

Radiační stability silně bazických anexů styrendivinylnbenzenového typu*

M. PEŠEK, V. RÁDL

*Výzkumný ústav syntetických pryskyřic a laků,
Pardubice*

V práci je sledován vliv záření γ ^{60}Co na standardní a porózní typy styrendivinylnbenzenových silně bazických trimetylamínových anexů a na některé typy styrendivinylnbenzenových kopolymerů. Anexy jsou hodnoceny podle změn v kapacitě silně bazických a slabě bazických skupin, podle změn v botnavosti a podle obsahu organických oxidovatelných látek v extraktu po ozáření anexů. Vliv záření na styrendivinylnbenzenové kopolymery je hodnocen podle změn v botnavosti.

V radiochemii, při dělení ozářeného jaderného paliva, při dělení směsí radioaktivních izotopů (například ^{24}Mg , ^{22}Na) aj. dochází ke značnému napažení ionexů vysokoenergetickým zářením. Otázka radiační stability je potom jednou z hlavních otázek použitelnosti ionexů pro tyto účely. Vedle polykondenzačních (například ionexů odvozených od fenolformaldehydového skeletu) jsou v současné době pro tyto účely nejvíce používány ionexy se styrendivinylnbenzenovým skeletem. I když odolnost vůči záření těchto ionexů je poněkud horší nežli fenolformaldehydových typů, mají styrendivinylnbenzenové ionexy větší chemickou stabilitu. Vlastnosti a možnosti přípravy podporují v současné době použití pro radiochemické účely ionexy se styrendivinylnbenzenovým skeletem. Vedle katexů je věnována značná pozornost i anexům, které jsou co do odolnosti vůči záření mnohem méně stálé nežli katexy stejného typu [1].

Řada autorů se již dříve zabývala vlivem ionizačního záření na anexy, a to jak na slabě bazické, tak na silně bazické typy. U anexů MMG-1 [2] a SPS-400 [3] bylo při dávkách kolem 10^7 rad pozorováno zvýšení výměnné kapacity. Při vyšších dávkách však dochází k poklesu. Zvýšení výměnné kapacity je vysvětlováno zvětšením počtu skupin OH. Tyto byly zjištěny i při ozařování katexů [4]. Vlivem záření na silně bazické anexy se zabýval již v roce 1952 R. E. Wedemeyer [5], který ozařoval Dowex-1 v suchém stavu a zjistil, že při ozařování v Cl^- formě v suchém stavu je anex méně stálý nežli při ozařování v OH^- formě. L. L. Smith a H. J. Groh [1] naproti tomu zjistili, že Dowex-1-X8 při ozáření dávkou $2,67 \cdot 10^3$ rad ztratí 58 % celkové kapacity a 85 % kapacity silně bazických skupin; ztráty kapacity jsou přibližně stejné pro Cl^- i OH^- formu anexu. Permutit SK se ukázal jako mnohem stabilnější nežli Dowex-1. Po absorpci $2,67 \cdot 10^8$ rad při ozařování v OH^- formě ztrácí pouze 8 % celkové kapacity a 55 % kapacity silně bazických skupin. G. I. Cathers [6] zkoumal vliv intenzity záření na stabilitu Dowexu-A-1 a zjistil, že se vzrůstající intenzitou záření klesá při stejných dávkách rozsah napadení anexu. Smith a Groh zjistili, že botnavost Dowexu-1

* 7. sdělení o ionexových skeletech; 6. sdělení *Plastičeskije massy* (v tisku).

klesá s ozáření v OH^- formě a vzrůstá při ozařování v Cl^- formě anexu. Protože botnavost je složitou funkcí stupně zesíťení, počtu a typu funkčních skupin a adsorbovaného iontu, nelze z nalezených výsledků o zmenšení nebo zvětšení botnavosti dělat závěr o probíhajícím zesíťení, či degradaci hlavních řetězců ionexu.

V posledních letech se nabízejí pro tyto účely nové typy ionexů připravované vnášením funkčních skupin do zjevně porózního skeletu. O přípravě a některých specifických vlastnostech těchto skeletů bylo již referováno na několika místech [7]. V současné době jsou v literatuře [8] popisovány vlastnosti samotných ionexů, u nichž zjevná porozita má výrazný vliv jednak na snížení objemové kapacity, jednak na podstatné zvýšení osmotické a oxidační stability, zrychlení transportních procesů, snížení zanášlivosti a pod.

Cílem této práce je vyšetřit radiační stabilitu některých typů zjevně porózních anexů ve srovnání se standardními a ověřit současně často rozdílné výsledky jiných autorů.

Experimentální část

Ke stanovení vlivu záření na silně bazické trimetylamínové typy anexů jsme zvolili tři základní typy s různým stupněm zesíťení. Příprava základních kopolymerů [10–12] a způsob označování různých skeletů jsou již popsány [9].

1. anex S-4, S-8, S-12. Standardní silně bazické trimetylamínové anexy se styrendivinylnbenzenovým skeletem se 4, 8 a 12 % divinylbenzenu;

2. anex V20/4, V20/8, V20/12. Porózní silně bazické trimetylamínové anexy se styrendivinylnbenzenovým skeletem se 4, 8 a 12 % divinylbenzenu;

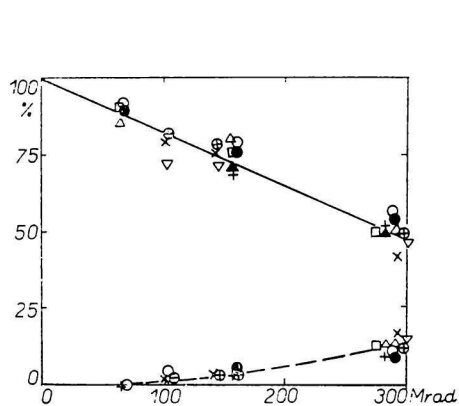
3. anex VNb20/20/4, VNb20/20/8, VNb20/20/12. Porózní silně bazické trimetylamínové anexy se styrendivinylnbenzenovým skeletem se 4, 8 a 12 % divinylbenzenu.

Sledovali jsme obsah silně bazických a slabě bazických skupin v anexu po ozáření, obsah organických látek ve výluhu po ozáření a změny botnavosti po ozáření. U anexu VNb15/10/10 (rovněž silně bazický porózní trimetylamínový anex se styrendivinylnbenzenovým skeletem) byl sledován pouze obsah organických látek ve vodném výluhu a váhové změny anexu po ozáření. Základní vlastnosti těchto anexů jsou uvedeny v tab. 1.

Tabulka 1
Váhové a objemové kapacity neozářených
vzorků anexů

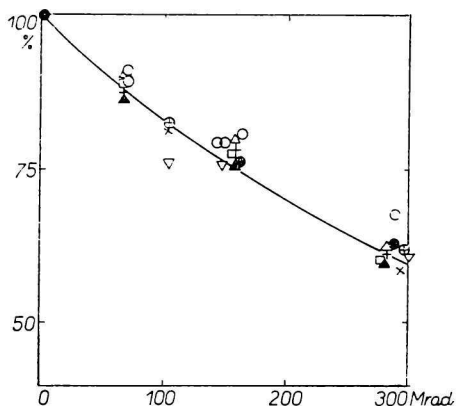
Typ anexu	Objemová kapacita (mval/ml)	Váhová kapacita (mval/g)
S-4	1,46	4,58
S-8	1,81	4,22
S-12	1,75	3,81
V20/4	1,13	4,59
V20/8	1,33	4,05
V20/12	1,41	3,62
VNb20/20/4	1,07	4,51
VNb20/20/8	1,37	4,24
VNb20/20/12	1,26	3,55
VNb15/10/10	1,30	3,55

Ozařování vzorků bylo prováděno na ozařovacím zařízení s 1000 C ^{60}Co [13]. Intenzita záření byla stanovena pomocí mědi modifikovaného ferrosulfátového dozimetru podle Hardta a podle Hotty a pomocí cerisulfátového dozimetru. Rozložení záření v ozařovací komoře bylo stanoveno pomocí zbarvení polymetylmetakrylátu vyvolaného zářením [14]. Ozařování bylo prováděno v destilované vodě v sialových ampulích při intenzitě záření 0,80 Mr/hod. Anexy byly před ozařováním převedeny nejprve do chloridové (promytím 7 % NaCl) a dále do hydroxylové formy (promytím 5 % NaOH). Tento postup byl třikrát opakován. Pro ozařování anexu v dusičnanové formě byly anexy nakonec promyty 7 % roztokem dusičnanu sodného a destilovanou vodou. Na ozařování byly do sialových ozařovacích ampulí odměřovány vždy 4 ml ionexu. Po ozáření byl obsah převeden do extrakčního Soxhletova přístroje a vodou vyextrahovány uvolněné organické sloučeniny rozpustné ve vodě (směs různých aminů). U ozářeného anexu byla stanovena standardními metodami objemová a váhová kapacita slabě bazických a silně bazických skupin anexu a botnavost anexu. V extraktu byl manganometricky stanoven obsah organických látek. Ke srovnání vlivu záření na zesíťení nebo na degradaci u ionexu a samotného styrendivinybenzenového kopolymery byly ozařovány standardní a porózní styrendivinybenzenové kopolymery ve vakuu a ve vodě. Kopolymery byly



Obr. 1. Změna váhové kapacity (%) silně bazických a slabě bazických skupin anexů ozařovaných v Cl^- formě v závislosti na absorbované dávce záření (Mrad).

— silně bazické skupiny
 - - - slabě bazické skupiny
 + anex S-4; ○ anex S-8; ● anex S-12;
 × anex V20/4; ⊕ anex V20/8; ▽ anex
 V20/12; □ anex VNb20/20/4; △ anex
 VNb20/20/8; ▲ anex VNb20/20/12.



Obr. 2. Změna celkové váhové kapacity (%) anexů ozařovaných v Cl^- formě v závislosti na absorbované dávce záření (Mrad).
 + anex S-4; ○ anex S-8; ● anex S-12;
 × anex V20/4; ⊕ anex V20/8; ▽ anex
 V20/12; □ anex VNb20/20/4; △ anex
 VNb20/20/8; ▲ anex VNb20/20/12.

extrahovány benzenem k odstranění všech rozpustných podílů, vysušeny, převedeny do sialových ozařovacích ampulí a evakuovány do tlaku 10^{-5} torr. Pro ozařování ve vodě byla do ampulí při tlaku 10^{-5} torr připuštěna voda. Po ozáření kopolymery byly tyto opět převedeny do Soxhletova extrakčního přístroje, vodou byly vyextrahovány rozpustné podíly, kopolymer byl vysušen do konstantní váhy a byla stanovena botnavost v toluenu.

Výsledky a diskuse

Kapacita

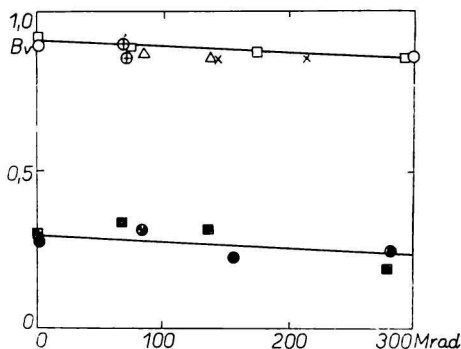
Při ozařování anexů v chloridové formě klesá lineárně s dávkou váhová kapacita silně bazických skupin, přičemž pokles kapacity u standardních i porózních typů anexů je přibližně stejný (obr. 1). Váhová kapacita slabě bazických skupin anexů (primární, sekundární a terciární aminové skupiny) vzrůstá exponenciálně s dávkou záření a je opět přibližně stejná u standardních i porózních typů ionexů. Kapacita na obr. 1 je vyjádřena v procentech původní váhové kapacity silně bazických skupin anexů. Kapacity původních neozářených vzorků anexů jsou uvedeny v tab. 1. Původní neozářené anexy obsahují pouze silně bazické kvartérně amoniové skupiny. Slabě bazické (primární, sekundární a terciární) aminové skupiny vznikají teprve během ozařování. Celková kapacita anexů je potom dána součtem kapacit slabě bazických a silně bazických skupin anexů. Změny v celkové váhové kapacitě anexů po ozáření jsou znázorněny na obr. 2.

Botnavost

Protože váhová botnavost anexů se vlivem záření prakticky nemění (tab. 2), jsou změny v objemových kapacitách anexů podobné jako změny váhových kapacit, úměrně botnavostem. Nelze odpovědně tvrdit z údajů o botnavosti anexů, zda při ozařování v nabotnalém stavu ve vodě dochází převážně k síťování nebo degradaci hlavních řetězců makromolekul. Z výsledků získaných při ozařování styrendivinylbenzenových kopolymerů ve vakuu a ve vodě je zřejmé, že u obou typů kopolymerů dochází při ozáření ke zřetelnému zesíťování (obr. 3). V případě standardního kopolymeru a VNb15/10/10 kopoly-

Obr. 3. Změny váhové botnavosti B_v (g toluenu na 1 g suchého kopolymeru) styrendivinylbenzenových kopolymerů v závislosti na dávce záření (Mrad).

■ kopolymer S-10 (kuličky $\varnothing$ 0,4—0,6 mm), ozářeno ve vakuu; ● kopolymer S-10 (kuličky $\varnothing$ 0,4—0,6 mm), ozářováno ve vodě; □ kopolymer VNb15/10/10 (kuličky $\varnothing$ 0,75—1,05 mm), ozářováno ve vakuu; ⊕ kopolymer VNb15/10/10 (kuličky $\varnothing$ 0,75—1,05 mm), ozářováno ve vodě; △ kopolymer VNb15/10/10 (kuličky $\varnothing$ 0,4 až 0,6 mm), ozářováno ve vakuu; × kopolymer VNb15/10/10 (kuličky $\varnothing$ 0,4—0,6 mm), ozářováno ve vodě.



Tabulka 2
Změny ve váhových botnavostech anexů po ozáření

Druh anexu	Absorbovaná dávka záření (Mrad)	Váhová botnavost anexů v Cl ⁻ formě ve vodě (g H ₂ O/g sušiny)
S-4	0 282,8	1,16 0,945
S-8	0 287,5	0,65 0,694
S-12	0 288,2	0,59 0,568
V20/4	0 294,00	1,68 1,45
V20/8	0 298,8	1,04 1,053
V20/12	0 300,0	0,765 0,729
VNb20/20/4	0 277,0	1,74 1,54
VNb20/20/8	0 280,0	1,10 1,175
VNb/20/12	0 281,2	0,94 0,901

meru je průběh závislosti botnavosti na dávce záření lineární, a to pro ozařování jak ve vodě, tak ve vakuu. Protože tyto hodnoty jsou stejné jak pro vakuum tak pro ozařování ve vodě, probíhá síťování v obou případech stejně. Při ozařování ve vodě však vedle síťování probíhá ještě řada jiných vedlejších reakcí, při kterých vzniká značné množství organických látek rozpustných ve vodě, které se projevují jednak hnědým zbarvením vodného extraktu kopolymeru, jednak byly v extraktu stanoveny manganometricky (tab. 3). Z těchto údajů je možno usuzovat, že rovněž při ozařování anexů ve vodě dochází k síťování, toto se však neprojevuje ve změně botnavosti, jelikož zároveň dochází ke zmenšení počtu funkčních skupin anexů.

Ozařování v různých formách

U vzorků ozařovaných v OH⁻ a NO₃⁻ formě byla zjišťována celková váhová kapacita vzorků po ozáření a obsah organických látek v extraktu po ozáření.

Tabulka 3

Obsah organických látek ve vodném extraktu z kopolymerů ozařovaných ve vodě (stanoveno manganometricky)

Typ kopolymeru	Absorbovaná dávka záření (Mrad)	mg O ₂ na výluh z 1 g suchého kopolymeru
S-10 (0,4—0,6 mm)	0 286,0	4,34 58,6
VNb15/10/10 (0,75—1,05 mm)	0 298,2	1,36 17,85

Tabulka 4

Změny v celkové váhové kapacitě anexů ozařovaných v Cl⁻, NO₃⁻ a OH⁻ formách

Forma ozařování anexu	Druh anexu	Absorbovaná dávka záření (Mrad)	Pokles na % z celkové váhové kapacity anexu	Pokles na % z celkové váhové kapacity anexu (lineárně extrapolováno pro absorpci 300 Mrad)
Cl ⁻	S-4	282,8	61,35	57,8
	S-12	288,2	62,75	60,3
	V20/4	294,0	58,2	57,1
	V20/12	300,0	60,1	60,1
	VNb20/20/4	277,0	60,3	55,6
	VNb20/20/12	281,2	58,6	54,9
NO ₃ ⁻	S-4	278,7	86,3	80,2
	S-12	284,0	79,5	75,2
	V20/4	293,5	86,0	84,1
	V20/12	299,8	—	—
	VNb20/20/4	274,0	84,9	77,5
	VNb20/20/12	278,5	78,3	72,7
OH ⁻	S-4	267,2	59,0	52,6
	S-12	272,0	57,2	51,9
	V20/4	275,8	—	—
	V20/12	281,6	57,8	54,1
	VNb20/20/4	275,5	60,5	55,6
	VNb20/20/12	279,8	69,5	64,8

Všechny typy ionexů jsou prakticky stejně odolné vůči ionizačnímu záření, hodnotíme-li odolnost pomocí celkových kapacit po ozáření (tab. 4). Ztráta kapacity je přibližně stejná při ozařování v Cl⁻ a OH⁻ formě anexů. Při

ozařování v Cl^- formě při absorpci 300 Mrad poklesne celková váhová kapacita na 57,6 %, při ozařování v OH^- formě na 55,8%. Anex v NO_3^- formě je stabilnější a při absorpci 300 Mrad dojde v průměru k poklesu na 77,9 % celkové váhové kapacity.

Organické látky ve vodném výluhu po ozáření

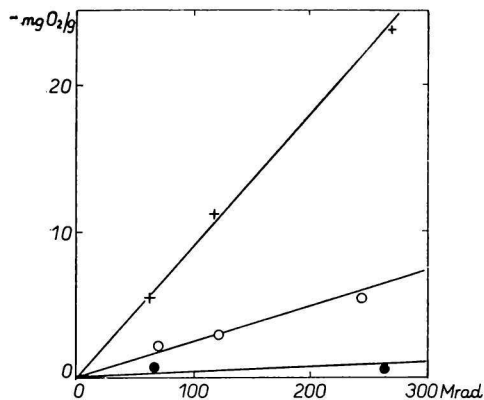
Obsahy organických látek v extraktu z ozářených anexů však ukazují, že k největšímu rozkladu dochází při ozařování standardních typů anexů s nejmenším zesíťením (tab. 5). K nejmenšímu rozkladu dochází u silně porézních

Tabulka 5

Obsah organických látek ve výluhu z ozářených anexů ozařovaných v Cl^- , NO_3^- a OH^- formách (stanoveno manganometricky)

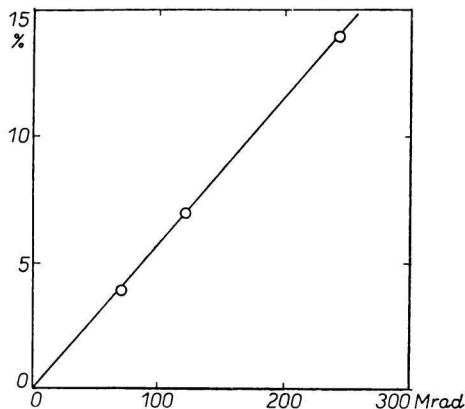
Druh anexu	Cl^- forma		NO_3^- forma		OH^- forma	
	absorbovaná dávka záření (Mrad)	mg O_2 na výluh z 1 g suchého anexu	absorbovaná dávka záření (Mrad)	mg O_2 na výluh z 1 g suchého anexu	absorbovaná dávka záření (Mrad)	mg O_2 na výluh z 1 g suchého anexu
S-4	0 282,8	1,75 11,70	0 278,7	1,80 92,9	0 267,2	0,79 285,0
S-12	0 288,2	1,55 7,85	0 284,0	0,97 49,1	0 272,0	— 251,0
V20/4	0 294,0	6,4 25,6	0 293,5	2,85 110,0	0 275,8	1,08 166,0
V20/12	0 300,0	7,64 11,72	0 290,8	0,91 58,4	0 281,6	2,3 102,7
VNb20/20/4	0 277,0	2,12 14,77	0 274,0	1,89 38,8	0 275,5	2,38 110,2
VNb20/20/12	0 281,2	5,28 6,96	0 278,5	2,48 31,4	0 279,8	2,05 76,8

anexů s největším zesíťením — anex VNb20/20/12. Obsah organických látek ve výluhu je nejmenší při ozařování anexu v Cl^- formě a mnohem větší při ozařování v NO_3^- a OH^- formě anexu. Závislost obsahu organických látek ve výluhu na dávce záření je v rozsahu 0—300 Mrad lineární (obr. 4). Lineárně s dávkou záření stoupá i úbytek na váze anexu (obr. 5). Při ozáření anexu VNb15/10/10 v NO_3^- formě dojde k úbytku téměř 14 % váhy ionexu.



Obr. 4. Obsah organických látek ve výluhu po ozáření anexu VNb15/10/10 v Cl^- , NO_3^- a OH^- formě (stanoveno mangano-metricky) v závislosti na dávce záření (Mrad).

+ anex ozařován v OH^- formě; ○ anex ozařován v NO_3^- formě; ● anex ozařován v Cl^- formě.



Obr. 5. Úbytek anexu VNb15/10/10 na váze po ozáření v závislosti na dávce záření (Mrad). (Ozařováno v NO_3^- formě.)

Závěr

Při působení ionizačního záření na anexy styrendivinylnbenzenového typu s trimethylaminovými silně bazickými funkčními skupinami dochází jak u standardních tak u porózních anexů ke stejné ztrátě kapacity, a to jak při ozařování v Cl^- , tak v NO_3^- a OH^- formách. K nejmenší ztrátě celkové váhové kapacity dochází při ozařování v NO_3^- formě, k přibližně stejné ztrátě kapacity při ozařování v OH^- a Cl^- formě anexu, což souhlasí s výsledky dosaženými L. L. Smithem a H. J. Grohem [1]. Vedle ztráty kapacity dochází u anexu rovněž k degradacím, které způsobují, že značné množství organických látek přechází ve formě nízkomolekulárních rozpustných podílů do roztoku. Tyto degradace jsou mnohem větší pro NO_3^- a OH^- formu anexu než pro Cl^- formu. Nejmenší množství organických látek přechází do roztoku při ozařování zjevně porózních anexů typu VNb20/20 s vyšším zesítním. Protože množství organických látek v roztoku po ozáření bude úzce souviset s váhovými změnami ionexu při ozařování, je možno tvrdit, že porózní typy anexů jsou z tohoto hlediska vhodnější nežli standardní typy.

Srovnání s jinými zahraničními typy anexů ukazuje, že československé anexy styrendivinylnbenzenového typu jsou po radiačně chemické stránce

lepší nežli například stejný silně bazický anex Dowex-1 a odpovídají přibližně svými radiačně chemickými vlastnostmi Permutitu SK.

РАДИАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СИЛЬНООСНОВНЫХ АНИОНИТОВ СТИРОЛДИВИНИЛБЕНЗОЛЬНОГО ТИПА

М. Пешек, В. Радл

Исследовательский институт синтетических смол и лаков,
Пардубице

Исследовалось влияние гамма-излучения ^{60}Co на стандартные и пористые стирол-дивинилбензолные сильноосновные триметиламиновые аниониты. Исследовались изменения емкости сильноосновных и слабоосновных групп, содержание в экстракте способных окисляться органических веществ после облучения ионитов и изменения в набухании. Исследовались также изменения набухания стандартных и пористых сополимеров после облучения. Результаты показали, что пористость и сшивание существенно не влияют на понижение емкости, и чехословацкие стиролдивинилбензолные иониты почти так же устойчивы к ионизирующему излучению, как и соответствующие заграничные образцы.

Preložila T. Dillingerová

STRAHLUNGSSTABILITÄT STARK BASISCHER ANIONENAUSTAUSCHER DES STYROLDIVINYLBENZOL-TYPS

M. Pešek, V. Rádl

Forschungsinstitut für synthetische Harze und Lacke,
Pardubice

Es wurde der Einfluß einer Gammastrahlung ^{60}Co auf Standard- und poröse Styrol-divinylbenzol-Typen stark basischer Trimethylamin-Anionenaustauscher untersucht. Weiter waren die Änderungen in der Kapazität der stark basischen und schwach basischen Gruppen, der Gehalt an organischen oxydierbaren Stoffen im Extrakt nach der Bestrahlung des Ionenaustauschers, und die Änderungen des Quellvermögens Gegenstand der Untersuchung. Gleichermassen wurden die Änderungen des Quellvermögens von Standard- und porösen Kopolymeren nach einer Bestrahlung untersucht. Die Ergebnisse zeigen, daß weder die Porosität noch die Vernetzung einen wesentlichen Einfluß auf das Sinken der Kapazität ausüben und daß die tschechoslowakischen Styroldivinylbenzol-Anionenaustauscher annähernd gleich widerstandsfähig gegen die Ionisationsstrahlung sind wie die entsprechenden ausländischen Typen.

Preložil K. Ullrich

LITERATURA

1. Smith L. L., Groh H. J., *U. S. Atomic Energy Comm.*, D. P. **549** (1961); *Chem. Abstr.* **55**, 17173 (1961).
2. Čžan-Man-wej, Černova A. J., Proskurnin M. A., *Atomnaja energija* **5**, 573 (1958).

3. Koch W., Niese E., Wuckel L., *Institut für angewandte Physik der Reinststoffe*, Dresden, IfR, Nr. 6, Oktober (1961).
4. Pešek M., Křivánek M., Bednář J., *Jaderná energie* **6**, 267 (1960).
5. Wedemeyer R. E., *Dizertační práce*. Vanderbilt University, Nashville 1953; *Chem. Abstr.* **48**, 7426 (1954).
6. Cathers G. I., *Radiation Damage to Radiochemical Processing Reagents*, Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Geneva 1955, vol. **7**, P/743 United Nations (1956).
7. Griesbach R., *Anomalien bei Ionenaustausch Vorgängen*, Band II, Heft I, 153. Akademie-Verlag, Berlin 1962.
8. Kunin R., Meitzner E. F., Oline J. A., Fisher S. A., Frisch N., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.* **1**, 140 (1962).
9. Dušek K., Malinský J., Seidl J., *Chem. průmysl* **13**, 662 (1963).
10. Seidl J., Malinský J., *Chem. průmysl* **11**, 446 (1961).
11. Seidl J., Malinský J., *Chem. průmysl* **13**, 100 (1963).
12. Seidl J., Malinský J., Dušek K., *Plastičeskije massy*, No. 12, 7 (1963).
13. Exner J., Pešek M., Chvojka J., Zdražil V., *II. Celostátní konference o radiační chemii. Sborník referátů I*, 161, Praha 1961.
14. Pešek M., *II. Celostátní konference o radiační chemii. Sborník referátů I*, 173, Praha 1961.

Do redakcie došlo 25. 10. 1962

V revidovanej podobe 28. 1. 1964

Adresa autorov:

Inž. Miroslav Pešek, Vladimír Rádl, Výzkumný ústav syntetických pryskyřic a laků, Pardubice, S. K. Neumana 1316.