

Versuche zur Strahlungspolymerisation

Kurze Mitteilung

Von

J. W. Breitenbach, O. F. Olaj und B. Wolf

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 25. Januar 1963)

Um die Wirksamkeit des Strahlungsfeldes des Reaktors der Österreichischen Studiengesellschaft für Atomenergie GmbH in Seibersdorf für die Anregung von Polymerisationsreaktionen kennenzulernen, wurden einige orientierende Versuche mit verschiedenen Monomeren durchgeführt. Da das Verhalten der Monomeren bei Bestrahlung mit γ -Strahlen am besten bekannt ist, wurde vorwiegend die Wirkung der γ -Strahlung untersucht.

Die Monomeren wurden nach sorgfältiger Fraktionierung und Entgasung im Hochvakuum in Glasampullen eingeschmolzen und die Gefäße durch Umhüllung mit Cadmiumblech (Stärke ca. 1 mm) gegen thermische Neutronenstrahlung abgeschirmt. Tab. 1 zeigt einige Versuchsergebnisse. Die Gefäße befanden sich im Wasser des Reaktors in möglichster Nähe des Cores; Versuche 4—6 etwa 10 cm von der Corebegrenzung entfernt; Versuche 1—3 in etwas größerem Abstand.

Tabelle 1. Polymerisation verschiedener Monomere
im Seibersdorfer Reaktor
(Temperatur 20°C, Reaktorleistung 300 kW)

Vers.	Monomeres	Bestr.-Dauer min	Umsatz %	$[\eta]$ (ml/g)	Gew.-Mittel des Pol.-Grades
1	Acrylnitril	60	22,4	632 (DMF)	16 000
2	Styrol	60	0,79	48 (Tol)	1 000
3	Vinylacetat	60	70,7	vernetztes Polymeres	
4	Acrylnitril	30	10,9	540 (DMF)	13 000
5	Styrol	30	0,48	53 (Tol)	1 100
6	Vinylacetat	30	19,4	105,6 (MÄK)	3 400

Während die Ergebnisse der Polymerisation des Vinylacetats wegen der aufgetretenen Vernetzung bzw. des außerordentlich starken Geleffekts nicht zu einem Vergleich herangezogen werden können, ergibt eine Gegenüberstellung der Umsätze bei Acrylnitril und Styrol, daß diese sich etwa wie 25:1 verhalten, während nach Literaturangaben ein Geschwindigkeitsverhältnis von 60:1 bis 80:1 zu erwarten wäre¹.

Um die Polymerisationsgeschwindigkeiten von Acrylnitril und Vinylacetat vergleichen zu können, ist wegen des Geleffekts eine Beschränkung der Polymerisation des Vinylacetats auf sehr kleine Umsätze notwendig. Aus diesem Grund wurden auch Versuche bei wesentlich größerem Abstand vom Reaktorcore durchgeführt (Tab. 2).

Tabelle 2. Polymerisationsversuche bei einem Probenabstand von 65 cm von der Reaktorcorebegrenzung (Temperatur 21,5°, Reaktorleistung 1 MW)

Monomeres	Bestr.-Dauer min	Umsatz %	$[\eta]$ (ml/g)	Gew.-Mittel des Pol.-Grades
Acrylnitril	15	0,92	770 (DMF)	21000
Vinylacetat	15	0,86	—	—
Acrylnitril	45	3,06	850 (DMF)	23000
Vinylacetat	45	4,44	156 (MÄK)	6000

Diese Versuche zeigen, daß die Umsätze bei Vinylacetat und Acrylnitril unter den gewählten Bedingungen etwa von gleicher Größe sind, während nach Literaturangaben¹ die Polymerisationsgeschwindigkeit des Vinylacetats etwa um eine Zehnerpotenz größer sein sollte als die des Acrylnitrils.

Besonders bemerkenswert sind die in Tab. 1 angeführten verhältnismäßig hohen Absolutwerte der Polymerisationsgeschwindigkeit des Styrols. Diese sollte nach älteren Literaturangaben bei zunehmender Intensität der γ -Strahlung bei einer Polymerisationstemperatur von 20°C einen Grenzwert, der bei etwa 0,8%/h liegt, nicht überschreiten¹.

Um zu sehen, ob ein bei so hoher Polymerisationsgeschwindigkeit erhaltenes Polystyrol in seinem Aufbau der normalen Radikalkettenpolymerisation entspricht, wurde seine Molekulargewichtsverteilung durch Fraktionierung in einer *Baker-Williams*-Säule bestimmt².

¹ A. Chapiro, M. Magat, J. Sebban und P. Wahl in „Simposio Internaz. di Chim. Macromolecolare“, Supplemento a „La Ricerca Scientifica“ 1955, p. 73; L. Bouby, A. Chapiro, M. Magat, E. Migirdicyan, A. Prévot-Bernas, L. Reinisch und J. Sebban, Proc. 1st Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva 1955, United Nations, 1956, Vol. VII, p. 526; s. a. A. Chapiro: „Radiation Chem. of Polym. Systems“, Interscience Publishers, 1962.

² J. W. Breitenbach, H. G. Burger und A. Schindler, Mh. Chem. **93**, 160 (1962).

Das zur Fraktionierung gelangte Polystyrol war durch 4stdg. Polymerisation in der γ -Strahlung des Reaktors (Leistung 1 MW) im Abstand von etwa 33 cm von der Corebegrenzung bei 31,5°C gewonnen worden; der Umsatz betrug 6,2%, der *Staudinger*-Index des Polymeren in Toluol $[\bar{\eta}]$ 41,2 ml · g⁻¹.

Die integrale Massenverteilung ist in Abb. 1 wiedergegeben.

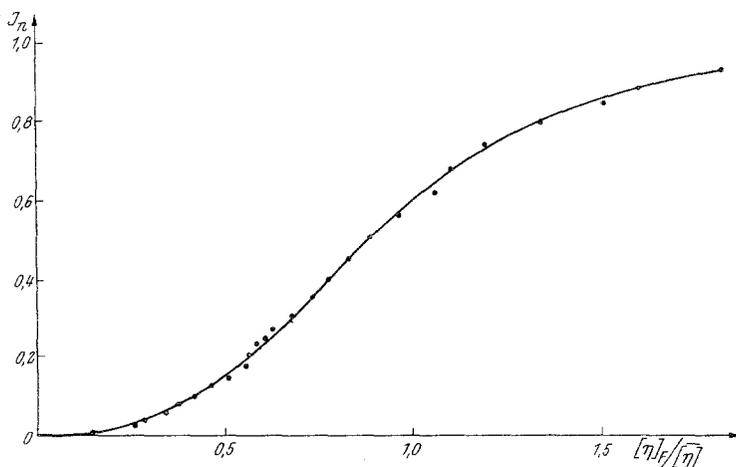


Abb. 1. Integrale Massenverteilung

J_n = relativer Massenanteil an Polymerem, dessen $[\eta] \leq [\eta]_F$; $[\eta]_F$ = *Staudinger*-Index der experimentell erhaltenen Fraktionen; $[\eta]_F/[\bar{\eta}]$ = „reduzierter“ *Staudinger*-Index

Technische Daten der Fraktionierung: Einwaage 295,6 mg, $\sum m_i$ 296,4 mg; Träger Celit. Lösungsmittel Benzol ($\varphi_L^0 = 0$), Fällungsmittel Äthanol ($\varphi_L^\infty = 0,8$). Mischvolumen 200 ml, Durchflußgeschwindigkeit 5 ml/Std. Temperaturgradient 1°C/cm. $[\bar{\eta}]_{\text{exp}} = 41,2$;

$$[\bar{\eta}] \text{ berechnet als } \frac{\sum m_i [\eta]_i}{\sum m_i} = 40,6$$

Die Auswertung wurde nach der schon früher beschriebenen Methode durchgeführt^{2, 3}. Es zeigt sich, daß die Molekulargewichtsverteilung einem Anteil von 75% Radikaladdition beim Kettenabbruch entspricht. Man kann daraus schließen, daß die bei der strahlungsschemischen Reaktion entstehenden Primärprodukte auch bei relativ hoher Konzentration keine spezifische Abbruchwirkung besitzen. Schließlich ist die Übereinstimmung mit den Ergebnissen bei der mit Azoisobutyronitril angeregten Styrolpolymerisation³ zwar nicht vollständig, aber immerhin so gut, daß man in beiden Fällen den gleichen Abbruchmechanismus annehmen kann.

Wir danken der Österreichischen Studiengesellschaft für Atomenergie für die Ermöglichung der Durchführung dieser Versuche. Besonders haben wir Herrn Ing. G. Petschnik für die experimentelle Unterstützung zu danken.

³ J. W. Breitenbach und H. G. Burger, Mh. Chem. 93, 733 (1962).