



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

255341
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 08 F 8/22
C 08 F 138/02

(22) Prihlášené 10 06 86

(21) (PV 4244-86.Y)

(40) Zverejnené 16 07 87

(45) Vydané 15 11 88

[75]

Autor vynálezu

DOBROVODSKÝ JOZEF ing., SKÁKALOVÁ VIERA ing. CSc.,
VALKO LADISLAV prof. ing. CSc., BRATISLAVA

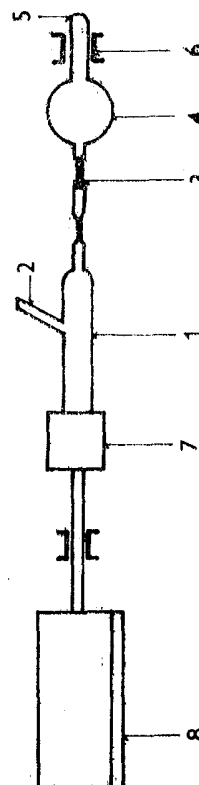
[54] **Spôsob homogénneho dotovania práškoveho polyacetylénu parami jódu a zariadenie pre tento spôsob**

1

Riešenie sa týka spôsobu a zariadenia pre homogénne dotovanie práškoveho polyacetylénu parami jódu.

Podstata spôsobu spočíva v tom, že na zrnká polyacetylénu sa v uzavretom systéme pôsobí molekulami jódu v parnej fáze pri laboratórnej teplote a počiatočnom tlaku 10^{-3} Pa ochrannéj atmosféry dusíka. Uvedené zariadenie pozostáva zo zásobníka práškoveho polyacetylénu, opatreného zataviteľným prívodom dusíka a zásobníka kryštalického jódu, opatreného zataviteľným odvodom dusíka, pričom zásobníky sú pevne prepojené trúbkou obsahujúcou prepážku z buničiny a oba zásobníky i trúbka majú spoločnú horizontálnu os a celý spojený útvar je v tejto osi na jednom konci uložený v ložisku a na druhom konci spojkou pevne spojený s hriadeľom elektromotora.

2



Vynález sa týka spôsobu a zariadenia na dotovanie práškoveho polyacetylénu parami jódu.

Polyacetylén má jednoduchú chemickú štruktúru a malé množstvá rôznych prímiesí, či už akceptorov alebo donorov, drasticky menia jeho elektrické, magnetické, optické a tepelné vlastnosti. Dosiahnutie optimálnych fyzikálnych parametrov polyacetylénu preto závisí od spôsobu dotovania. Spôsob dotovania je v tesnej väzbe s dotovacím zariadením, takže každému spôsobu dotovania zodpovedá vhodné dotovacie zariadenie.

Vo všeobecnosti rozdelenie prímiesí v štruktúre polyacetylénu môže byť homogénne a heterogénne. Reprodukovateľné fyzikálne vlastnosti môžu byť dosiahnuté len homogénnym rozložením prímiesí medzi vláknami polyacetylénu. Prímes môže reagovať s polyacetylénom v stave plynu, roztoku, taveniny a tuhej látky. Veľká pozornosť sa venuje zariadeniam a spôsobu dotovania polyacetylénu prímiesami v plynnej fázy. Dotovanie v plynnej fázy môže prebehnúť vtedy, ak je plyná prímies tvorená neutrálnymi molekulami a jej tlak nasýtených pár je dostatočne veľký pre priebeh reakcie. Často používanou prímiesou pre dotovanie polyacetylénu je plyný jód.

Polyacetylén možno syntetizovať vo forme filmu a prášku. Všetky doposiaľ známe zariadenia a spôsoby dotovania polyacetylénu boli vypracované pre polyacetylén vo forme filmu. Americkí autori Park, Heeger, Fray a MacDiarmid dotovali polyacetylén vo forme filmu tak, že ho vystavili prúdeniu suchého dusíka s obsahom pár jódu. Rýchlosť dotovania bola riadená tlakom pár jódu v dusíku a rýchlosťou prúdenie dusíka. Haberkorn použil metódu rýchleho dotovania polyacetylénu jódом bez inertnej atmosféry pri 40 °C. V priebehu 2 hodín zreagovalo s polyacetylénom 45 až 70 % hmot. jódu. Diets dotoval filmy polyacetylénu parami jódu pri tlaku 10 Pa a množstvo zachyteného jódu určoval vážením vzoriek v opakovaných intervaloch, pokým nebola dosiahnutá požadovaná hmotnosť vzorky polyacetylénu zodpovedajúca danému stupňu dotovania. Všetky zariadenia a spôsoby dotovania polyacetylénu popísané v uvedených prácach sú vhodné pre dotovanie filmov polyacetylénu, avšak pre práškovú formu sa nehodia. Prášková forma polyacetylénu, vzhľadom na veľkú plochu zŕn a ich náhodné rozvrstvenie vyžaduje pri dotovaní špecifické podmienky.

Uvedenú nevýhodu v podstatnej miere odstraňuje spôsob dotovania polyacetylénu podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že na zrnká polyacetylénu sa v uzavretom systéme pôsobi molekulami jódu v parnej fázy pri laboratórnej teplote a počiatočnom tlaku 10^{-3} Pa ochrannéj atmosféry dusíka.

Podstata zariadenia podľa vynálezu spočíva v tom, že zariadenie pozostáva zo zá-

sobníka práškoveho polyacetylénu opatreného zataviteľným prívodom dusíka a zásobníka kryštalického jódu, opatreného zataviteľným odvodom dusíka, pričom zásobníky sú pevne prepojené trúbkou obsahujúcou prepážku z buničiny a oba zásobníky i trúbka majú spoločnú horizontálnu os a celý tvar je v tejto osi na jednom konci uložený v ložisku a na druhom konci spojkou pevne spojený s hriadeľom elektromotora.

Schéma zariadenia je znázornená na priloženom výkrese. Do zásobníka 1 pre polyacetylén sa nasype práškový polyacetylén a prívodom 2 sa do zariadenia vháňa dusík, ktorý tvorí ochrannú atmosféru polyacetylénu. K zásobníku 1 je pripojená trubica 3 v dvoch miestach zúžená. V zúženom mieste sa nachádza prepážka z buničiny. Trubica 3 je v zúženom mieste spojená s nádobkou guľového tvaru, slúžiacej ako zásobník 4 kryštalického jódu. Buničinová prepážka zabraňuje zmiešaniu práškoveho polyacetylénu s kryštalickým jódом a súčasne tvorí odpor rýchlemu prenikaniu pár sublimovaného jódu do priestoru s polyacetylénom. Zásobník 4 na jód je zakončený odvodom 5, ktorým v prípravných fázach uniká prúdaci dusík a neskôr slúži ako vstup pre vákuový systém. Celé zariadenie je v horizontálnej polohe upevnené v držiaku 6, a spojke 7. Držiak 6 tvorí len podperu, v ktorej sa zariadenie môže voľne otáčať. Spojka 7 pevne pripojuje zariadenie k elektromotorčeku s nízkymi otáčkami.

Spôsob dotovania polyacetylénu jódом použitím popísaného zariadenia je nasledovný:

Zariadenie znázornené na obrázku sa niekoľkonásobne opakovaným preplachovaním plyným dusíkom s následným evakuovaním zbavuje kyslíka, pričom prúd dusíka je vháňaný prívodom 2 a vychádza odvodom 5. Cez prívod 2 sa do zásobníka 1 nasype práškový polyacetylén bez prístupu vzduchu. Do zásobníka 4 sa umiestni vopred stanovené množstvo jódu. K odvodu 5 sa pripojí vákuový systém a prívod 2 sa zataví. Po ukončení evakuácie pri tlaku 10^{-3} Pa sa zataví aj odvod 5. Vysoké vákuum podporuje sublimáciu jódu, ktorý sa po prechode cez buničinovú prepážku viaže s práškovým polyacetylénom. Takto pripravené zariadenie je umiestnené do držiaku 6 a spojky 7 a pomocou elektromotorčeka sa pomalými otáčkami otáča okolo horizontálnej osi.

Pri otáčaní zariadenia sa udržiavajú zrnká polyacetylénu v neustálom pohybe, pričom pravdepodobnosť vystavenia všetkých plôch zrníček pôsobeniu jódu je rovnaká. Proces dotovania prebieha pri izbovej teplote a je ukončený po sublimácii všetkého jódu.

Uvedený spôsob dotovania možno použiť aj na dotovanie polyacetylénu vo forme filmu, práškoveho polyvinylchloridu a ďalších práškových polymérov.

Príklad 1

Práškový polyacetylén (PA) bol syntetizovaný Zikmundovou metódou [AO 181 984] a termicky izomerizovaný pri teplote 180 °C

$$n(\text{CH}) = \frac{m(\text{PA})}{M(\text{CH})} = 2,55/13 = 0,196 \text{ mólu (I).}$$

Toto množstvo polyacetylénu bolo umiestnené do zásobníka 1 dotovacieho zariadenia vopred zbaveného kyslíka, pričom prúd suchého dusíka vchádzajúceho príivodom 2 a unikajúceho odvodom 5 vytváral počas celej prípravnej fázy ochrannú atmosféru.

$$m(\text{I}) = n(\text{I}) \cdot M(\text{I}) = M(\text{I}) \frac{y \cdot n(\text{CH})}{1 - y} = 127 \frac{0,003 \cdot 0,196}{1 - 0,003} = 0,075 \text{ g (II).}$$

Po navážení potrebnej hmotnosti jódu bol jód umiestnený do zásobníka 4, príivod 2 dusíka bol zatavený a odvod 5 bol pripojený k vákuovému systému. Po dosiahnutí tlaku 10^{-3} Pa sa odpojil vákuový systém a odvod 5 bol zatavený. Zariadenie upevnené v držiak 6 a spojke 7 bolo elektromotorčekom uvedené do otáčavého pohybu s frekvenciou 10 otáčok za minútu. Dotovanie prebiehalo dva dni. Množstvo naviazaného jódu bolo skontrolované opätovným zvážením vzorky polyacetylénu.

Príklad 2

Rovnakým postupom ako v príklade 1 bol

na trans- formu. Kryštalický jód sa čistil dvojstupňovou sublimáciou. Navázanému množstvu polyacetylénu o hmotnosti $m(\text{PA})$ sa rovná 2,55 g zodpovedá látkové množstvo $-\text{CH}-$ skupín.

Pri stanovení potrebnej hmotnosti jódu sme vychádzali z požiadavky, aby pre slabé dotovaný polyacetylén bol molárny zlomok jódu $y = 0,003$. Hmotnosť jódu potrebná na dosiahnutie uvedeného stupňa dotovania bola vypočítaná na základe vzťahu:

použitím dotovacieho zariadenia pripravený stredne dotovaný polyacetylén. Pre požadovaný molárny zlomok jódu $y = 0,05$ a pre hmotnosť polyacetylénu $m(\text{PA}) = 2,35$ g bola použitím vzťahu (I) a (II) vypočítaná hmotnosť jódu:

$$M(\text{I}) = 127 \frac{0,05 \cdot 0,181}{1 - 0,05} = 1,21 \text{ g}$$

Proces dotovania pri laboratórnej teplote bol ukončený po štyroch dňoch.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob homogénneho dotovania práškoveho polyacetylénu parami jódu vyznačujúci sa tým, že na zrnká polyacetylénu sa v uzavretom systéme pôsobí molekulami jódu v parnej fáze pri laboratórnej teplote a počiatočnom tlaku 10^{-3} Pa ochrannej atmosféry dusíka.

2. Zariadenie pre homogénne dotovanie práškoveho polyacetylénu parami jódu spôsobom podľa bodu 1, vyznačujúce sa tým, že pozostáva zo zásobníka (1) práškoveho

polyacetylénu, opatreného zataviteľným príivodom (2) dusíka a zásobníka (4) kryštalického jódu, opatreného zataviteľným odvodom (5) dusíka pričom zásobníky sú pevne prepojené trúbkou (3) obsahujúcou prepážku z buničiny a oba zásobníky i trúbka majú spoločnú horizontálnu os a celý spojený útvar je v tejto osi na jednom konci uložený v ložisku (6) a na druhom konci spojkou (7) pevne spojený s hriadeľom elektromotora (8).

255341

