

POLYMERÁCIA TRIFLUÓRCHLÓRETYLÉNU INICIOVANÁ GAMA ŽIARENÍM

M. LAZÁR, R. RADO, N. KLIMAN

Výskumný ústav káblov a izolantov v Bratislave

Za posledné roky bola venovaná veľká pozornosť štúdiu vplyvu jadrového žiarenia na rozličné látky a procesy chemických zmien. I štúdiu polymerácie vplyvom jadrového žiarenia sa venovalo značné úsilie.

Polymerácia vplyvom gama žiarenia bola pozorovaná i študovaná pri viacerých monoméroch [1], kým polymerácia trifluórchlóretylénu iniciovaná gama žiarením nie je dosiaľ v literatúre opísaná.

Experimentálna časť

Trifluórchlóretylén bol pripravený dehalogenáciou 1,1,2-trifluór-1,2,2-trichlórétánu zinkovým prachom v prostredí metylalkoholu. Čistil sa kyslíčnikom fosforečným, zmesou tuhého líhu sodného a kyslíčnika vápenatého a rektifikoval cez sklenú tepelne izolovanú 850 mm dlhú kolónu o vnútornom priemere 7 mm, s náplňou stočených izolačných trubičiek. Hlava kolóny bola chladená soľankovým chladičom (-45°C); refluxný pomer bol 1 : 4. Trifluórchlóretylén mal bod varu $-27,2^{\circ}\text{C}/750$ mm Hg.

1,1,3-Trifluórpentachlórpropán sme pripravili fluoráciou oktachlórpropánu fluoridom antimónitým za katalytického účinku chloridu antimoničného [2]. Čistený bol rektifikáciou na 300 mm dlhej vyhrievanej kolóne o priemere 8 mm, plnenej niklovými špirálkami, pri refluxnom pomere 1 : 3. Rektifikovaný 1,1,3-trifluórpentachlórpropán mal bod varu $150-152^{\circ}\text{C}/750$ mm Hg.

Ako zdroj žiarenia sme používali kobalt-60 s aktivitou 300 mc. Intenzitu žiarenia sme zmerali* prístrojom Victoreen Condenser r-Meter s ionizačnou komôrkou pre dávky do 25 r.

Monomérvny trifluórchlóretylén sme zatavovali do sklenených ampúl jednak za prítomnosti vzduchu, jednak pod dusíkovou atmosférou.

Polymerácie boli uskutočnené v bloku pri teplote $-4,5^{\circ}\text{C}$ v sklenených ampulách o rozmeroch: dĺžka 60—75 mm, vnútorný priemer 10 mm; pri teplotách $17,8^{\circ}\text{C}$, $49,5^{\circ}\text{C}$ a $68,0^{\circ}\text{C}$ mali ampuly rozmery: dĺžka 100—130 mm, vnútorný priemer 10—13 mm, hrúbka stien 1 mm. Vzorok sme temperovali vo vzdušných termostatoch s presnosťou $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

Stupeň konverzie sme určovali z obsahu polyméru stanoveného po odparení nespolymerovaného trifluórchlóretylénu.

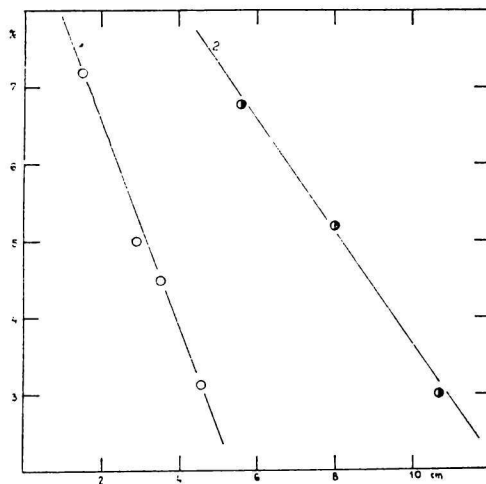
Vnútornú viskozitu vzoriek polymérov sme stanovovali viskozimetrickou metódou [3] v 1,1,3-trifluórpentachlórpropáne pri teplote $100,5 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$ v zriedovacom type Ubbelohdeho viskozimetra.

Diskusia

Závislosť stupňa konverzie od intenzity žiarenia (graf 1) sme zmerali pri teplotách $-4,5^{\circ}\text{C}$ a $17,8 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ vystavením ampúl s trifluórchlóretylénom vplyvu gama žiarenia v rozličných vzdialenostiach od žiariča. Vzhľadom na

*Intenzitu zmeral inž. V. Adamec.

nehomogenitu poľa gama lúčov v malej vzdialenosti od zdroja v pomere k veľkosti ampúl intenzitu žiarenia nevyjadrujeme v jednotkách ionizačnej intenzity, ale len vzdialenosťou stredu ampuly od žiariča.



Graf 1. Závislosť stupňa konverzie v % od vzdialenosti žiariča v cm pri teplotách (1) $-4,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (za 44 hodín) a (2) $17,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ (za 114 hodín).

Z lineárnej závislosti stupňa konverzie od vzdialenosti možno predbežne vyvodit', že polymeračná rýchlosť je priamo úmerná druhej odmocnine z intenzity žiarenia. Platnosť tejto závislosti sme pozorovali v rozmedzí ionizačných intenzít 30–1000 r/hod.

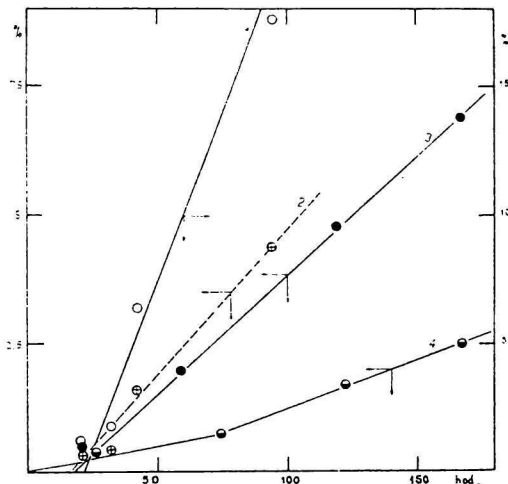
Závislosť stupňa konverzie od času bola zmeraná pri teplotách $-4,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, $49,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $68,0 \pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, pričom vzdialenosť vzoriek od žiariča pri teplote $-4,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ bola 1,5 cm a pri teplotách $49,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $68,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ bola 6,0 cm. Na grafe 2 čiarkovane znázornená funkcia predstavuje predpokladaný priebeh stupňa konverzie v závislosti od času pri teplote $-4,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, odpovedajúci vzdialenosti 6,0 cm za použitia vzťahu medzi polymeračnou rýchlosťou a intenzitou žiarenia, ktorý vyplýva z grafu 1.

Súčasne treba poznamenať, že pri teplote $-4,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ boli uskutočnené polymerácie na vyjadrenie závislosti stupňa konverzie od času pod atmosférou dusíka a vo všetkých ostatných prípadoch sa pracovalo za prítomnosti vzduchu.

Z výsledkov na grafe 2 vidieť, že pri všetkých uvedených polymeráciách sa prejavuje inhibičná (indukčná) perióda.

Prekvapujúce je neobvyklé klesanie polymeračnej rýchlosti v závislosti od teploty, čo vyplýva nielen z grafu 2 pre teploty $49,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $68,0\text{ }^{\circ}\text{C}$, ale aj

pre teploty $-4,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $17,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ z hodnôt získaných pri meraní závislosti polymeračnej rýchlosti od intenzity žiarenia, pričom tendencia poklesu rýchlosti vzrastá so zvyšovaním teploty.



Graf 2. Závislosť stupňa konverzie v % od času v hodinách pri teplotách (1) $-4,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (vzdialenosť žiariča 1,5 cm), (2) $-4,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (predpokladaný priebeh odpovedajúci 6 cm vzdialenosti žiariča), (3) $49,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ a (4) $68,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ vo vzdialenosti vzoriek 6 cm od žiariča.

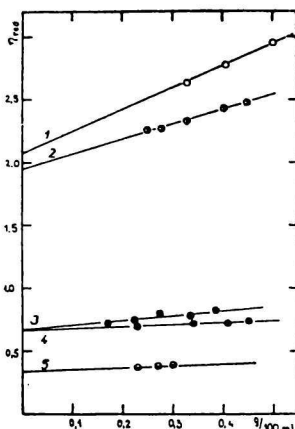
Toto z predbežných výsledkov nemožno jednoznačne vysvetliť, avšak dá sa predpokladať, že so zvyšovaním teploty sa alebo mení reakčný mechanizmus inhibície, alebo sa znižuje rýchlosť iniciácie podmienenej dost' značnými zmenami hustoty polymeračného prostredia. Pri prácach so styrénom, metylmetakrylátom [4] a akrylamidom [6] sa tento jav nepozoroval.

Pre typické vzorky polymérov získaných pri rozličných teplotách sme určili vnútornú viskozitu, ktorú sme dosiahli extrapoláciou redukovaných viskozít na nulovú koncentráciu (graf 3).

Získané hodnoty redukovaných viskozít, odvodené na grafe 3, ukazujú, že molekulová váha s teplotou klesá, čo je tak isto v protiklade s nesprávnym zovšeobecnením [4], podľa ktorého molekulová váha je v priamej závislosti od teploty pri polymeráciách iniciovaných gama žiarením.

Treba si všimnúť ešte jeden výsledok, ku ktorému sme pri tejto práci dospeli. Vzorka monoméru, ktorá bola pri teplote $49,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ vystavená žiareniu vo vzdialenosti 6 cm 167 hodín, bola ďalších 167 hodín ožarovaná za inak rovnakých podmienok pri teplote $68,0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pritom konverzia sa zvýšila približne zo 7 % pri teplote $49,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ na 16 % pri teplote $68,0\text{ }^{\circ}\text{C}$, zatiaľ čo konverzia vzoriek ožarovaných len pri teplote $68,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ bola iba 2,5 %. Toto zvý-

šenie polymeračnej rýchlosti úmerné obsahu polyméru sa pozorovalo aj pri metylmetakryláte, metylakryláte a vinylacetáte [5]. Molekulová váha tejto vzorky sa neznížila pri vyššej teplote, ako by sa dalo očakávať. Mohlo by sa predpokladať, že nižšie molekulové váhy pri vyšších teplotách sú v spojitosti s nižšou konverziou, keďže sa pozorovalo [5, 6], že zvyšovanie molekulovej váhy priamo závisí od stupňa konverzie pri určitej teplote. Toto potvrdzuje



Graf 3. Závislosť redukovanej viskozity v 1,1,3-trifluórpentachlórpropáne (teplota $100,5 \pm 0,05$ °C) od koncentrácie polyméru v g na 100 ml rozpúšťadla vzoriek získaných polymeráciou pri teplotách (1) — 4,5 °C, (2) 17,8 °C, (3) 49,5 °C, (5) 68,0 °C a (4) vzorky, ktorá bola pripravená ožarovaním pri teplote 49,5 °C a v zápätí bola ožarovaná pri teplote 68,0 °C.

aj uvedený pokus; predsa však je podstatný rozdiel medzi molekulovou váhou tejto vzorky a molekulovou váhou vzoriek získaných polymeráciou za nižších teplôt.

Ďakujeme inž. V. Medekovi, pracovníkovi Domu techniky v Bratislave, za pomoc pri získaní žiariča, čo nám umožnilo uskutočniť túto prácu.

Súhrn

V práci je opísaná bloková polymerácia trifluórchlóretylénu iniciovaná gama žiarením (kobalt-60) pri rozličných teplotách a intenzitách žiarenia. V rozmedzí ionizačných intenzít 30—1000 r/hod. je polymeračná rýchlosť priamo úmerná druhej odmocnine z intenzity žiarenia. Boli stanovené vnútorné viskozity získaných vzoriek polymérov. Diskutovalo sa o závislosti polymeračnej rýchlosti a molekulovej váhy od teploty.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТРИФТОРХЛОРЕТИЛЕНА, ВЫЗВАННАЯ ГАММА ОБЛУЧЕНИЕМ

М. ЛАЗАР, Р. РАДО, Н. КЛИМАН

Исследовательский институт кабелей и изолянтов в Братиславе

Выводы

В работе описана блоковая полимеризация трифторхлорэтилена вызванная гамма облучением (кобальт-60), при различных температурах и интенсивности облучения. В границах ионизационных интенсит 30—1000 р/час. полимеризационная скорость является прямо пропорциональной квадратному корню интенсивности облучения. Были определены внутренние вязкости полученных проб полимеров. О зависимости скорости полимеризации и молекулярного веса на температуре были выражены взгляды авторов.

Поступило в редакцию 19. IV. 1956 г.

POLYMERISATION DES TRIFLUORCHLORÄTHYLENS, DURCH GAMMASTRAHLUNG INITIIERT

M. LAZÁR, R. RADO, N. KLIMAN

Forschungsinstitut für Kabel und Isolierstoffe in Bratislava

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Blockpolymerisation des Trifluorchloräthylens, initiiert durch Gammastrahlung (Kobalt-60), bei verschiedenen Temperaturen und Strahlungsintensitäten beschrieben. Im Intervall der Ionisationsintensitäten 30—1000 r/Stunde ist die Polymerisationsgeschwindigkeit direkt proportional der Quadratwurzel der Strahlungsintensität. Es wurden die inneren Viskositäten der erhaltenen Muster der Polymeren bestimmt. Über die Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit und der Molekulargewichte von der Temperatur haben die Autoren ihre Ansichten zum Ausdruck gebracht.

In die Redaktion eingelangt den 19. IV. 1956

LITERATÚRA

1. *Uspechi chimii i technologiii polymerov*, Sbornik I, Moskva 1955, 166—175.
2. Henne A. L., Ladd E. C., J. am. chem. Soc. 60, 10, 2491—2495 (1938).
3. Kaufman H. S., Solomon E., Ind. Eng. Chem. 45, 8, 1779—1781 (1953).
4. Manowitz B., Nucleonics 11, 10, 18 (1953).
5. Preklad v *Energetičeskije jadernije reaktory i ispolzovanije produktov delenija*, Sbornik statej, Moskva 1955, 177—184.
6. Chapiro A., J. Chim. phys. 47, 747—775 (1950).
7. Mesrobian R. B. a spol., J. chem. Phys. 22, 565—566 (1954).

Došlo do redakcie 19. IV. 1956