

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том 2

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1960

## РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОПРЕНА. I

*В. С. Иванов, М. А. Соколова, С. В. Аверьянов,  
В. Ф. Евдокимов, И. С. Гурлянд*

Вопрос о радиационной полимеризации изопрена представляет интерес с точки зрения применения нового метода полимеризации и изучения возможности получения полимера изопрена, по свойствам приближающегося к природному каучуку.

Впервые явление полимеризации изопрена под действием  $\alpha$ -излучения радона было отмечено Хейзигом [1], однако продукты облучения не были исследованы. В кратком сообщении Берланта и Грина [2] приведены результаты изучения влияния механизма полимеризации на микроструктуру синтетических полизопренов. Наряду с образцами полизопренов, полученных обычными приемами радикальной и ионной полимеризации, авторы исследовали образцы полимеров изопрена, образующихся под действием  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$  при  $-40$  и  $+20^\circ$ . Определение содержания различных структурных звеньев было проведено методом ИК-спектроскопии. Систематического изучения радиационной полимеризации изопрена до сих пор не было.

Настоящая работа ставила целью получение предварительных данных о влиянии условий облучения изопрена (доза, интенсивность, добавка  $\text{CCl}_4$ ) на выход, молекулярный вес и микроструктуру полимера. Условия облучения, результаты измерений и рассчитанные на их основе радиационно-химические выходы приведены в таблице.

Радиационная полимеризация изопрена  $\gamma$ -излучением  $\text{Co}^{60}$ 

Опыт, №	Доза, мр	Интенсивность, $\text{р}^*/\text{час}\cdot\text{10}^4$	Выход полими- ера, вес. %	Радиационно-хи- мический выход G, молекул/100 эв	Содержание звеньев, %		
					Средний вязко- стный вес $10^{-1}$	Средний молекуляр- ный вес $10^{-1}$	1,2      3,4      1,4
1	1,0	1,3	2,4	268	75,0	6,8	7,3 85,9
2	1,0	510	1,0	113	—	—	—
3	12,3	720	3,0	26,8	8,0	7,3	8,1 84,6
4	31,5	720	7,8	27,8	6,4	6,7	8,3 85,0
5	83,3	720	14,9	20,2	4,2	7,5	8,9 983,6
6	163,7	380	30,1	20,7	8,0	8,9	10,0 81,1
7 <sup>1</sup>	81,2	350	33,0	46,0	3,8	6,8	8,0 85,2
Берлант и Грин [2]	10,0	—	конверсия	—	—	8,0	8,0 84,0
			1%				

<sup>1</sup> К изопрену было добавлено 5 мол. %  $\text{CCl}_4$ .

Из полученных данных видно, что выход полизопрена пропорционален дозе облучения в пределах небольших колебаний интенсивности (опыты

2—7). Сравнение опытов 1 и 2 показывает, что при уменьшении интенсивности выход увеличивается.

Порядок величин средних молекулярных весов в пределах ошибки опыта не зависит от дозы. Средний молекулярный вес полимера возрастает при уменьшении интенсивности облучения.

Интересно, что добавка 5 мол. %  $\text{CCl}_4$  в качестве сенсибилизатора примерно в два раза увеличивает выход полимера и не влияет на его средний молекулярный вес и микроструктуру.

Существенно отметить, что соотношение элементов микроструктуры полизопрена (звеньев 1,2; 3,4 и 1,4) практически не зависит от дозы облучения, его интенсивности и присутствия сенсибилизатора. Совпадение приведенных результатов с литературными данными [2] позволяет также считать, что микроструктура радиационного полизопрена не зависит и от других особенностей постановки эксперимента в интервале температур от  $-40$  до  $+20^\circ$ .

### Экспериментальная часть

**Исходное вещество.** Изопрен (реактификат) был подвергнут разгонке над металлическим натрием в токе сухого азота на колонке. Т. кип.  $33,8\text{--}33,9^\circ$ ;  $d_4^{20} 0,6808$ ;  $n_D^{20} 1,4205$ . По литературным данным т. кип.  $34,07^\circ$ ;  $d_4^{20} 0,6805$ ;  $n_D^{20} 1,4216$  [3].

Содержание изопрена в полученном веществе, определенное реакцией с малеиновым ангидридом, равно 99,8 вес. %.

**Источники и режим облучения.** Облучали на установке ГУТ-400 ( $142 \text{ г-экв}$  радия) в опыте 1 и на установке К-1400 ( $1400 \text{ г-экв}$  радия) в опытах 2—7 при комнатной температуре в атмосфере азота в запаянных стеклянных ампулах. Вес образцов 6—12 г.

Выделение полимера из раствора его в мономере производили путем отгонки изопрена сначала в вакууме, создаваемом водоструйным насосом ( $10\text{--}11 \text{ мм}$ ), а затем в вакууме, создаваемом масляным насосом ( $1 \text{ мм}$ ) до постоянного веса остатка. Определяли выход полимера в зависимости от дозы и интенсивности облучения, причем были приняты меры против окисления полизопрена кислородом воздуха. Полученный продукт имел вид бесцветной, прозрачной, очень вязкой массы.

**Характеристика полимера.** У полученного полизопрена определяли средний молекулярный вес и содержание структурных звеньев 1,2; 3,4 и 1,4.

Для нахождения молекулярных весов использовали вискозиметрический метод. Вязкость растворов полимера в толуоле измеряли в вискозиметре Оствальда и средний молекулярный вес вычисляли по формуле

$$\lg \bar{M} = 4,946 + 1,5 \lg [\eta].$$

Микроструктуру исследовали методом ИК-спектроскопии. Спектры поглощения образцов полизопрена были сняты на инфракрасном спектрометре ИКС-6 с призмой из  $\text{NaCl}$  в жидкостных кюветах в растворителе. Диапазон съемки  $850\text{--}950 \text{ см}^{-1}$ . Так как растворителем служил четыреххлористый углерод, полностью поглощающий в области  $800\text{--}840 \text{ см}^{-1}$ , то полоса поглощения, соответствующая группам 1,4 цис- и транс-конформации ( $840 \text{ см}^{-1}$ ), не могла быть получена. Содержание 1,4-звеньев (цис- и транс- в сумме) находили по разности из полученных значений % содержания звеньев 1,2 и 3,4 (максимумы поглощения  $910$  и  $888 \text{ см}^{-1}$  соответственно). Для нахождения коэффициентов поглощения в максимуме были взяты 1-пентен (модель звеньев 1,2) и 2-метилбутен-1 (модель звеньев 3,4). Сопоставление с литературными данными [4] дает основание полагать, что полученные коэффициенты поглощения в максимуме  $a_{max}$  для по-

лос 910 и  $888 \text{ см}^{-1}$  могут быть приняты равными соответственно  $137 \text{ л} \times \text{см} \cdot \text{моль}$  (точность 8%) и  $154 \text{ л} \times \text{см} \cdot \text{моль}$  (точность 3%).

Выражаем благодарность Г. С. Денисову за ценные советы и помощь, оказанную при съемке ИК-спектров.

### Выводы

- При действии  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$  на изопрен получается полимер, выход которого прямо пропорционален дозе облучения при небольших колебаниях интенсивности.
- Микроструктура полученного полимера не зависит от дозы, интенсивности облучения и присутствия сенсибилизатора.
- Средний молекулярный вес полизопрена возрастает с уменьшением интенсивности облучения.

Ленинградский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
7 VII 1959

### ЛИТЕРАТУРА

- G. B. Heisig, J. Amer. Chem. Soc., **53**, 3245, 1931.
- W. J. Burlant, D. H. Green, J. Polymer Sci., **31**, 227, 1958.
- J. Timmermans, Physico-chemical constants of pure organic compounds. N. Y., 1950, стр. 137.
- W. S. Richardson, A. Sacher, J. Polymer Sci., **10**, 353, 1953.

### RADIATION POLYMERIZATION OF ISOPRENE. I

*V. S. Ivanov, M. A. Sokolova, S. V. Averyanov, V. F. Evdokimov,  
I. S. Gurlyand*

#### Summary

Radiation polymerization of isoprene by  $\gamma$ -rays from a  $\text{Co}^{60}$  source leads to the formation of polymers in yields proportional to the dosage. The yield has been observed to increase with decrease in radiation intensity.

The order of magnitude of the mean molecular weights is independent of the dosage within the limits of experimental error. The weights increase as the irradiation intensity decreases.

The addition of a sensitizer (5 mol.%  $\text{CCl}_4$ ) considerably raises (ca. twice) the polymer yield without changing the mean molecular weight.

It is highly noteworthy that the ratio of the microstructural elements of polyisoprene (1,2; 3,4; 1,4 units) is practically independent of the irradiation dosage, radiation intensity, presence of sensitizer ( $\text{CCl}_4$ ) and irradiation temperature within the limits of 40 to 20°.