

POLYMERIZÁCIA TRIFLUÓRCHLÓRETYLÉNU INICIOVANÁ GAMA ŽIARENÍM (II)

VPLYV PENTACHLÓRETÁNU NA RÝCHLOSŤ A POLYMERIZAČNÝ STUPEŇ

M. LAZÁR, N. KLIMAN

Výskumný ústav káblov a izolantov v Bratislave

V predchádzajúcej práci [1] sme opísali prvé pokusy polymerizácie trifluórchlóretylénu vplyvom gama žiarenia. Najprekvapivejším zistením bolo neobvyklé klesanie polymerizačnej rýchlosti pri zvyšovaní teploty.

Za účelom ďalšieho overenia a objasnenia anomálneho javu uskutočnili sme nové merania, ktoré uverejňujeme v tomto článku.

Experimentálna časť

Trifluórchlóretylén sme pripravili a čistili postupom opísaným v [1].

Pentachlórétán sme čistili rektifikáciou a pretrepávaním tuhým uhlíčitanom sodným. Ako zdroj žiarenia sme použili kobalt-60 s aktivitou 250 mc.

Trifluórchlóretylén samotný, prípadne s pentachlórétánom sme zatavovali do sklenených ampúl pod dusíkovou atmosférou. Jednotlivé zložky sme dávkovali vážkove. Ampuly (dĺžka 100 mm, vnútorný priemer 10 mm, hrúbka steny 1 mm) boli rozostavené kolmo v kruhu okolo žiariča, pričom vzdialenosť medzi stredom žiariča a stredom ampúl bola 6 cm. Vzorky sme temperovali (23 °C a 52 °C) vzdušným termostatom s presnosťou $\pm 0,5$ °C.

Stupeň konverzie sme stanovovali z váhy polyméru po odparení nezreagovaného monoméru, resp. rozpúšťadla.

Limitné viskozitné čísla vzoriek polymérov sme stanovovali viskozimetrickou metódou [2] v 1,1,3-trifluórpentachlórpropáne pri teplote $100,5 \pm 0,05$ °C v zriedovacom type Ubbelohdeho viskozimetra.

Výsledky a diskusia

Vplyv teploty na polymerizačnú rýchlosť sme prešetrili jednak pri polymerizácii čistého trifluórchlóretylénu, jednak pri polymerizácii v roztoku pentachlórétánu ($[M] = 5,85$ mól.kg⁻¹). Priebeh pozorovanej závislosti percenta konverzie od času polymerizácie pri teplotách 23 °C a 53 °C je zachytený na grafe 1. Zmeny polymerizačného stupňa (limitného viskozitného čísla) a polymerizačnej rýchlosti sú uvedené v tab. 1.

Polymerizačnú rýchlosť sme odčítali zo závislosti konverzie od času pre rozmedzie konverzie 5—10 %. Podobne sme určili limitné viskozitné číslo pri vzorkách, ktoré dosiahli 5—10 % konverziu.

Získané výsledky možno zhrnúť do niekoľkých záverov, ktoré budú východiskom ďalšej diskusie.

Tabuľka 1

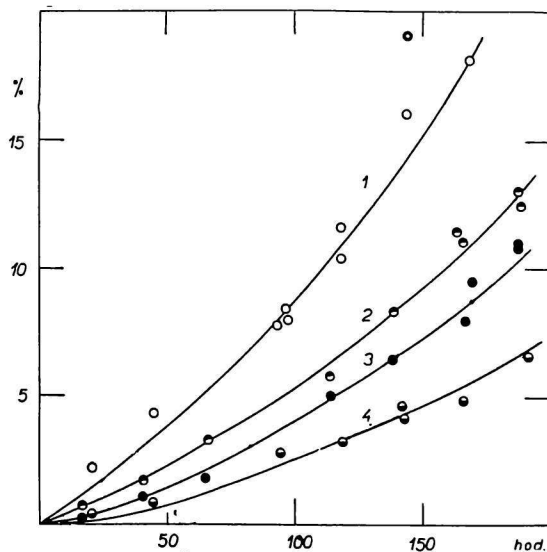
Hodnoty limitných viskozitných čísel polytrifluórchlóretylénu a polymerizačných rýchlostí trifluórchlóretylénu v bloku a v roztoku pentachlórétánu pri koncentrácii 5,85 mól.kg⁻¹

Polymerizácia	Teplota °C	Polymerizačná rýchlosť		Limitné viskozitné číslo
		mól.kg ⁻¹ .s ⁻¹ .10 ⁶	% hod. ⁻¹	
v bloku	23	1,78	0,075	1,95
	52	1,36	0,057	0,68
v pentachlórétáne	23	1,27	0,078	0,88
	52	1,73	0,106	0,52

Polymerizácia trifluórchlóretylénu v roztoku pentachlórétánu prebieha rýchlejšie než v bloku napriek dost' značnému zriedeniu.

Zvýšenie teploty z 23 °C na 52 °C pri polymerizácii trifluórchlóretylénu vedie k anomálnemu zníženiu rýchlosti, zatiaľ čo pri polymerizácii v pentachlórétáne pozorujeme primerané zvýšenie rýchlosti (zdanlivá celková aktivačná energia ≈ 2 kcal.mól⁻¹).

Limitné viskozitné číslo pri polymerizácii v bloku zvýšením z 23 °C na



Graf 1. Závislosť stupňa konverzie od času v roztoku pentachlórétánu ($[M] = 5,85$ mól.kg⁻¹) pri (1) 52 °C, pri (2) 23 °C a v bloku pri (3) 23 °C, pri (4) 52 °C.

52 °C poklesne na tretinu. Z tohto údaja možno zhruba odhadnúť, že aktivačná energia prenosu na monomér je o 4—7 kcal.mól⁻¹ vyššia než aktivačná energia rastu.

Za prítomnosti pentachlórétánu sa polymerizačný stupeň polytrifluórchlóretylénu značne znižuje. Relatívny pokles limitného viskozitného čísla zvýšením teploty je menší, než je to pri polymerizácii v bloku.

Súhrnne uvedené hlavné výsledky práce naznačujú, že príčinou anomálneho poklesu polymerizačnej rýchlosti pri zvýšení teploty je prenos radikálovej reaktivity z rastúceho polymérneho radikálu na monomér. Pritom ďalej predpokladáme, že monomérne radikály vznikajúce prenosom sú stabilizované dvojitou väzbou a v dôsledku toho sú menej aktívne pre ďalšiu adíciu monoméru. Vzhľadom na aktivačnú energiu rastu a prenosu, ako aj vzhľadom na konštantnú rýchlosť iniciácie prenos radikálovej reaktivity na monomér nadobúda na význame práve zvýšením teploty. Na druhej strane zase predpokladáme, že prenosom radikálovej reaktivity z polymérneho radikálu na pentachlórétán vznikajú také radikály, ktoré sú dostatočne reaktívne, aby reiniciovali ďalšiu rast. Ďalej musíme predpokladať — ak chceme vysvetliť vyššiu polymerizačnú rýchlosť v roztoku než v bloku — že pentachlórétán eliminuje vzniknuté monomérne radikály. V tom prípade by šlo o prenos z monomérneho radikálu na pentachlórétán. Podľa tohto výkladu vyššej polymerizačnej rýchlosti v roztoku možno potom pozitívnu hodnotu zdanlivej aktivačnej energie polymerizácie vysvetliť aktivačnou energiou rastu.

V spojitosti s vyššou polymerizačnou rýchlosťou v roztoku pentachlórétánu vynára sa ešte ďalšie vysvetlenie. Možno sa celkom oprávnené domnievať, že pentachlórétán sa zúčastňuje priamo iniciácie polymerizačného procesu. V tomto prípade je možnosť vyššieho výťažku radikálov pri pohltení rovnakého množstva energie v porovnaní s trifluórchlóretylénom. I keď tento predpoklad je pravdepodobný a dostatočne by vysvetľoval vyššiu rýchlosť polymerizácie v roztoku, nestačí na objasnenie rôzneho vplyvu teploty na zmeny polymerizačnej rýchlosti v bloku a v roztoku. Ak berieme do úvahy tento predpoklad, zvýšenie rýchlosti pri zvýšení teploty treba si vysvetľovať vyššou aktivačnou energiou reakcie pentachlórétánu s excitovanými molekulami trifluórchlóretylénu (prípadne s biradikálmi), ako je aktivačná energia prenosu na monomér.

Ďakujeme inž. Králičkovi z n. p. M. Kirova za požičanie žiariča.

Súhrn

V práci sa porovnáva polymerizačná rýchlosť a polymerizačný stupeň trifluórchlóretylénu pri teplote 23 °C a 52 °C pri polymerizácii v bloku a v roztoku.

Zistilo sa, že polymerizácia trifluórchlóretylénu v roztoku pentachlórétánu prebieha rýchlejšie než v bloku. Pri polymerizácii v bloku zvýšením teploty dochádza k zníženiu rýchlosti. Toto pozorovanie sa vysvetľuje dezaktivačným prenosom radikálovej reaktivity z polymérnych radikálov na monomér. Zvýšenie teploty pri roztokovej polymerizácii vedie k primeranému zvýšeniu rýchlosti. Diskutuje sa o možnej účasti pentachlórétánu v polymerizačnom procese.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТРИФТОРХЛОРЕТИЛЕНА ИНИЦИИРОВАННАЯ
ГАММА ИЗЛУЧЕНИЕМ (II)
ВЛИЯНИЕ ПЕНТАХЛОРЕТАНА НА СКОРОСТЬ И СТУПЕНЬ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

М. ЛАЗАР, Н. КЛИМАН

Исследовательский институт кабелей и изолянтов в Братиславе

Выводы

В работе сравнивается скорость и степень полимеризации трифторхлорэтилена при температуре 23 °C и 52 °C при блокполимеризации и при полимеризации в растворе.

Было установлено, что полимеризация трифторхлорэтилена в растворе пентахлорэтана проходит быстрее, чем при блокполимеризации. При блокполимеризации с повышением температуры достигается снижение скорости. Это наблюдение объясняется дезактивационным переносом радикаловой реактивности из полимерных радикалов на мономер. Увеличение температуры при полимеризации в растворе ведет к соответствующему увеличению скорости. Продискутирована возможность участия пентахлорэтана в процессе полимеризации.

Поступило в редакцию 10. 4. 1958 г.

POLYMERISATION VON TRIFLUORCHLORÄTHYLEN, INITIIERT
DURCH GAMMASTRAHLUNG (II)
EINFLUSS VON PENTACHLORÄTHAN AUF DIE POLYMERISATIONS-
GESCHWINDIGKEIT UND DEN POLYMERISATIONSGRAD

M. LAZÁR, N. KLIMAN

Forschungsinstitut für Kabel und Isolierstoffe in Bratislava

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit vergleichen die Autoren die Polymerisationsgeschwindigkeit und den Polymerisationsgrad von Trifluorchloräthylen bei der Temperatur von 23 °C und 52 °C, sowohl bei der Polymerisation im Block, als auch in Lösung.

Es wurde festgestellt, dass die Polymerisation des Trifluorchloräthylens in Lösung von Pentachloräthan rascher verläuft, als im Block. Bei der Polymerisation im Block kommt es durch Temperaturerhöhung zu einer Verringerung der Geschwindigkeit. Diese Beobachtung wird durch eine Desaktivierungsübertragung der Radikalreaktivität aus den Polymerradikalen auf das Monomer erklärt. Die Temperaturerhöhung bei der Lösungsmittelpolymerisation führt zu einer angemessenen Erhöhung der Geschwindigkeit. Es wird auch die mögliche Anteilnahme des Pentachloräthans am Polymerisationsprozess diskutiert.

In die Redaktion eingelangt den 10. 4. 1958

LITERATÚRA

1. Lazár M., Rado R., Kliman N., Chem. zvesti 10, 584—588 (1956). — 2. Kaufman H. S., Solomon E., Ind. Eng. Chem. 45, 1779—1781 (1953).

Došlo do redakcie 10. 4. 1958