

BEZTLAKOVÁ POLYMERÁCIA TRIFLUÓRCHLÓRETYLÉNU

Predbežné oznámenie

MILAN LAZÁR

Výskumný ústav káblov a izolantov v Bratislave

Ako uvádzajú patenty [1] a články uverejnené v časopisoch [2, 3], doteraz sa pri beztlakovej polymerácii (kde sa do kvapalinového polymeračného prostredia za normálneho tlaku privádza nízko vrúci monomér) pracovalo s plynými monomérmi, ako sú vinylmetyléter, etylénóxyd, butadién [1] a vinylchlorid [1, 2, 3].

Účelom našej práce bolo overiť si možnosti použiť beztlakovú polymeráciu plyných monomérov na polymeráciu trifluórchlóretylénu, a to jednak vo vodnom prostredí, ako sa to preskúšalo s uvedenými monomérmi, jednak v takom polymeračnom prostredí, v ktorom sa privádzaný monomér v dostatočnej miere rozpúšťa. Táto možnosť presahuje spôsoby doteraz publikovaných beztlakových polymerácií.

Beztlaková polymerácia trifluórchlóretylénu vo vodnom prostredí

Trifluórchlóretylén sme pripravili dehalogenovaním rektifikovaného 1,1,2-trifluór-1,2,2-trichlórétanu so zinkovým prachom v etylalkohole. Monomér sme čistili destiláciou cez spätný chladič vymrazený soľankou (-25°C) a pre odstránenie stôp etylalkoholu sme ho viedli cez vysúšačky s kyslíčnikom fosforečným.

Polymeračné pokusy sme robili v polymeračnej kolóne vyhrievanej vodou z ultratermostatu. Rovnako aj ostatné podmienky polymerácie sme voľili ako pri beztlakovej polymerácii vinylchloridu [3].

Výsledky pokusov

Beztlakovú polymeráciu trifluórchlóretylénu vo vodnom prostredí sa nám za tých istých podmienok ako pri polymerácii vinylchloridu nepodarilo uskutočniť. Rovnako sa nepodarilo aplikovať za podmienok beztlakovej polymerácie dobre prebiehajúcu tlakovú polymeráciu trifluórchlóretylénu s oxidačno-redukčným systémom [4].

Ak výsledky beztlakovej polymerácie trifluórchlóretylénu vo vode posudzujeme z hľadiska beztlakovej polymerácie vinylchloridu, možno odôvodnenie pre neúspešné polymeračné pokusy hľadať vo veľmi nízkej rozpustnosti trifluórchlóretylénu vo vode¹ (zníženie možnosti iniciačných reakcií pri polymerácii).

¹ Rozpustnosť trifluórchlóretylénu sme stanovili statickou metódou [3]. Koefficient absorpcie (objem plyného monoméru pri teplote 0°C a tlaku 760 mm Hg, ktorý pohltí jednotka objemu tekutiny pri parciálnom tlaku 760 mm Hg a meranej teplote) pre $\text{CF}_2 = \text{CFCl}$ v destilovanej vode pri teplote 20°C je 0,05—0,07.

Zvýšenie rozpustnosti trifluórchlóretylénu vo vode na potrebnú hodnotu možno dosiahnuť zvýšením tlaku plynného monoméru v systéme. Pritom nie je vopred vylúčené, že zvýšenie tlaku by nemuselo ísť nad hranicu tlaku nasýtených pár trifluórchlóretylénu pri danej teplote. To by znamenalo, že by bola možná polymerácia, pohybujúca sa medzi polymeráciou za normálneho tlaku a klasickou tlakovou polymeráciou nízko vrúcich monomérov.

Beztlaková polymerácia trifluórchlóretylénu v pentachlórétáne

O roztokovej polymerácii trifluórchlóretylénu a vôbec o roztokových polymeráciách fluórchlóretylénov v porovnaní s polymeráciami vo vodnom prostredí je veľmi málo správ. V jednom z prvých patentov [5] o polymerácii trifluórchlóretylénu a iných fluórchlórolefínach sa popri blokovej a emulznej polymerácii stručne vymenúva i tlaková polymerácia trifluórchlóretylénu v benzéne, petroléteri a alkohole. Úplnejší je patent R. M. Joycea a W. E. Hanforda [6], ktorí uskutočnili roztokovú polymeráciu trifluórchlóretylénu v tetrachlórmetáne (15 d CCl_4 , 1 d $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$, 0,03 d C_2Cl_6) pri teplote 200 °C a reakčnej dobe 15 hodín. Tlakovú polymeráciu trifluórchlóretylénu v hexáne, cyklohexáne, benzéne, perfluordimetylcyklohexáne, *t*-butylalkohole a chloroforme uvádzajú pri štúdiu polymeračnej kinetiky trifluórchlórétánu Thomas a O'Shaughnessy [7]. Podrobná zpráva o tlakovej roztokovej polymerácii trifluórchlóretylénu [8] rozoberá vplyv rozpúšťadiel monoméru na konverziu a molekulovú váhu polyméru. Pri pokusoch sa pracovalo s tetrachlórmetánom, chloroformom, 1,1,2-trichlórtrifluórétánom, 1,2-dichlórperfluórkyklobutánom a *n*-perfluórheptánom pri teplotách 100—150 °C. Najvyšší prenos reťazca sa pozoroval pri chloroforme a tetrachlórmetáne. Znižovanie koncentrácie monoméru v systéme vedie k zvýšeniu výťažkov nízkomolekulového polyméru. Ako najúčelnejšie zriedenie monoméru v chloroforme sa navrhuje zriedenie pri pomere 1 : 9. (Ďalšie zriedovanie, aj keby bolo vhodné, je pri periodickom polymeračnom procese už neekonomické.) Zo série polymeračných pokusov najvýhodnejší bol pokus uskutočnený v poloprevádzkovom meradle [9].

Pri našich pokusoch beztlakovej roztokovej polymerácie sa ani jedno uvádzané chlórované rozpúšťadlo pre svoj nízky bod varu nehodí, a preto sme ako rozpúšťadlo použili pentachlórétán.

Postup pri polymeračnom pokuse

Do temperovaného ($85 \pm 0,5$ °C) pentachlórétánu za prítomnosti benzoylperoxydu (0,069 mólu/l) sme privádzali trifluórchlóretylén (100—110 ml/min.). Pri pokuse s 300 ml pentachlórétánu za 3 hodiny spolymerovalo 25—30 % privedeného trifluórchlóretylénu.

Polytrifluórchlóretylén sme z roztoku pentachlórétánu izolovali zrážaním s metylalkoholom a oddestilovaním rozpúšťadla i zrážadla.

Výsledky pokusu

Postupným zrážaním pentachlórétánového roztoku o nízkom polyméru s metylalkoholom sme získali frakcie (spolu 7,8 g) práškového polyméru o b. t. 83—130 °C. Prepraním destilačného zvyšku metylalkoholom sme dostali 12 g číreho, žltkastého, veľmi viskózneho olejovitého polyméru o indexe lomu n_D^{20} 1,4310. Olejovitý polymér sme potom destilovali pri 0,3 mm Hg. Získali sme 3 g frakcie vrúcej pri teplote 70—160 °C a 3 g frakcie vrúcej pri 180—240 °C. V polyméroch trifluórchlóretylénu sme obsah fluóru stanovovali gravimetrickou metódou (PbClF) po zmineralizovaní vzoriek kovovým sodíkom v skle-

ných zatavených ampulkách [10—11]. Chlór sme stanovovali titračne. Obsah fluóru bol 41—41,5 % a chlóru 35—36,5 %.

Posúdenie výsledkov

Z teplôt topenia jednotlivých frakcií polyméru, z jeho rozpustnosti v pentachlórétáne a tetrachlórmetáne, z bodov varu olejovitých frakcií, z obsahu fluóru a chlóru a napokon z predbežných ebuioskopických meraní v tetrachlórmetáne možno usudzovať, že pripravený polytrifluórchlóretylén je nízkomolekulový. Takýto výsledok však nijako neprekvapuje. Vznik nízkomolekulových produktov podmieňujú viaceré faktory. Predovšetkým je to už sám princíp beztlakovej polymerácie. Je totiž známe a v mnohých citovaných prácach [12] dokázané, že znižovanie tlaku pri polymerácii vedie k zníženiu molekulevej váhy. Druhou a možno povedať závažnejšou príčinou vzniku nízkeho polyméru je skutočnosť, že pri beztlakovej polymerácii pracujeme s nízkymi koncentraciami monoméru v systéme, čo súčasne podmieňuje zvýšený prenos reťazca a v dôsledku toho i zníženie molekulevej váhy. Ďalej je to polymeračná teplota a samo použitie pentachlórétánu ako rozpúšťadla.

Súhrn

1. Preskúšala sa beztlaková polymerácia trifluórchlóretylénu vo vodnom prostredí obdobným spôsobom, aký bol uskutočnený s inými nízko vrúcimi monomérmi [1, 2, 3]. Uvedenú beztlakovú polymeráciu nemožno použiť pre trifluórchlóretylén.

2. Opisuje sa polymeračná metóda trifluórchlóretylénu v pentachlórétáne za normálneho atmosferického tlaku pri teplote 85 °C a za použitia benzoylperoxydu ako iniciátora. Uvedenou metódou možno pripraviť nízkomolekulový polytrifluórchlóretylén.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТРИФТОРХЛОРЕТИЛЕНА БЕЗ ДАВЛЕНИЯ

МИЛАН ЛАЗАР

Исследовательский институт кабелей и изоляционных материалов в Братиславе

Выводы

1. Была переиспробована подобная полимеризация трифторхлорэтилена в водной среде без давления, которая была осуществлена с иными мономерами о низких точках кипения [1, 2, 3]. Упомянутую полимеризацию без давления нельзя применить при трифторхлорэтано.

2. Описывается полимеризационный метод трифторхлорэтилена в пентахлорэтано при нормальном атмосферном давлении при температуре 85 °C и при применении бензоилпероксида как индикатора. При помощи упомянутого метода можно приготовить низкомолекулярный политрифторхлорэтилен.

Поступило в редакцию 1. VI. 1955

POLYMERISATION VON TRIFLUORCHLORÄTHYLEN OHNE DRUCK

MILAN LAZÁR

Forschungsinstitut für Kabel und Isolierstoffe in Bratislava

Zusammenfassung

1. Es wurde eine analoge Polymerisation von Trifluorchloräthylen ohne Druck in wässrigem Medium geprüft, welche mit anderen niedrigsiedenden Monomeren verwicklicht wurde [1, 2, 3]. Es ist nicht möglich, die angeführte Polymerisation ohne Druck für Trifluorchloräthylen zu verwenden.

2. Es wird eine Polymerisationsmethode des Trifluorchloräthans in Pentachloräthan bei normalem atmosphärischen Druck und einer Temperatur von 85 °C unter Verwendung von Benzoylperoxyd als Initiator beschrieben. Nach der angeführten Methode ist es möglich, niedrigmolekulares Polytrifluorchloräthylen herzustellen.

In die Redaktion eingelangt den 1. VI. 1955

LITERATÚRA

1. Heuer W., Amer. pat. 2 179 040 (nov. 7. 1939).
2. O'Hara J. B., Prutton C. F., J. Polymer Sci. 5, 673—686 (1950).
3. Lazár M., Kľučka K., Chem. Zvesti 8, 346—355 (1954).
4. Hamilton J. M., Ind. Eng. Chem. 45, 1347—1350 (1953).
5. D. R. P. 465 000, *Chimija ftora* 2, Moskva 1950, 381.
6. Hanford W. E., Joyce R. M., Amer. pat. 2 562 547 (11.12.1944).
7. Thomas W. M., O'Shaughnessy, J. Polymer. Sci. 11, 455—470 (1953).
8. Miller W. T. a spol., Ind. Eng. Chem. 39, 333 (1947).
9. Belmore E. A. a spol., Ind. Eng. Chem. 39, 338 (1947).
10. Zvach J., Tech. Práca 6, 53—54 (1954).
11. Elving P. J., Ligett W. B., Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) 14, 449—453 (1942).
12. Koršak V. V., *Metody vysokomolekularnoj organičeskoj chimii I*, Moskva 1953, 197.

Došlo do redakcie 1. VI. 1955