

SÚBORNÝ REFERÁT

POLYMERIZÁCIA NENASÝTENÝCH ZLÚČENÍN INICIOVANÁ GAMA ŽIARENÍM

M. LAZÁR, R. RADO, N. KLIMAN

Výskumný ústav káblov a izolantov v Bratislave

Polymerizácia rozličných nenасыtených zlúčenín iniciovaná gama žiarením bola pozorovaná a študovaná pri mnohých vinylových monoméroch [1]. Prvé poznatky o možnosti polymerizácie vplyvom ionizačného žiarenia sa datujú od r. 1939 [2], avšak iba v posledných povojnových rokoch (1949—1952) sa začína venovať tejto otázke značnejšia pozornosť.

V tomto článku podávame prehľad prác venovaných štúdiu polymerizácie nenасыtených zlúčenín vplyvom gama žiarenia za uplynulých niekoľko rokov. Zameranie výkladu sústreďujeme najmä na objasnenie zákonitostí, ktorými sa riadia polymerizačné reakcie pri ožarovaní gama lúčmi, na niektoré vzťahy formálnej kinetiky odvodené z experimentálnych pozorovaní a na možnosti praktickej aplikácie týchto polymerizačných reakcií.

Charakter iniciácie a náklonnosť rozličných monomérov na polymerizáciu

Keďže polymerizačné reakcie môžu byť iniciované voľnými radikálmi alebo iónmi, je potrebné zodpovedať najprv otázku, či pri gama žiarení ide o polymerizáciu radikálovú alebo iónovú. Odpoveď by bola veľmi pohotová, keby sme vychádzali zo všeobecnejšieho názvu pre gama lúče „ionizačné žiarenie“. I keď to znie azda paradoxne, je táto polymerizácia iniciovaná voľnými radikálmi, a nie iónmi, čo dokazujú zistené výsledky:

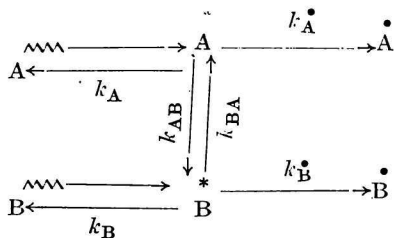
1. Gama polymerizáciu možno inhibovať *p*-benzochinónom [3, 4, 5], ktorý je inhibítorom radikálových polymerizácií. Pribeh polymerizácie je citlivý na prítomnosť kyslíka [6].

2. Kopolymerizácia zmesi styrénu a metylmetakrylátu v ekvimolárnych množstvách [7] vedie k vzniku kopolyméru rovnakého zloženia ako pri kopolymerizácii iniciovanej peroxydom a je úplne odlišného zloženia než pri iniciácii sodíkom alebo Friedel—Craftsovmi katalyzátormi.

Druhou dôležitou charakteristikou gama iniciácie je priestorové rozmiestnenie vzniknutých voľných radikálov pozdĺž dráh ionizačných častíc [8]. Táto lokalizácia môže spôsobiť zmeny vo všeobecných kinetických zákonitostiach platných pre iné radikálové polymerizácie [9]. Tento prípad sa môže prejavovať pri veľmi nízkych intenzitách, keď stredná vzdialenosť medzi dráhami je väčšia než okruh difúzie rastúcich reťazcov. Tu dochádza k odklonu závislosti polymerizačnej rýchlosti od druhej odmocniny z intenzity žiarenia.

Napokon gama iniciáciu môže ovplyvniť chemická podstata prostredia. Tu treba uvažovať o prítomnom rozpúšťadle a vznikajúcom polymére. Stabilita rozličných zlúčenín voči gama žiareniu je rôzna. Z toho môžeme usudzovať na vplyv rozpúšťadla, resp. na vplyv vytvárajúceho sa polyméru. Ak pridáme napr. do styrénu inú zložku, ktorej stabilita sa líši od styrénu, budú sa vytvárať radikály, ktorých vplyv sa prejaví v rýchlosti polymerizácie. Ak sú pridané látky nestálejšie a ich rozpadom vznikajú reaktívne radikály, polymerizácia bude omnoho rýchlejšia napriek zníženiu koncentrácie monoméru. Pozorovaním bol tento jav skutočne aj potvrdený [3, 5, 6].

Spočiatku sa predpokladalo [3], že radikály sa vytvárajú v rozpúšťadle a v monomére nezávisle jeden od druhého podľa zákona lineárnej aditivity. Táto hypotéza nesúhlasí úplne so skutočnosťou, preto bolo navrhnuté iné vysvetlenie [10], podľa ktorého sa uvažuje o výmene energie excitovaných zložiek zmesi. Pre binárny systém možno naznačiť schému



- k_A a k_B = celkové rýchlostné konštanty deaktivácie excitovaných molekúl;
- k_A[•] a k_B[•] = celkové konštanty rýchlosti konverzie excitovaných molekúl na voľné radikály;
- k_{AB} a k_{BA} = konštanty prenosu energie excitovaných molekúl z monoméru (A) na rozpúšťadlo (B) a naopak.

Z toho vyplýva, že tvorba tej ktorej zložky bude závisieť od pomeru jednotlivých rýchlostných konštánt.

Pri vyšších konverziách, približne nad 16%, začína sa uplatňovať vplyv vzniknutého polyméru. Ak vychádzame zo skutočnosti, že nenasýtené uhľovodíky sú voči žiareniu stabilnejšie než uhľovodíky nasýtené [11], je samozrejmé, že prítomnosť polyméru sa bude uplatňovať pri procese iniciácie a jeho pôsobenie možno prirovnať pôsobeniu aktívneho rozpúšťadla [1]. Okrem vplyvu na polymerizačnú rýchlosť má vytvorený polymér vplyv i na zvyšovanie molekulovej váhy. Pritom dochádza buď k jednoduchému zvýšeniu molekulovej váhy za tvorby radikálov štiepením hlavného reťazca lineárneho polyméru, alebo dochádza k rozvetveniu v prípade odštiepenia substituenta z hlavného reťazca polyméru.

Už sme spomenuli, že zlúčeniny s rôznou štruktúrou majú rôznu náklonnosť tvoriť radikály. Z tohto hľadiska treba posudzovať rozdielnupolymerizačnú rýchlosť rozličných monomérov za štandardných podmienok. Pre názornosť sme zostavili rad polymerizačných rýchlostí niektorých monomérov pri ionizačnej intenzite približne 250 r./hod. a teplote približne 20 °C: butadién (0,05), styren (1), akrylonitril (3), trifluórchlóretylén (11), metylmetakrylát (12), vinylchlorid (30), metylakrylát (36), vinylacetát (65). (Čísla v zátvorkách vyjadrujú násobky polymerizačnej rýchlosti styrenu.)

Vplyv intenzity na polymerizačnú rýchlosť a molekulovú váhu

Doteraz sa uskutočnil celý rad prác s rozličnými monomérmi v prostredí homogénnom i heterogénnom. Vo všeobecnosti platí, že polymerizačná rýchlosť pri polymerizáciách iniciovaných gama žiarením je úmerná druhej odmocnine z intenzity žiarenia, obdobne ako pri fotochemicky iniciovaných polymerizáciách. Tento jav možno pozorovať pri styrene, metylmetakryláte a pri iných monoméroch [1]. Zistená zákonitosť platí za predpokladu, že rýchlosť rastu a teda aj celková polymerizačná rýchlosť je omnoho väčšia než rýchlosť reakcie primárnych radikálov s rastúcimi reťazcami a než rýchlosť zániku primárnych radikálov vzájomnou rekombináciou. Ak intenzita zdroja je veľmi vysoká, teda pri veľmi vysokých koncentráciách radikálov, prestáva tento predpoklad platiť a exponent závislosti polymerizačnej rýchlosti od intenzity žiarenia klesá. Pri veľmi

vysokých intenzitách rýchlosť polymerizácie nie je závislá od intenzity žiarenia. Tento jav bol zistený pre metylmetakrylát a styrén v homogénnom prostredí, pri ktorých sa pri intenzite nad 10^4 r./min. len veľmi málo menila rýchlosť polymerizácie.

Iný bude priebeh závislosti polymerizačnej rýchlosti od intenzity pre monoméry, ktorých polyméry sa zrážajú z polymerizačného prostredia (vinylchlorid, akrylonitril). Pri týchto monoméroch rýchlosť polymerizácie rastie rýchlejšie ako druhá odmocnina z intenzity. Pravdepodobne to spôsobuje zmenšená rýchlosť terminácie, zapríčinená zmenšenou pohyblivosťou rastúcich reťazcov.

Z poznatkov o vplyve intenzity žiarenia na polymerizačnú rýchlosť možno vyvodit, že rýchlosť polymerizácie rastie úmerne s druhou odmocninou z intenzity žiarenia v homogénnom polymerizačnom prostredí. Exponent závislosti sa znižuje pri vysokých intenzitách a zvyšuje sa v prostredí zrážajúcom vzniknutý polymér. Tak isto sa zvyšuje pri veľmi nízkych intenzitách a pri veľmi nízkych koncentráciách monoméru [9].

Vplyv intenzity na molekulovú váhu pri nízkych konverziách je zhodný s vplyvom zmeny polymerizačnej rýchlosti na molekulovú váhu, čo vo všeobecnosti platí pre iné spôsoby iniciácie [10]. Pri vyšších konverziách sú pomery komplikovanejšie vzhľadom na rozličné reakcie polyméru.

Vplyv teploty na polymerizačnú rýchlosť a molekulovú váhu

Vplyv teploty všeobecne na rádiochemickú polymerizáciu sa dosiaľ málo sledoval. Azda preto, že javy, s ktorými sa tu stretávame, sú podobné ako pri fotochemickej polymerizácii. V oboch prípadoch totiž aktivačnú energiu iniciácie považujeme za približne rovnú nule. To platí aj pre teplotnú závislosť terminačných reakcií. Z čiastkových reakcií, ktoré určujú závislosť polymerizačnej rýchlosti od teploty, prichádza do úvahy rastová reakcia s aktivačnou energiou 5—8 kcal/mól. Z uvedeného vyplýva, že rýchlosť polymerizácie sa bude s teplotou zvyšovať, avšak podstatne pomalšie než pri polymerizáciách iniciovaných peroxydmi, kde aktivačná energia je 2—5 krát vyššia. V súhlase s tým sa pozorovalo zvýšenie polymerizačnej rýchlosti s teplotou pri akrylamide [12], styréne, metylmetakryláte a etyléne [13, 14].

Pri trifluórchlóretyléne [15] sa zistil opačný jav, totiž klesanie polymerizačnej rýchlosti s teplotou. Tento anomálny úkaz nie je možné jednoznačne vysvetliť, avšak dá sa predpokladať, že zvyšovaním teploty sa mení buď reakčný mechanizmus inhibície (za prítomnosti kyslíka), alebo sa teplotou znižuje rýchlosť iniciácie (vplyvom teploty nastáva pomerne značné zníženie hustoty polymerizačného prostredia, čím sa pohľtené množstvo žiarenia bude znižovať). Z tohto jedného a zatiaľ nedostatočne objasneného výsledku nemožno však robiť všeobecnejšie platné uzávery.

Z rozptýlených výsledkov pri polymerizácii etylénu [16] možno vplyv teploty posudzovať ako faktor zrýchľujúci polymerizáciu i ako faktor znižujúci polymerizačnú rýchlosť.

Čo sa týka efektu teploty na molekulovú váhu, treba rozlišovať dva prípady:

1. Ak možno prenos reťazca zanedbať, molekulovú váhu určuje rýchlosť rastu, ktorá sa s teplotou zvyšuje, takže aj molekulová váha s teplotou rastie. Tak je to napr. pri polymerizácii styrénu a niektorých iných podobných monomérov [13].

2. Ak naopak molekulovú váhu určuje v prevažnej miere prenos reťazca (vinylchlorid, trifluórchlóretylén), zvyšovanie teploty vedie k zníženiu polymerizačného stupňa. Vzhľadom na rozdielne hodnoty aktivačných energií rastu a prenosu môže tento krajný prípad platiť iba nad určitou teplotnou hranicou, keď sa prenos stáva prevládajúcim. Ako príklad možno uviesť polymerizáciu etylénu [16], pri ktorej približne do 60°C molekulová váha s teplotou rastie a nad touto teplotou lineárne klesá.

Možnosti praktického uplatnenia polymerizácií iniciovaných gama žiarením

V záverečnej časti tejto práce chceme ešte naznačiť možnosti využitia gama žiarenia pre polymerizácie nenasytených zlúčenín.

Ak chceme rozobrať možnosti priemyselnej aplikácie polymerizačných reakcií iniciovaných ionizačným žiarením, nemôžeme toto uskutočniť všeobecne. Je však potrebné uvážiť každý prípad osobitne podľa niektorých hladísk. Prvoradým meradlom je sama odolnosť toho ktorého monoméru voči ionizačnému žiareniu. Dôležitým faktorom je aj pomer množstva žiariča k množstvu monoméru, keďže efekt zvyšovania intenzity na výťažok polyméru rastie iba s druhou odmocninou a pri vysokých intenzitách sa stáva rýchlosť polymerizácie nezávislou od intenzity. Ďalej množstvo polyméru, ktoré môže byť vyrobené jedným alebo viacerými zdrojmi o určitej intenzite, bude v širokej miere závisieť od požadovaného polymerizačného stupňa výsledného polyméru, prípadne od použitého rozpúšťadla a teploty. Napokon treba počítať aj s výdavkami spojenými s ochranou a bezpečnosťou práce*.

Prednosťou polymerizácie iniciovanej gama žiarením v porovnaní s polymerizáciami iniciovanými peroxydmi je, že výsledný polymér nie je znečistený zvyškami iniciačného systému. Pri monoméroch s vyššou aktivačnou energiou prenosu alebo so značne vyššou aktivačnou energiou terminácie disproporcionáciou než terminácie rekombináciou možno pracovať pri nižších teplotách bez toho, že by sa polymerizačná rýchlosť podstatne znížila. Ďalej možno touto metódou pripraviť polyméry v mnohých prípadoch so zlepšenými vlastnosťami. Napríklad pri polystyréne a polyetyléne [17] sa dosahuje zvýšenie bodu topenia asi o 30 °C v porovnaní s obvyklým polymérom. Konečne je možné iniciovať k polymerizácii monoméru, ktoré sa ináč nepodari spolymerizovať [13], a tak isto monoméru pod bodom topenia [12]. Zaujímavé perspektívy dáva možnosť použiť taký žiarič, ktorého intenzita poľa bude taká veľká, že bude výhodná kontinuálna polymerizácia [13].

Oproti fotochemickej polymerizácii má polymerizácia iniciovaná gama žiarením určité prednosti: Fotochemická polymerizácia vyžaduje použitie vlnovej dĺžky, ktorú absorbuje monomér, čo sa nedá vždy uskutočniť. Toto pri polymerizácii gama žiarením neprichádza do úvahy. Ďalej údržba zdrojov gama žiarenia nie je potrebná. Tieto zdroje sú veľmi stále a nevyžadujú ďalší prívod energie.

Aby bolo možné utvoriť si aspoň hrubú predstavu o aplikácii polymerizačných reakcií iniciovaných gama žiarením vo väčšom meradle, uvedieme príklad polymerizácie metylmetakrylátu [18]. Zdrojom žiarenia (kobalt-60) o aktivite 40 curie možno v šestlitrovej nádobe za jeden rok vyrobiť jednu tonu polymetylmakrylátu o molekulovej váhe 150 000—350 000.

Tu však poznamenávame, že v súčasnej dobe je ešte nepravdepodobné a vlastne i nemožné zameniť štandardné iniciačné metódy vo veľkých prevádzkach vzhľadom na nedostupnosť väčších množstiev žiaričov vysokých aktivít [13, 19]. Záverom predsa však treba dodať, že polymerizácia iniciovaná gama žiarením sa uplatní v priemyselnom meradle, a to najmä v takých prípadoch, kde ňou možno dosiahnuť výhodnejšie vlastnosti výsledného polyméru než inými polymerizačnými metódami.

* Ochrana a bezpečnosť práce prichádza do úvahy iba pri výrobnom procese polymerizácie a nie už pri ďalšom spracovaní pripraveného polyméru. Obavy zo sekundárnej rádioaktivity pripraveného polyméru sú neopodstatnené, ak na iniciáciu polymerizácie používame rádioaktívne izotopy. Gama lúče totiž vyvolávajú sekundárnu aktivitu iba vtedy, ak energia fotónov je väčšia ako 8 MeV.

Súhrn

Spracovali sa niektoré zákonitosti, ktorými sa riadia polymerizačné reakcie iniciované gama žiarením, ďalej charakter a mechanizmus iniciácie a zhodnotenie možnosti praktickej aplikácie.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ,
ИНИЦИИРОВАННАЯ ГАММА ОБЛУЧЕНИЕМ

M. LAZÁR, R. RADO, N. KLIMAN

Исследовательский институт кабелей и изолянтов в Братиславе

Выводы

В статье приводится обработка некоторых закономерностей, которыми руководствуются реакции полимеризации, инициированные гамма облучением, характер и механизм инициирования и обсуждение возможности их практического применения.

Поступило в редакцию 25. 6. 1956 г.

POLYMERISATION UNGESÄTTIGTER VERBINDUNGEN, DURCH
GAMMASTRAHLUNG INITIIERT

M. LAZÁR, R. RADO, N. KLIMAN

Forschungsinstitut für Kabel und Isolierstoffe in Bratislava

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden einige Gesetzmässigkeiten behandelt, nach denen sich Polymerisationsreaktionen richten, die durch Gammastrahlung initiiert werden, ferner werden der Charakter und der Mechanismus der Initiierung und die Bewertung der Möglichkeit einer praktischen Applikation erörtert.

In die Redaktion eingelangt den 25. 6. 1956

LITERATÚRA

1. Chapiro A., Magat M., Prevot—Bernas A., Sebban J., J. Chim. phys. 52, 689—698 (1955); Chapiro A., Magat M., *Prednáška na medzinárodnej konferencii o mierovom využití atómovej energie* (Ženeva), A. Conf. 8 (P) 363, France, 6 Mai 1955; Chapiro A., Wahl P., C. r. Acad. Sci. 238, 1803 (1954). — 2. Hopwood F. L., Brit. J. Radiol. 13, 221—226 (1940); Joliot F., Franc. patent 451 131 (1939). — 3. Chapiro A., J. Chim. phys. 47, 747—775 (1950). — 4. Landler Y., Magat M., C. r. Acad. Sci. 226, 1720 (1948). — 5. Chapiro A., C. r. Acad. Sci. 229, 827—829 (1949). — 6. Chapiro A., C. r. Acad. Sci. 228, 1490—1492 (1949). — 7. Lindsey N. H., Brown D. E., Fletcher D. W., Bull. am. phys. Soc. 29, 3, 14 (1954). — 8. Chapiro A., J. Chim. phys. 51, 165 (1954). — 9. Dainton F. S., Nature 160, 268—269 (1947); Dainton F. S., J. phys. colloid. Chem. 52, 490 (1948); Dainton F. S., J. Chim. phys. 48, 182 (1951); preklad v zborníku *Radiacionnaja chimija II*, Moskva 1953, 278—280; Collinson E., Dainton F. S., Farad. Soc. Discus. 12, 212 (1952). — 10. Medvedev S. S., J. Chim. phys. 52, 677—688 (1955).

11. Lind S. C., Bardwell D. C., J. am. chem. Soc. 48, 2335 (1926); Lind S. C., Bardwell D. C., Perry J. H., J. am. chem. Soc. 48, 1556 (1926). — 12. Mesrobian R. B., Ander P., Ballantine D. S., Dienes G. J., J. chem. Phys. 22, 565—566 (1954). 13. Manowitz B., Nucleonics 11, 10, 18 (1953). — 14. Lewis J. G., Martin J. J., Anderson L. C., Chem. Eng. Progr. 50, 5, 249—254 (1954); Réferát v Chem. Prům. 6 (31), 2, 75—76 (1956). — 15. Lazár M., Rado R., Kliman N., Chem. Zvesti 10, 584—588 (1956). — 16. Anderson L. C., Bray B. G., Martin J. J., *Prednáška na medzinárodnej konferencii o mierovom využití atómovej energie* (Ženeva), A. Conf. 8 (P) 168, USA, 28 June 1955. — 17. Callinan T. D., Electr. Manufact. 55, 6, 102—103 (1955). — 18. Chapiro A., Magat M., Ind. Plast. Modern. 7, 10, 44—46 (1955). — 19. *Sbornik statej, Energetičeskije jadernyje reaktory i izpolzovanije produktov delenija*, Moskva 1955, 177—184; An., Ind. Eng. Chem. 44, 5, 11 A (1952).

Pomerne obsiahly súhrn literatúry o rádiochemickej polymerizácii, včítane polymerizácie iniciovanej gama žiarením je uvedený v *Uspechi chímii i tehnologii polymerov*, Sbornik I, Moskva 1955, 170—175. Mnohé pramene sú však zatiaľ neprístupné.

Došlo do redakcie 25. 6. 1956