabriela Znamenáková, Katedra organickej technológie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.