



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 45014

Kl. 39 ^{64.15/00} ~~30~~

Centre National de la Recherche Scientifique

Paryż, Francja

Sposób wytwarzania kopolimerów szczepionych

Patent trwa od dnia 18 października 1958 r.

Pierwszeństwo: 26 października 1957 r. dla zastrz. 1, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14;
31 stycznia 1958 r. dla zastrz. 9, 15, 16, 17, 18, 19; 12 lutego 1958 r. dla zastrz. 20, 21, 22.
(Francja)

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kopolimerów szczepionych, a zwłaszcza sposób szczepienia polimerów „obojętnych”, to znaczy trudnych lub niemożliwych do szczepienia w głębi.

W opisie patentowym nr 41781 opisano sposób wytwarzania kopolimerów szczepionych, w którym wykorzystuje się promieniowanie jonizujące.

Według tego sposobu polimer, na którym chce się dokonać szczepienia poddaje się naświetlaniu promieniami jonizującymi i jednocześnie wprowadza go w zetknięcie, najkorzystniej w nieobecności tlenu, z monomerem zdolnym do polimeryzacji za pomocą wolnych rodników.

Otrzymany kopolimer szczepiony zawiera szkielet lub „trzon” utworzony przez polimer wyjściowy z łańcuchami bocznymi lub „gałę-

ziami” polimerów utworzonych z monomeru wyjściowego.

Kopolimery szczepione posiadają, na ogół właściwości znacznie różniące się od właściwości kopolimerów zwykłych, otrzymanych z tych samych monomerów lecz rozdzielonych przypadkowo w łańcuchy rozgałęzione.

Te ostatnie kopolimery mają właściwości pośrednie między właściwościami dwóch odpowiednich homopolimerów, podczas gdy kopolimery szczepione mogą posiadać pewne właściwości każdego z dwóch składowych polimerów pozornie odosobnionych. Kopolimery szczepione przedstawiają więc klasę związków posiadających właściwości różne od właściwości zwykłych tworzyw plastycznych.

Promieniowanie jonizujące stosuje się o dużej energii i o długości fali krótszej od długości fali światła ultrafioletowego; stanowi ono na

przykład promienie beta, gamma, neutrony, elektrony przyśpieszone, cząsteczki ciężkie, promienie X lub tym podobne. Źródłami takich promieni mogą być stopy atomowe akceleratorów elektronów lub cząstek, izotopy radioaktywne, instalacje rentgenowskie itd.

Monomerem wyjściowym korzystnie monomerem winylowym lub dwuwinylovym, może być na ogół każda substancja, właściwie mówiąc nawet nie „monomeryczna”, zdolna do ulegania polimeryzacji za pomocą wolnych rodników, takich jak wytwarzane przez inicjatory klasyczne.

Polimer wyjściowy może być w całości polimerem zdolnym do wytwarzania wolnych rodników, o ile podda się go naświetlaniu promieniami jonizującymi.

W celu zapewnienia wyjścia w reakcję z monomerem można go w tym monomerze rozpuścić, jeśli jest rozpuszczalny lub poddać spęczeniu za pomocą monomeru.

Jeśli stosuje się polimery wyjściowe silnie „obojętne” takie na przykład, które nie zawierają atomów wodoru, jak to ma miejsce w przypadku polichlorowanych olefin, a w szczególności policzterofluoroetylen lub polichlorotrójfluoroetylen, monomer nie przenika w masę polimeru i można tylko, co najwyżej uzyskać szczepienie powierzchniowe.

W tym przypadku, jakim jest na przykład szczepienie monomerów winylowych na błonach policzterofluoroetylen, ciężar błony w wyniku szczepienia nie wzrasta więcej niż kilka procent.

Wynalazek ma głównie na celu umożliwienie szczepienia, zwłaszcza monomerów winylowych, jednostajnie w masie (lub do pewnej głębokości), polimeru „obojętnego”, za pomocą naświetlania promieniami jonizującymi.

Polega on w pierwszym rzędzie na umożliwieniu takiego szczepienia dogłębnego przez regulowanie warunków procesu w ten sposób, żeby prędkość polimeryzacji monomeru w trakcie szczepienia była niższa od szybkości przenikania monomeru w polimer.

W tych warunkach tworzy się najpierw na powierzchni polimeru warstwa kopolimeru szczepionego, przy czym monomer może przeniknąć tę warstwę nawet wtedy, kiedy nie może przenikać w polimer wyjściowy. Gdy szybkość polimeryzacji monomeru jest niższa od jego szybkości przenikania w utworzony kopolimer szczepiony, monomer ten przenika w kopolimer szczepiony nie zostając całkowicie zużytym przez reakcję szczepienia i homopoli-

meryzacji. Inaczej mówiąc, szczepienie zapewnia utworzenie warstwy przepuszczalnej dla monomeru, lecz zużywa w tym celu tylko część monomeru, pozwalając w ten sposób reszcie przejść przez wymienioną warstwę i znowu część tej reszty zostaje z kolei zużyta do szczepienia tworząc dalszą przepuszczalną warstwę głębszą i tak dalej, aż do wyczerpania monomeru.

Produktami typowymi, otrzymywanymi sposobem według wynalazku są na przykład polimery nie zawierające atomów wodoru, takie jak policzterofluoroetylen i polichlorotrójfluoroetylen, szczepione głęboko przez akrylany lub metakrylany metylu, octanu lub chlorek winylu, akrylonitryl, winylopirolidynę, akryloamid, styren, winylotoluen, butadien, izopren, chloropren i mieszaniny tych związków lub przez każdy inny monomer, ulegający polimeryzacji za pomocą wolnych rodników.

Najważniejszym warunkiem przeprowadzania sposobu według wynalazku, jest intensywność naświetlania promieniami jonizującymi, której według pierwszego sposobu realizowania wynalazku daje się wartość dostatecznie małą.

Rzeczywiście, gdyby intensywność naświetlania promieniami była na tyle wysoka, że szybkość zszczepienia byłaby wyższą od wyżej omówionej szybkości przenikania, monomer zostałby zupełnie zużyty w reakcji szczepienia zachodzącej na początku przenikania monomeru w powierzchnię polimeru tak, że szczepienie byłoby ograniczone do strefy powierzchniowej.

Maksymalna intensywność naświetlania promieniami, przy której szybkość polimeryzacji lub szczepienia jest jeszcze niższą od szybkości przenikania lub dyfuzji monomeru przez utworzony kopolimer szczepiony, zmienia się w zależności od charakteru składników wyjściowych i warunków prowadzenia procesów takich jak: temperatura, grubość polimeru, wielkość jego powierzchni, obecność lub nieobecność rozpuszczalnika itp.

Na przykład do szczepienia styrenu na błonie z policzterofluoroetyleny w temperaturze 190°C, maksymalna intensywność dopuszczalna w celu otrzymania jednolitego szczepienia masy zawarta jest między 3.500 i 7.000 rentgenów/godz. Optymalna wartość dla tej intensywności w przypadku błony o grubości 0,1 mm, jest rzędu 3.500 rentgenów/godz., jak wykazują przykłady niżej podane.

Dla każdego przykładu istnieje więc optymalna lub „krytyczna” wartość intensywności na-

świecenia promieniami, poniżej której stopień szczytowania powoli się zmniejsza, a powyżej której stopień ten zmniejsza się gwałtownie i szczytowanie wówczas ogranicza się do powierzchni polimeru.

Widać zatem, że podczas gdy szybkość szczytowania wzrasta regularnie ze wzrostem intensywności naświetlania promieniami w przypadku zwykłych warunków szczytowania przez naświetlanie promieniami dla polimerów łatwo ulegających szczytowaniu w głąb, osiągnięto sposobem według wynalazku wynik zupełnie nowy i nieoczekiwany, dzięki temu, że istnieje intensywność krytyczna, powyżej której jest mało możliwe osiągnięcie jednolitego szczytowania w masie obojętnego polimeru i że w celu uzyskania szczytowania bardziej pełnego należy operować intensywnością zbliżoną do intensywności krytycznej.

Inny sposób działania na intensywność naświetlania promieniami jonizującymi polega według wynalazku, na nadaniu jej normalnie wartości wyższej od wartości krytycznej i zmniejszaniu periodycznie tej wartości poniżej wartości krytycznej lub na przerywaniu periodycznym naświetlania promieniami.

W ten sposób, zespół polimer — monomer może być poddawany naświetlaniu promieniami o intensywności wyższej od wartości krytycznej, trwającymi przez krótki okres czasu, następnie intensywność naświetlania promieniami zostaje zmniejszona do wartości niższej od wartości krytycznej (lub nawet anulowana) przez okres czasu wystarczający do umożliwienia przenikania monomeru w polimer częściowo lub powierzchownie szczytowany, po czym zespół ten poddaje się na nowo naświetlaniu promieniami o intensywności wyższej itd. W tych warunkach przenikanie monomeru w polimer częściowo szczytowany jest uprzywilejowane w czasie przerw w naświetlaniu promieniami lub w czasie słabego naświetlania i można stosować intensywność naświetlań promieniami wyższą, niż gdy zespół poddaje się w sposób ciągły naświetlaniu promieniami o stałej intensywności.

Optymalny czas trwania okresów naświetlania promieniami i przerw (lub zmniejszania) intensywności może być wyznaczony empirycznie dla każdego poszczególnego przypadku. Ten czas trwania może być jednakowy lub niejednakowy, może wzrastać lub zmniejszać się w trakcie procesu. Pierwsze naświetlanie promieniami musi być jednak dostatecznie długie w celu zapoczątkowania szczytowania na powierzchni poli-

meru. Podczas pierwszej przerwy (lub zmniejszenia) naświetlania monomer musi mieć czas na przeniknięcie przez warstwę szczytowaną. Czas trwania następnych okresów naświetlania promieniami musi być wystarczająco długi, żeby monomer przeniknąwszy nową warstwę mógł być szczytowany, a okresy kolejnych przerw (lub zmniejszenia) muszą być wystarczające, aby pozwolić na przenikanie monomeru przez w ten sposób wytworzony szczytowany kopolimer. Taki proces można przeprowadzić w sposób ciągły przedstawiając zespół polimer — monomer przed źródłem promieni jonizujących według ściśle określonego cyklu.

Szczytowanie na ogół prowadzi się w środowisku bardzo lepkiego polimeru, tak że wzrost łańcuchów polimerów, których szczytowanie zostało zapoczątkowane, może postępować dalej podczas stosunkowo długiego czasu po przerywaniu naświetlania. W przypadku naświetlania przerywanego wspomniane łańcuchy mogą wzrastać dalej podczas przerw w naświetlaniu, przy czym tą samą dawkę naświetlania może być szczytowana na polimerze wyjściowym o wiele większa ilość monomeru. Otrzymuje się więc wynik zaskakujący, że stopień szczytowania przy dużej intensywności naświetlania jest dla danego czasu przebiegu procesu znaczniejszy, gdy naświetlanie promieniami jest przerywane, niż gdy naświetlanie prowadzi się sposobem ciągłym.

Innym warunkiem prowadzenia procesu, na który można wpływać jest temperatura traktowania.

Tak więc zdefiniowana wyżej wartość krytyczna intensywności naświetlania promieniami wzrasta, gdy zwiększa się temperaturę i na przykład błona z polichloroetylenem o grubości 0,1 mm może być szczytowana w całej masie nawet przy intensywności wyższej od 7000 rentgenów/godz., jeżeli temperatura procesu jest wyższa od temperatury 19°C (patrz przykład XXX — XXXII).

Niezależnie od wpływu na wartość intensywności „krytycznej”, podwyższenie temperatury wywołuje zwiększenie szybkości dyfuzji monomeru w polimer.

Jest to specjalnie korzystne w przypadku, gdy stosuje się przerywane naświetlanie promieniami zwłaszcza, jeśli pragnie się naświetlać promieniami w niskiej temperaturze, ponieważ jest możliwe ograniczenie wzrostu temperatury w okresie przerwy, tego rodzaju przebieg pozwala na uniknięcie niepożądanego zwiększenia szybkości homopolimeryzacji przez naświetlanie, będącego skutkiem wspomniane-

go wzrostu temperatury. Korzystnym sposobem przeprowadzenia tego przebiegu jest poddawanie naświetlaniu polimeru częściowo szczepionego, spęcznionego przez monomer, lecz bez jego nadmiaru, w temperaturze stosunkowo niskiej, przy dawce naświetlania dostatecznej do wywołania szczepienia obecnego monomeru. Następnie tak potraktowany polimer zanurza się w kapieeli z monomeru, na przykład o temperaturze około 40 — 80°C, co prowadzi do gwałtownego spęcznienia polimeru przez monomer i cykl ten powtarza się w sposób opisany.

Jeszcze innym czynnikiem, który może wpływać na przebieg procesu jest obecność rozpuszczalnika. Można używać rozpuszczalnika zdolnego do zwiększania szybkości dyfuzji monomeru przez utworzony kopolimer szczepiony i (albo) zmniejszania szybkości polimeryzacji monomeru, co pozwala na stosowanie intensywności naświetlania o wartościach wyższych od wartości, które można stosować w nieobecności rozpuszczalnika.

Na ogół rozpuszczalnik odpowiedni do przeprowadzania sposobu według wynalazku jest produktem, w którym monomer jest co najmniej częściowo rozpuszczalny, na przykład w ilości co najmniej 1—3% swojego ciężaru, przy czym ten produkt jest zasadniczo obojętny wobec polimeru, który ma być szczepiony i nie może zachowywać się inaczej niż jako rozcieńczalnik monomeru. Takimi rozpuszczalnikami są: woda i środowiska wodne, węglowodory, aminy, alkohole, estry, eter, ketony itd.

Gdy monomery wyjściowe mają bardzo słabą szybkość przenikania przez utworzony kopolimer szczepiony, to znaczy jeśli kopolimer szczepiony jest stosunkowo nierozpuszczalny w monomerze wyjściowym, można stosować rozpuszczalniki, które zwiększają rozpuszczalność kopolimeru szczepionego, na przykład rozpuszczalniki zawierające grupy, których polarność odpowiada polarności kopolimeru szczepionego i grupy, których polarność odpowiada polarności monomeru.

— A więc może być korzystnym stosowanie rozpuszczalnika silnie polarnego, takiego jak formamid, dwumetyloformamid, nityle itd.

Rozpuszczalnikami zmniejszającymi szybkość homopolimeryzacji monomeru przez naświetlanie promieniami jonizującymi są na przykład związki, które zawierają rdzenie aromatyczne takie jak węglowodory, alkohole; estry, eter, ketony, aminy itd. aromatyczne.

Tytułem przykładu zestawów monomer — rozpuszczalnik można wymienić metakrylan mety-

lu w octanie metylu, benzenie lub toluenie, akrylonitryl w dwumetyloformamidzie, styren w toluenie lub w benzenie, butadien w benzenie i winylopirolidon w wodzie.

Nie ma ograniczeń jeśli chodzi o stężenie monomeru w roztworach, lecz korzystnie jest żeby zawartość monomeru była wystarczająca, ażeby czas trwania szczepiania nie był za długi.

Granice strefy optymalnej obejmujące wartość krytyczną intensywności naświetlania promieniami można oznaczyć na przykład przeprowadzając próby w określonych warunkach prowadzenia procesu, następnie powoli zmniejszając intensywność naświetlania aż do otrzymania szczepienia na pożądaną głębokości.

Całkowite dawki naświetlania promieniami konieczne do uzyskania wysokiego stopnia szczepienia są na ogół stosunkowo małe; wahają się one na przykład między 10.000 a 5 milionami rentgenów, jakkolwiek w pewnych przypadkach mogą one być znacznie wyższe.

Gdy monomer z rozpuszczalnikiem lub bez rozpuszczalnika przeniknął aż do pożądaną głębokości pod wpływem naświetlania promieniami o stosunkowo słabej intensywności można intensywność tę zwiększyć nawet ponad wartość krytyczną tak, aby szybkość szczepiania zasadniczo zwiększyć. Szczepienie nastąpi aż do głębokości osiągniętej przez monomer w momencie, gdy intensywność zostaje powiększona. W ten sposób można na przykład naświetlać promieniami o słabej intensywności aż do zapoczątkowania szczepienia w całej masie polimeru podstawowego. Kopolimery szczepione spęcznione przez monomer mogą być następnie poddane naświetlaniu o intensywności wyższej tak, aby zakończyć reakcję szczepienia.

Ażeby przeprowadzić ten proces można umieścić zespół polimer — monomer w pewnej uprzednio oznaczonej odległości od źródła naświetlania, a następnie stopniowo zbliżać to źródło do wymienionego zespołu lub odwrotnie, naświetlanie promieniami rozpoczyna się o intensywności bardzo słabej, stopniowo wzrastającej, osiagającej największą swoją wartość — na końcu procesu w chwili, gdy źródło naświetlania jest najbardziej zbliżone do zespołu poddawanego reakcji.

Postępując zgodnie z wynalazkiem otrzymuje się kopolimer szczepiony, o ciężarze wielokrotnie wyższym od polimeru wyjściowego. Szczepienie można przeprowadzić jednostajnie w całej masie polimeru wstępnie ukształtowanego, zwiększając wszystkie trzy wymiary poli-

meru bez zmieniania jego zawętrznego-kształtu geometrycznego.

Aczkolwiek ciężar i wymiary polimeru wyjściowego mogą wzrastać w dużym stopniu bez zmniejszania jego kształtu zewnętrznego, istnieje jednak na ogół granica tego wzrastania, której nie należy przekraczać, gdyż kopolimer szczepiony może się rozpaść co najmniej częściowo, jeśli wymienione wzrastanie jest zbyt znaczne, zwłaszcza w czasie przemywania przeprowadzonego w celu usunięcia homopolimeru utworzonego w tym samym czasie co kopolimer szczepiony; tak na przykład w przypadku szczepienia styrenu z policzterofluorotylenem można obserwować taki rozpad, gdy ciężar otrzymanej substancji szczepionej osiągnie wartość dziesięć razy większą od wartości polimeru wyjściowego.

Monomer wyjściowy wybiera się najkorzystniej spośród tych, których szybkość homopolimeryzacji nie jest zbyt duża przy naświetlaniu promieniami jonizującymi w stosunku do ich szybkości przenikania przez utworzony kopolimer szczepiony, w przeciwnym razie wartość krytyczna intensywności naświetlania może być w praktyce za słaba. W przypadku użycia takich polimerów może być korzystnym stosowanie rozpuszczalnika, jak na przykład benzenu mogącego zmniejszyć szybkość polimeryzacji. Przy raz zapoczątkowanym szczepieniu aż do pewnej głębokości szybkość homopolimeryzacji jest mniej krytyczna tak, że może być możliwym, w rozpatrywanym przypadku prowadzenie dalej reakcji z monomerem czystym.

Tworzenie kopolimeru szczepionego może być prowadzone w sposób opisany wyżej w patencie nr 41781 z wyjątkiem tego co dotyczy szczególnego regulowania warunków procesu sprecyzowanych wyżej. Tak więc monomer może być ciekły lub w roztworze, a polimer pod postacią produktu gotowego lub półproduktu jak np. prętów, sztabek, rurek, płytek, błon, wyrobów pełnych lub wydrążonych, w postaci ziarna, granulek lub proszku, jak na przykład proszek do kształtowania lub w postaci przedmiotów kształtowanych, włókien itp.

Na ogół najlepsze wyniki otrzymuje się prowadzeniem szczepienia w nieobecności tlenu i w próżni.

Oczywiście temperatura procesu powinna być niższa od temperatury rozkładu każdego ze składników.

Produkty otrzymywane sposobem według wynalazku posiadają wiele ciekawych właściwości.

Na przykład błony z policzterofluoroetylenu szczepionego styrenem wykazują dobre przyleganie przy nakładaniu na płytę polistrenu za pomocą gorącej płyty żelaznej. Takie błony szczepione w masie miękną bez rozpuszczania się powyżej temperatury mięknięcia polistyrenu; tę właściwość można wykorzystać przy kształtowaniu w próżni.

Jeżeli polistyren szczepiony na policzterofluoetylenie jest sulfonowany można utworzyć z tego szczepionego w klasyczny sposób produktu błonę półprzepuszczalną do wymiany jonów, błonę której szkielec z policzterofluoroetyleny posiada doskonałą właściwość, mianowicie odporność na czynniki chemiczne.

Ważna korzyść wynalazku polega na uzyskaniu zupełnie nowej grupy produktów szczepionych, otrzymywanych przez szczepienie polimerów, których dotychczas nie można było szczepić w głębi. Te produkty posiadają na przykład pewne pożądane właściwości podstawowego polimeru, takie jak obojętność chemiczna i (lub) odporność i (lub) rozpuszczalność, nie posiadając już pewnych mniej pożądanych właściwości tego polimeru, takich jak brak rozciągliwości lub jego niezdolność do kształtowania. A więc kopolimery szczepione głęboko, otrzymane sposobami opisanymi w przykładach podanych niżej, wykazują obojętność chemiczną, odporność i właściwości izolacyjne swoich polimerów podstawowych, będąc przy tym podatnymi do kształtowania na gorąco, co nie jest możliwe w przypadku samych polimerów. Na przykład błona z kopolimeru szczepionego utworzonego z polistyrenu i teflonu (policzterofluoroetyleny) otrzymanego według przykładu III i zawierająca około 58% wagowych polistyrenu wykazuje nierozpuszczalność teflonu w rozpuszczalnikach takich jak: cykloheksan, 40% formaldehyd, 90%-owy alkohol etylowy, alkohol metylowy, kwas octowy, kwas mrówkowy, dwumetyloformamid, bezbarwny olej mineralny, frakcje olejów smarowych, frakcje benzynowe, stężony kwas siarkowy, kwas solny, 20%-owy kwas azotowy, 30%-owy wodorotlenek sodowy i amoniak, pozostając jeszcze zdolną do spęczenia przez czynniki spęczniające, takie jak aceton, octan etylu, eter, metyloetyloketon, octan metylu, chlorek metylu, tróchloroetylen i benzen, przy czym działanie tych rozpuszczalników było wypróbowane przez pozostawienie ich w zetknięciu z błoną przez 30 dni w temperaturze pokojowej.

Podczas gdy teflon nie mięknie ani nie topnieje przed tym, zanim temperatura jego nie

osiągnie temperatury około 400–450°C, produkt szczepiony zaczyna mięknąć w temperaturze około 150°C i można go kształtować na wszystkie pożądane postacie w tej temperaturze lub w temperaturach wyższych, na przykład w postaci folii lub błon, klasycznymi sposobami kształtowania. W ten sposób można otrzymywać wyroby kształtowane, takie jak na przykład naczynia przemysłowe, wykazujące wiele właściwości obojętności teflonu w stosunku do rozpuszczalników. Teflon szczepiony 58%-ami polistyrenu posiada wybitne właściwości dielektryczne teflonu i można go stosować do celów izolacji elektrycznej i tym podobnych, ponieważ można go łatwo kształtować w pożądaną postać lub nawet wokół przewodów elektrycznych. Błona o grubości około 0,12 mm posiada na przykład odporność dielektryczną wystarczającą do wytrzymywania 15.000 woltów przy 10 miliamperach.

Według odmiany sposobu według wynalazku można stosować produkt częściowo szczepiony. Tak jest w przypadku produktu otrzymywanego w przykładzie II (teflon częściowo szczepiony przez styren); powierzchnia kopolimeru posiadając niską temperaturę mięknienia, może być dostatecznie zmiękczona przez ogrzewanie, ażeby umożliwić przyklejenie jej pod ciśnieniem do innej powierzchni, na przykład do płytki polistyrenu, przy czym powierzchnia tej płytki w ten sposób zostaje ulepszona. Zamiast polistyrenu można użyć innych powierzchni, którym pragnie się nadać ulepszone właściwości, takich jak drzewo, metal, kamienie, szkło itd.

Interesującym zastosowaniem jest nakładanie błon odpornych na korozję i ścieranie, na przykład teflonu szczepionego na metale.

Zmiana kopolimeru szczepionego w odniesieniu do jego zdolności ulegania spęcznieniu przez niektóre rozpuszczalniki jest ważna, ponieważ pozwala na stosowanie substancji zawierających te rozpuszczalniki do wielu różnych celów — takich jak drukarstwo, farbiarstwo, klejenie.

W ten sposób teflon szczepiony 58%-ami polistyrenem, może być zadrutowany lub barwiony farbą drukarską lub roztworem farby z dodatkiem jednego lub większej liczby rozpuszczalników wyliczonych wyżej, zdolnych do spęcznienia szczepionego teflonu. Wspomniany kopolimer szczepiony może być tak samo związany z innymi produktami za pomocą klasycznych klejów przy użyciu jako dodatkowego rozpuszczalnika, jednego z tych związków, które

są w stanie zapewnić wyżej wspomniane działanie spęczniające.

Poniżej podano kilka przykładów wyjaśniających zastosowanie w praktyce wynalazku, naturalnie bez ograniczenia go. W tych przykładach intensywność promieni gamma mierzona jest za pomocą dozymetru z siarczanu żelazowego przyjmując jako wydajność radiochemiczną utleniania wartość $G(Fe^{3+}) = 15,5$. W przykładach od I do XXIX, naświetlanie promieniami prowadzi się w temperaturze 19°C, a źródło stanowi kobalt — 60 o 18 curie. W przykładach od XXX — XXXIV jako źródło naświetlania promieniami stosuje kobalt — 60 o 200 curie. Przykłady: I, X, XI, XIV, XVIII, XXII, XXV i XXVII odnoszą się do prób przeprowadzonych z intensywnością naświetlania promieniami leżącą poza strefą krytyczną.

Przykład I. Błone z policzterofluoroetylenu (teflon) o grubości 1 mm wprowadzono do rurki szklanej trudno topliwej i nie tnącej się, znanej pod nazwą handlową „pyrex” i zatopiono pod próżnią z 6 cm³ styrenu. Tę rurkę naświetlano promieniami γ o intensywności 2160 rentgenów/godzinę, aż do osiągnięcia całej dozy 194000 rentgenów.

Następnie ampulkę otworzono i błonę wyjęto, przemyto trzykrotnie benzenem i badano. Powierzchnia stała się bardzo chropowata i przedstawiała małe chropowatości dość regularnie rozłożone. Zwiększenie ciężaru błony było bardzo słabe: około 4%.

Przykład II. Błone z policzterofluoroetylenu o grubości 0,1 mm wymiarach 5,5 x 6,0 cm zwinięto i zatopiono pod próżnią w rurce „porexowej” z 7 cm³ styrenu w ten sposób, że błona była zmoczona monomerem do wysokości około 3 cm, przy czym część wyższa błony nie była zmoczona przez monomer. Następnie rurkę tę naświetlano promieniami γ o intensywności 1120 r/godz., aż do dawki 11000 r. Część błony, która była zanurzona w monomerze różniła się od części nie zmoczonej, ponieważ była ona bielsza, bardziej sztywna i znacznie zwiększyła swą powierzchnię, wymiar szerokości 5,5 cm powiększył się do 6,5 cm. Z tej błony wycięto wzdłuż jej wysokości paseczek szerokości 10 mm w taki sposób, że zawierał on zarówno część dolną silnie szczepioną oraz część górną błony i paseczek ten nałożono na płytkę z polistyrenem przez spreparowanie gorącym żelazem. Część silnie szczepiona wykazała dobre przyleganie do płytki z polistyrenu, podczas gdy część wyższa przylegała zaledwie w paru punktach. Kawałek tej samej błony z poli-

czterofluoroetyleny nie naświetlony promieniami, potraktowany w ten sposób, nie wykazał żadnego przylegania do płytki z polistyrenu. Ten wynik wskazuje, że część wyższa błony, która nie była zanurzona w styrenie mimo to uległa lekkiemu szczepieniu może wskutek działania par styrenu.

W przykładach III — XXI i XXV — XXIX stosowano małe kawałki błony z policzterofluoroetyleny odcięte od błony o grubości 0,1 mm nożem szwskim. Te odcinki błony mierzyły 8 x 15 mm. Błony te zatapiano pod próżnią z 3—5 cm³ styrenu i naświetlano promieniami

Przykład III. Kawałek błony z policzterofluoroetyleny o ciężarze 0,0278 g, zatopiono pod próżnią z 3 cm³ styrenu i naświetlano promieniami o 1220 r/godz. aż do dawki 131000 r. Błona ta znacznie zwiększyła swoje wymiary, zachowując ściśle kształt konturów początkowych. Po wysuszeniu ta szczepiona błona mierzyła 10 x 18 mm i ważyła 0,0532 g. Absorbowała ona benzen w ilości 12% w stosunku do swego ciężaru w zwykłej temperaturze.

Przykład IV. Inny kawałek błony, ważący 0,0320 g naświetlano z intensywnością 1220 r/godz. aż do dawki 195000 r. Ta błona wysuszona mierzyła 12 x 23 mm i ważyła 0,1055 g. Zachowała ona wszystkie szczegóły struktury błony początkowej.

Przykład V. Kawałek błony ważący 0,0308 g był naświetlany promieniami z intensywności 350 r/godz. aż do dawki 80000 r. Ta błona osuszona mierzyła 11 x 20 mm i ważyła 0,0735 g.

Przykład VI. Kawałek błony ważący 0,0316 g naświetlano promieniami z intensywnością 350 r/godz. aż do dawki 69000 r. Ta błona osuszona ważyła 0,0564 g.

Przykład VII. Kawałek błony ważący 0,0300 g naświetlano promieniami z intensywnością 103 r/godz. aż do dawki 23500 r. Ta błona osuszona ważyła 0,0364 g.

Przykład VIII. Kawałek błony ważący 0,0308 g. naświetlano promieniami z intensywnością 51,5 r/godz. aż do dawki 17600 r. Ta błona ważyła po osuszeniu 0,0356 g.

Przykład IX. Kawałek błony ważący 0,0326 g. przede wszystkim naświetlano promieniami o intensywności 51,5 r/godz. aż do dawki 17600 r. Następnie ampulkę szklaną, zawierającą tę błonę naświetlano promieniami o intensywności 22000 r/godz. aż do dawki 440000 r. Błona ta mierzyła 9 x 16 mm i ważyła 0,0564 g. jej grubość znacznie wzrosła.

Przykład X. Kawałek błony ważący 0,0268 g. najpierw naświetlano promieniami o intensywności

22000 r/godz. Żadnej zmiany wyglądu tej błony nie zaobserwowano, nawet po osiągnięciu dawki 2,5 megarentgenów. Ampulkę więc otworzono, błonę wysuszono i zważono. Ciężar jej wynosił 0,0318 g. Jej powierzchnia nie była zmieniona, lecz grubość lekko się powiększyła i błona była bardziej sztywna niż na początku.

Przykład XI. Kawałek błony ważący 0,0244 g. naświetlano promieniami o intensywności 7000 r/godz. aż do dawki 380000 r. Błona ta wykazywała nieregularne narośle, lecz jej kontur zewnętrzny nie był prawie wcale zmieniony. Po wysuszeniu ważyła ona 0,0380 g.

Przykład XII. Kawałek błony ważący 0,0274 g. naświetlano promieniami o intensywności 2160 r/godz. aż do dawki 340000 r. Po wysuszeniu, błona ta ważyła 0,0958. Jej powierzchnia wybitnie zwiększyła się bez zmiany jej zewnętrznego konturu.

Przykład XIII. Kawałek błony ważący 0,0304 g. naświetlano promieniami o 103 r/godz. aż do dawki 46500 r. Ta błona miała po wysuszeniu wymiary 10 x 19 mm i ważyła 0,665 g.

Przykład XIV. Kawałek błony ważący 0,0254 g. naświetlano promieniami o 7.000 r/godz. aż do dawki 1740000 r. Powierzchnia tej błony była bardzo guzowata i posiadała liczne narośla. Błona ta miała wymiary 9 x 16 i ważyła 0,0550 r.

Przykład XV. Kawałek błony ważący 0,0254 g. naświetlano promieniami o 3560 r/godz. aż do dawki 268000 r. Ta błona mierzyła 12 x 22 mm i ważyła 0,0802 g.

Przykład XVI. Kawałek błony ważący 0,0252 g naświetlano promieniami o 3560 r/godz. aż do dawki 880000 r. Powierzchnia tej błony znacznie się powiększyła, lecz błona zdeformowała się i przedstawiała kilka narośli przezroczystych. Jej długość była równa 29 mm a szerokość rzędu 15 mm. Błona ta ważyła 0,2335 g.

Przykład XVII. Kawałek błony ważący 0,0248 g naświetlano promieniami o 2160 r/godz. aż do dawki 390000 r. Ta błona mierzyła 14 x 26 mm i ważyła 0,125 g.

Przykład XVIII. Kilka kawałków folii policzterofluoroetyleny o grubości 0,1 mm, o wymiarach 8 x 15 mm i ważących 0,020 — 0,028 g zatopiono pod próżnią w ampulkach zawierających styren i poddano ciągłemu naświetlaniu promieniami, których źródłem był kobalt — 60 o intensywności 22000 r/godz. Czas naświetlania wahał się od 39 do 967 godzin. Po naświetleniu folie przemyto benzenem, wy-

suszono i zważono. Zebrane wyniki podano poniżej. Zwiększenie ciężaru folii przedstawia stosunek ciężaru folii szczepionej P do ciężaru folii początkowej Po.

Czas naświetlania promieniami o 22000 r/godz.	godz.	Po	P
	39	1.13	
	73	1.20	
	114	1.21	
	158	1.24	
	383	1.26	
	967	1.26	

Te wyniki pokazują, że ciągłe naświetlanie promieniami o intensywności 22000 r/godz. nie pozwala przekroczyć granicy szczepienia odpowiadającej $P/Po = 1.26$, przy użyciu folii i zachowaniu warunków pracy opisanych wyżej.

Przykład XIX. Folię z policzterofluoroetyleny taką samą jak folia z przykładu XVIII, ważącą 0,022 g, zatopiono pod próżnią z 5 cm³ styrenu i naświetlano z przerwami promieniami o intensywności 22000 r/godz. jak podano niżej.

Naświetlanie	Przerwa
t ₁ = 2 godz	t ₂ = 1 godz 40 mm
t ₃ = 1 godz 40 mm	t ₄ = 17 godz 10 mm
t ₅ = 1 godz 30 mm	t ₆ = 1 godz 45 mm
t ₇ = 1 godz. 45 mm	t ₈ = 1 godz. 20 mm
t ₉ = 1 godz 05 mm	t ₁₀ = 15 godz 20 mm
t ₁₁ = 1 godz	

Czas ogólny trwania naświetlania wynosił więc 8 godzin, przerwy zaś 37,15 godzin. Folia przemyta benzenem, ważyła po wysuszeniu 0,0330 g co odpowiada $P/Po = 1.56$. Jej budowa była doskonale jednorodna i mierzyła ona 10 x 21 mm.

Przykład XX. Kawałek błony z poloczterofluoroetyleny ważący 0,0215 g i zatopiony pod próżnią z mieszaniną 2,5 cm³ benzenu naświetlano promieniami o 22000 r/godz. aż do dawki 1,7 megarentegenów. Wymiary tej błony wzrosły. Po osuszeniu mierzyła ona 14 x 24 mm i ważyła 0,0470 g.

Przykład XXI. Inny kawałek błony z policzterofluoroetyleny ważący 0,0192 g i zatopiony pod próżnią z mieszaniną 2,5 cm³ styrenu 2,5 cm³ benzenu naświetlano promieniami o 7000 r/godz. aż do dawki 510000 rentgenów. Po wysuszeniu błona ta mierzyła 13 x 23 mm i ważyła 0,041 g.

Przykład XXII. Folię z polichlorotrójfluoroetyleny (Kel-F) o grubości 2 mm, ważącą 0,397 g zatopiono pod próżnią w ampulce szklanej zawierającej 3 cm³ styrenu. Następnie tę ampulkę naświetlano promieniami o intensywności 1220 rentgenów na godzinę aż do dawki 3030000 rentgenów.

ności 1220 rentgenów na godzinę aż do dawki 3030000 rentgenów.

Po naświetleniu folia spęcała nieregularnie, objętość warstwy zewnętrznej powiększyła się więcej niż warstwy środkowej folii i ciężar folii po wysuszeniu wynosił 0,514 g.

Przykład XXIII. Inną folię z polichlorotrójfluoroetyleny ważącą 0,3818 g zatopiono pod próżnią z 3 cm³ styrenu i naświetlano promieniami o 350 r/godz. aż do dawki 720000 rentgenów. Po tym działaniu monomer został całkowicie spolimerizowany i wymiary folii z polichlorotrójfluoroetyleny znacznie powiększyły się. Następnie mieszaninę ekstrahowano benzenem, który rozpuścił polistyren i w znacznym stopniu spęcał szczepioną folię. Ciężar całkowity folii spęcającej w ten sposób otrzymanej wynosił 7,041 g. Po wysuszeniu ciężar jej wynosił 1,221 g.

Przykład XXIV. Folię taką samą jak w przykładzie XXII, ważącą 0,382 g zatopiono pod próżnią w ampulce zawierającej mieszaninę 2 cm³ styrenu i 2 cm³ benzenu. Następnie ampulkę naświetlano promieniami o intensywności 1220 r/godz. aż do dawki całkowitej 380000 rentgenów. Folia spęcała jednolicie w całej swojej masie i po wysuszeniu ważyła 0,672 g.

Przykład XXV. Folię z policzterofluoroetyleny o grubości 0,1 mm mierzącą 8 x 15 mm i ważącą 0,227 g zatopiono w ampulce pod próżnią z 3 cm³ metakrylanu metylu. Następnie ampulkę tę naświetlano promieniami o intensywności 1,220 r/godz. aż do dawki całkowitej 400000 rentgenów. Po tym naświetlaniu wyciągnięto z ampulki zawartą bryłkę polimetakrylanu metylu, zawierającą folię z policzterofluoroetyleny. Na całość działano metyloetyloketonem ażeby rozpuścić nadmiar homopolimeru. Można było w ten sposób wydobyć folię szczepioną, do której przylegała jeszcze warstwa polimetakrylanu metylu. Po wysuszeniu, nadmiar polimetakrylanu metylu można było oderwać od nośnika przez wielokrotnie powtarzane zagięcie. W ten sposób otrzymana folia ważyła 0,0231 g. Powierzchnia jej praktycznie nie ulegała powiększeniu.

Przykład XXVI. Folię taką samą jak w przykładzie XXV, ważącą 0,0219 g zatopiono pod próżnią z mieszaniną 0,2 cm³ metakrylanu metylu i 2,8 cm³ benzenu. Mieszaninę naświetlano promieniami o intensywności 1220 r/godz. aż do dawki całkowitej 384000 rentgenów.

Po wysuszeniu, folia ważyła 0,310 g i mierzyła 9 x 17 mm. Budowa jej była bardzo je-

dnorodna i była bardziej biała i twardsza od folii wyjściowej.

Przykład XXVII. Folie z policzterofluoroetylenu taką samą jak folia z przykładu XXV, ważącą 0,0228 g zatopiono pod próżnią z 5 cm³ styrenu i naświetlano promieniami o intensywności 22000 r/godz. aż do dawki całkowitej 8400000 rentgenów. Po przemyciu benzenem i wysuszeniu folia ważyła 0,0287 g. Była twardszą i grubszą od folii wyjściowej, lecz jej wymiary z wyjątkiem grubości nie zmieniły się.

Przykład XXVIII. Folie taką samą jak w przykładzie XXV, ważącą 0,0215 g zatopiono pod próżnią z mieszaniną 2,5 cm³ styrenu i 2,5 cm³ benzenu, po czym naświetlano ją promieniami o intensywności 22000 r/godz. aż do dawki 3120000 rentgenów. Po naświetlaniu film wybitnie zwiększył swą objętość. Po przemyciu benzenem i wysuszeniu ważył 0,0470 g i mierzył 14 x 24 mm.

Przykład XXIX. Folie z policzterofluoroetylenu taką samą jak folia z przykładu XXV, ważącą 0,0226 g zatopiono pod próżnią z mieszaniną 2,5 cm³ styrenu i 2,5 cm³ benzenu. Następnie folię tę naświetlano promieniami o intensywności 7000 r/godz. aż do dawki całkowitej 1600000 r. Folia ta znacznie powiększyła się, ważyła 0,0790 g i mierzyła 15 x 29 mm. Struktura jej była doskonale jednorodna.

Przykład XXX. Folie z policzterofluoroetylenu o grubości 0,1 mm, ważącą 0,235 g zatopiono pod próżnią w ampulce zawierającej 3 cm³ styrenu. Następnie ampulkę tę umieszczono w kąpeli — termostacie o temperaturze 40°C i naświetlano promieniami o intensywności 7560 r/godz. aż do dawki całkowitej 37800 rentgenów. Po tym naświetlaniu folia lekko powiększyła się we wszystkich trzech wymiarach. Była bielszą od folii początkowej, miała wygląd doskonale jednorodny i ważyła po wysuszeniu 0,0280 g. Po dłuższym trzymaniu jej w benzenie rozmiękla i ważyła 0,0293 g.

Przykład XXXI. Taka sama próba jak opisano w przykładzie XXX, została przeprowadzona z folią ważącą 0,0225 g. Ta próbka była naświetlana w temperaturze 40°C promieniami o intensywności 7560 r/godz. aż do całkowitej dawki 185000 rentgenów. Po tym naświetlaniu trzy wymiary folii znacznie powiększyły się. Po wysuszeniu ważyła 0,0625 g i wyglądała doskonale i jednorodnie. Po dłuższym trzymaniu jej w benzenie rozmiękla i ważyła 0,0676 g.

Przykład XXXII. Taką samą próbę jak w przykładzie XXX przeprowadzano z folią

ważącą 0,0234 g. Tę próbkę naświetlono w temperaturze 40°C promieniami o intensywności 7560 r/godz. aż do całkowitej dawki 185000 rentgenów. Po tym naświetlaniu wszystkie trzy wymiary folii znacznie powiększyły się. Po dłuższym suszeniu ważyła ona 0,200 g. Po trzymaniu jej przez 48 godzin w benzenie namiękła i ważyła 0,272 g.

Przykład XXXIII. Folie z policzterofluoroetylu o grubości 0,1 mm, ważącą 0,0205 g zatopiono pod próżnią w ampulce zawierającej 2,8 g izoprenu. Następnie ampulkę tę naświetlano w temperaturze 20°C z intensywnością 24800 r/godz. aż do całkowitej dawki 5980000 r. Po tym naświetlaniu wszystkie trzy wymiary folii znacznie powiększyły się. Po wysuszeniu ważyła ona 0,0344 g. Folia ta była bardzo sprężysta, a jej powierzchnia klejąca. Nałożona pod słabym ciśnieniem na płytkę szklaną silnie przylegała. Po trzymaniu jej przez 40 godzin w benzenie, ciężar jej pozostał bez zmiany.

Przykład XXXIV. Taką samą próbę jak opisano w przykładzie XXXIII przeprowadzono z folią z policzterofluoroetylenem, ważącą 0,0220 g. Tę próbkę naświetlano promieniami o intensywności 248 r/godz. aż do całkowitej dawki 34900000 rentgenów. Po naświetlaniu wszystkie trzy wymiary folii znacznie zwiększyły się, lecz zatrzymała ona swą wyjściową postać geometryczną. Folia ta ważyła 0,244 g. Była bardzo sprężysta i przezroczysta. Po trzymaniu przez 48 godzin w benzenie próbka ta ważyła 0,269 g.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kopolimerów szczepionych przez poddawanie naświetlaniu promieniami jonizującymi polimeru stanowiącego podstawę do szczepienia w obecności monomeru szczepienia, znamieny tym, że reguluje się w ten sposób warunki prowadzenia procesu, aby szybkość polimeryzacji monomeru była mniejsza od szybkości jego przenikania w trakcie szczepienia w polimer, sam przez się nie pozwalający łatwo monomerowi na przenikanie.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się polimer nie posiadający atomów wodoru.
3. Sposób według zastrz. 2, znamieny tym, że jako polimer stosuje się poliolefin.
4. Sposób według zastrz. 3, znamieny tym, że jako polimer poliolefinowy stosuje się

polichlorowcowany olefin.

5. Sposób według zastrz. 4, znamieny tym, że jako polimer stosuje się polichlorofluoroetylen.
6. Sposób według zastrz. 4, znamieny tym, że jako polimer stosuje się polichlorotrófluoroetylen.
7. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako monomer stosuje się styren.
8. Sposób według zastrz. 1—6 znamieny tym, że jako monomer stosuje się izopren.
9. Sposób według zastrz. 1—6, znamieny tym, że jako monomer stosuje się metakrylan metylu.
10. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się chwilową intensywność naświetlania promieniami jonizującymi stosunkowo słabą, równą jej wartości „krytycznej” lub bliskiej tej wartości.
11. Sposób według zastrz. 5, 7 i 10, znamieny tym, że prowadzi się naświetlanie z intensywnością niższą od około 7000 r/godz.
12. Sposób według zastrz. 11, znamieny tym, że prowadzi się naświetlanie z intensywnością około 3500 r/godz.
13. Sposób według zastrz. 10, znamieny tym, że zwiększa się intensywność naświetlania promieniami jonizującymi aż do wartości wytwarzającej szybkość polimeryzacji wyższą od szybkości przenikania monomeru, po tym gdy monomer przeniknął do pożądanego głębokości.
14. Sposób według zastrz. 13, znamieny tym, że powiększanie naświetlania przeprowadza się zbliżając stopniowo traktowany zespół do źródła naświetlania.
15. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się monomer w rozpuszczalniku.
16. Sposób według zastrz. 15, znamieny tym,

że stosuje się rozpuszczalnik zmniejszający szybkość polimeryzacji monomeru.

17. Sposób według zastrz. 16, znamieny tym, że jako rozpuszczalnik stosuje się węglowódor aromatyczny.
18. Sposób według zastrz. 17, znamieny tym, że jako rozpuszczalnik stosuje się benzen.
19. Sposób według zastrz. 15, znamieny tym, że stosuje się rozpuszczalnik zwiększający szybkość dyfuzji monomeru w utworzony kopolimer szczepiony.
20. Sposób według zastrz. 1, zgodnie z którym naświetlanie przeprowadza się z intensywnością taką, że szybkość polimeryzacji będzie wyższą od szybkości przenikania monomeru poprzez utworzony kopolimer szczepiony, znamieny tym, że zmniejsza się okresowo intensywność naświetlania aż do wartości dostatecznie niskiej i w czasie dostatecznie długim aby pozwolić przeniknąć monomerowi poprzez utworzony szczepiony kopolimer.
21. Sposób według zastrz. 20, znamieny tym, że przerywa się periodycznie naświetlanie promieniami jonizującymi.
22. Sposób według zastrz. 21, znamieny tym, że powiększa się temperaturę traktowanego zespołu polimer — monomer w trakcie periodycznych przerw w naświetlaniu.
23. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że pracuje się w temperaturze wyższej od temperatury otoczenia, zwłaszcza w temperaturze 40°C.

Centre National de la Recherche
Scientifique

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy