

## ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РАДИАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

I. О МЕХАНИЗМЕ КАРБОНИЕВОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОБУТИЛЕНА  
И СТИРОЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГАММА-ЛУЧЕЙ

A. П. Шейнкер, А. Д. Абкин

Многочисленные исследования [1—6], выполненные ранее, приводили к выводу о радикальном механизме полимеризации под действием ядерных излучений. Однако в последнее время было показано, что радиационная полимеризация в определенных условиях, в частности при низких температурах, протекает по ионному — карбониевому [7—20] или карбанионному [21] механизму. Способность к полимеризации по тому или иному механизму (карбониевому или карбанионному) в условиях низких температур определяется, как это было установлено нами [21], не только химическим строением мономера, но и природой среды, в которой проводится полимеризация.

Данное сообщение посвящено исследованию кинетики и механизма раздельной и совместной полимеризации стирола и изобутилена под действием гамма-лучей. Эти мономеры в отдельности в условиях низких температур полимеризуются под влиянием гамма-лучей по карбониевому механизму [7, 13, 20].

## Экспериментальная часть

**И с х о д и ю щ и е в е щ е с т в а.** Стирол многократно встряхивали с 40%-ным раствором едкого натра, отмывали от щелочки водой, сушили хлористым кальцием и перегоняли в вакууме (43,5—44°/18 мм). Дополнительно осущененный натриевой проволокой стирол перегоняли в вакууме при низкой температуре.

Изобутилен, пропущенный последовательно через колонки с хлористым кальцием и натриевой проволокой, перегоняли дважды на ректификационной колонке. Отбирали фракцию, кипящую при постоянной температуре.

Перегнанный изобутилен подвергали дополнительной осушке вымораживанием влаги и фильтрованием при —78° на специальной установке.

Чистые мономеры хранили при температуре сухого льда в ампулах в отсутствие воздуха. Перед опытом мономеры дополнительно перегоняли в вакууме при низкой температуре.

Хлористый этил, используемый в качестве растворителя при полимеризации, сушили вымораживанием при —78° аналогично изобутилену и перегоняли в вакууме при низкой температуре.

**М е т о д и к а.** Для исследования кинетики процесса была применена дилатометрическая методика. Для наблюдения над скоростью процесса в условиях облучения был сконструирован специальный дилатометр, в котором изменение объема реакционной смеси в ходе полимеризации регистрировали по изменению электрического сопротивления. Дилатометр (рис. 1) представляет собой реакционную ампулу (1) с капиллярной трубкой ( $d = 1$ — $2$  мм) (3), внутри которой втянута платиновая проволока (4) ( $d = 0,2$  мм). Нижняя часть капилляра переходит в змеевик (2).

Заполнение дилатометра реакционной смесью производили в вакууме в отсутствие воздуха и влаги на установке, схематически представленной на рис. 2. Температура, при которой находится дилатометр как во время заполнения, так и после, должна соответствовать температуре опыта. С этой целью реакционную ампулу (1) дилатометра и змеевик (2) погружают в сосуд Дьюара при соответствующей температуре. Изобутилен (из ампулы 12) и хлористый этил (из ампулы 13) переводили в вакууме в буфер (15) и мерный сосуд (14), соответственно (см. рис. 2). Заданное количество стирола

заливали в сосуд (8). После обезгаживания стирола<sup>1</sup>, в сосуд (8) конденсировали необходимое количество изобутилена из буфера (15) и хлористого этила из мерного сосуда (14). Количество взятого для опыта изобутилена контролировали по давлению (16), количество стирола и хлористого этила — по объему, точность отсчета  $\sim 0,02$  мл. Приготовленный таким образом раствор мономеров в хлористом этиле тщательно перемешивали и поворотом сосуда (8) вокруг шлифа переводили в дилатометр (1). Дилатометр [ампула (1), змеевик (2) и часть капилляра] загружали реакционной смесью до положения A (см. рис. 1); остальную часть капилляра заполняли ртутью. Для этого поворотом шлифа (11) обламывали запаянный отросток (10) сосуда (9) и ртуть, предварительно загруженную в этот сосуд в вакууме, переводили в капилляр (3) дилатометра.

Для предотвращения вскипания реакционной смеси, находящейся в капилляре при комнатной температуре, над ртутью в капилляре создавали противодавление.

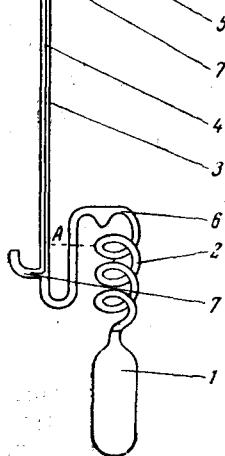
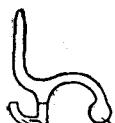


Рис. 1

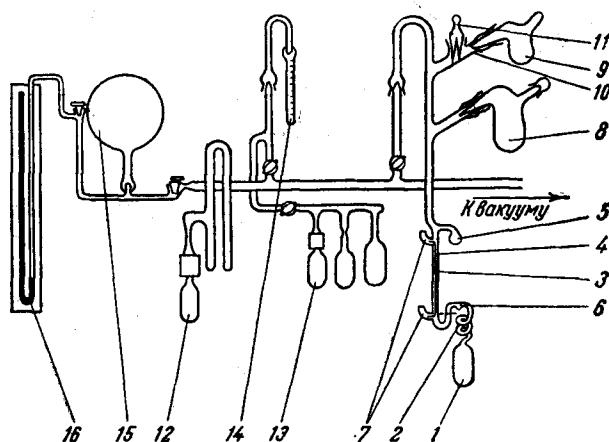


Рис. 2

Рис. 1. Схема дилатометра

1 — реакционная ампула; 2 — капиллярный змеевик; 3 — капилляр; 4 — платиновая проволока; 5 — отросток для избыточной реакционной смеси; 6 — емкость для ртути; 7 — контакты

Рис. 2. Схема установки для заполнения дилатометров компонентами реакционной смеси

С этой целью в трубку (5) (см. рис. 1) дополнительно конденсировали небольшое количество исследуемой смеси. После этого дилатометр отпаивали от установки и помещали в камеру для облучения. Платиновую проволоку (4) включали в мост для измерения сопротивления (контакты 7).

Опыты проводили на источнике  $\text{Co}^{60}$  Физико-химического института им. Карпова мощностью 20 000  $\text{г-акв}$  радия [22].

Наблюдение за процессом вели дистанционно. При уменьшении объема реакционной смеси в результате полимеризации ртуть в капилляре (3) опускалась, что приводило к увеличению общего электрического сопротивления. [Ртуть улавливали в емкости (6).] Сопротивление измеряли с точностью  $10^{-4}$  ома. Предварительно была установлена линейная зависимость изменения величины сопротивления от высоты столба ртути в капилляре (рис. 3).

Полимеризацию проводили при  $0^\circ$  —  $-78^\circ$ . Температуру  $-78^\circ$  поддерживали смесью сухого льда и ацетона.

Все изменения объема реакционной смеси, не связанные с процессом полимеризации<sup>2</sup>, регистрировали по изменению сопротивления в контроль-

<sup>1</sup> Обезгаживание мономеров и растворителя производили попаренным замораживанием и оттаиванием их в вакууме.

<sup>2</sup> Контрольными опытами в отсутствие мономеров было показано, что в начальный период имеет место некоторое увеличение объема реакционной смеси, связанное, по-видимому, с разогреванием системы вследствие поглощения энергии излучения. При выводе источника система принимала первоначальный объем.

ном дилатометре, который заполняли хлористым этилом, изопентаном и этилбензолом. Соответствующие поправки вносили при построении кинетических кривых (рис. 4). Предварительно было показано, что между величиной, характеризующей изменение электрического сопротивления системы, и количеством образующегося полимера существует линейная зависимость.

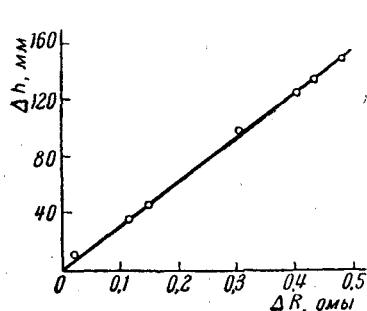


Рис. 3

Рис. 3. Изменение электрического сопротивления в зависимости от изменения уровня ртути в капилляре

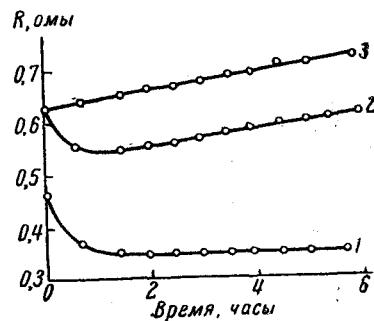


Рис. 4

Рис. 4. Изменение электрического сопротивления в ходе опыта

1 — контрольный дилатометр; 2 — рабочий дилатометр; 3 — кинетическая кривая после введения поправки

Полимеры из реакционной смеси выделяли осаждением метанолом в присутствии гидрохинона. Полимеры дополнительно промывали спиртом и сушили до постоянного веса в вакууме при 50°. Составы образующихся сополимеров определяли по элементарному анализу на углерод и водород<sup>1</sup>.

### Результаты опытов

Полимеризацию изобутилена и стирола с целью исследования составов сополимеров и скоростей полимеризации проводили в растворе в хлористом этиле при -78° и мощности дозы 106 рад/сек. Начальная концентрация мономеров в растворе при раздельной и совместной полимеризации

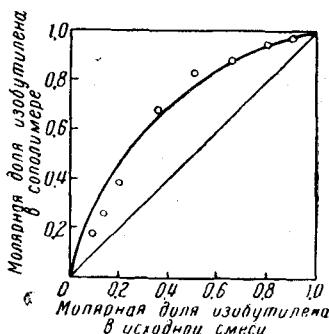


Рис. 5. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси для системы изобутилен — стирол

Полимеризация в хлористом этиле при -78°, концентрация мономеров 2,5 моль/л

составляла 2,5 моль/л. Изучали начальную стадию полимеризации (до 3—10% превращения). Из кривой, представленной на рис. 5, видно, что сополимеры, образующиеся при полимеризации изобутилена и стирола, обогащены при всех составах исходной смеси изобутиленовым компонентом.

<sup>1</sup> Элементарный анализ выполнялся в аналитической лаборатории Владимирского НИИСа. Авторы выражают благодарность Я. А. Царфину и К. Г. Ногтевой за проведение анализов.

На рис. 6 приведена зависимость выхода полимера от времени полимеризации для смесей изобутилена и стирола различного состава. Как следует из этого рисунка, на начальной стадии полимеризации между

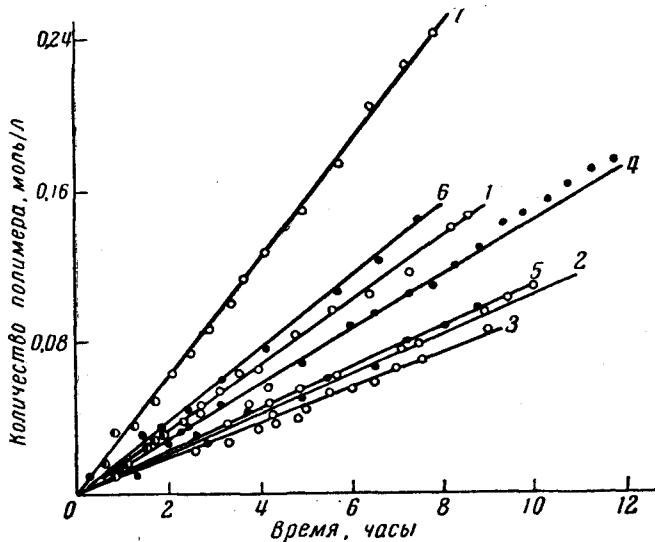


Рис. 6. Зависимость выхода полимера от времени полимеризации изобутилена и стирола при различном составе исходной смеси. Концентрация мономеров в хлористом этиле 2,5 моль/л, температура — 78°, мощность дозы 106 рад/сек

Молярная доля изобутилена: 1 — 0,1; 2 — 0,2; 3 — 0,35; 4 — 0,5; 5 — 0,65; 6 — 0,8; 7 — 0,9

выходом и временем существует линейная зависимость. Аналогичная зависимость была также установлена для раздельной полимеризации изобутилена и стирола. Было найдено, что в условиях, указанных выше, скорость полимеризации стирола составляет  $20,1 \cdot 10^{-6}$  моль/л·сек, а скорость полимеризации изобутилена

$14,1 \cdot 10^{-6}$  моль/л·сек. Начальные скорости полимеризации во всех случаях находили графически из угла наклона прямых выход—время. Экспериментально найденные скорости совместной полимеризации смесей различного состава представлены на рис. 7.

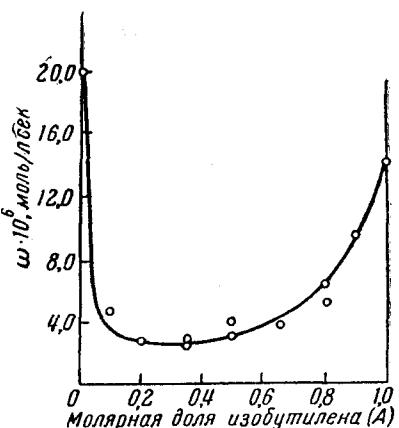


Рис. 7. Зависимость скорости сополимеризации ( $\omega$ ) изобутилена ( $A$ ) и стирола в хлористом этиле от начального состава мономерной смеси

Концентрация мономеров 2,5 моль/л; температура — 78°, мощность дозы 106 рад/сек

Существенными для рассмотрения механизма полимеризации являются результаты, полученные при исследовании зависимости скоростей поли-

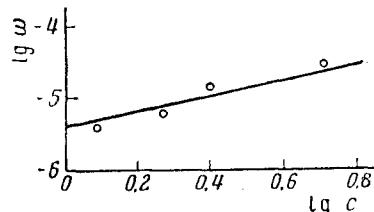


Рис. 8. Зависимость скорости полимеризации ( $\omega$ ) изобутилена от концентрации ( $c$ ) в хлористом этиле в координатах  $\lg \omega - \lg c$

Температура — 78°, мощность дозы 106 рад/сек

меризации изобутилена и стирола от их концентрации в растворе, а также от мощности дозы излучения. Как видно из рис. 8, на котором данные скорость — концентрация выражены в логарифмической зависимости, начальная скорость полимеризации изобутилена пропорциональна концентрации мономера (в интервале 1,25–5,07 моль/л) в первой степени. Аналогичные результаты были получены в случае полимеризации стирола [23].

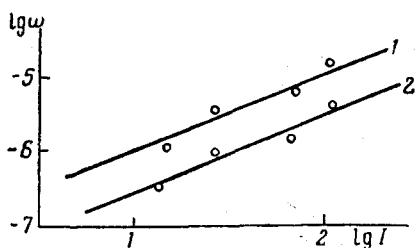


Рис. 9. Зависимость скорости полимеризации ( $\omega$ ) изобутилена (1) и стирола (2) от мощности дозы ( $I$ ) в координатах  $\lg \omega - \lg I$

Концентрация мономеров в хлористом этиле 2,5 моль/л, температура  $-78^{\circ}$ .

Из рис. 9, иллюстрирующего зависимость скорости полимеризации стирола и изобутилена от мощности дозы (от 14 до 110 рад/сек) в логарифмических координатах видно, что скорость полимеризации пропорциональна мощности дозы в первой степени. Такая зависимость является характерной особенностью ионной полимеризации.

### Обсуждение результатов

Из данных о составе сополимеров изобутилена (A) и стирола (B), полученных полимеризацией при  $-78^{\circ}$  (рис. 5), были найдены значения констант  $r_1$  (изобутилен) и  $r_2$ .

Вычисление констант совместной полимеризации производили по уравнению (1) [24]:

$$r_1 = K \left( \frac{B_0}{A_0} \right) r_2 + K - \left( \frac{B_0}{A_0} \right) \quad (1)$$

Для начальной стадии процесса  $K$  определяли из выражения:

$$a = \frac{KA_0}{KA_0 + B_0},$$

где  $A_0$  и  $B_0$  — начальные концентрации мономеров A и B.

Значение  $a$  (молярная доля изобутилена в сополимере) находили из усредненной кривой, представленной на рис. 5. Найдено:  $r_1 = 3,5$ ;  $r_2 = 0,33$ .

Из данных о составе сополимеров, таким образом, следует, что в условиях низкотемпературной радиационной полимеризации изобутилен, как мономер, более реакционноспособен, чем стирол.

Аналогичные результаты были получены при сополимеризации этих мономеров в присутствии катализаторов кислотного типа  $(SnCl_4)$  [25].

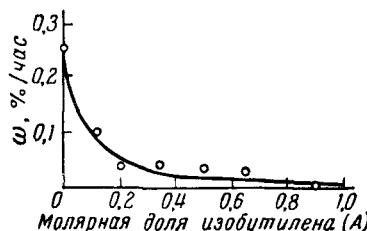
Полученные нами данные о составе совместных полимеров показывают, что в случае радиационной полимеризации изобутилена и стирола при низких температурах реакция протекает, как и в присутствии  $SnCl_4$ , по карбониевому механизму.

Данные о составе хорошо согласуются с кинетическими данными, представленными на рис. 7. Как видно из этого рисунка, добавление к стиролу относительно малых количеств (10 мол. %) изобутилена приводит к значительному снижению скорости совместной полимеризации. После достижения минимального значения (при  $\sim 35$  мол. %) скорость полимеризации с увеличением относительного количества изобутилена в реакционной смеси возрастает, достигая скорости раздельной полимеризации

изобутилена. Полученная кинетическая зависимость объясняется различной реакционноспособностью молекул изобутилена и стирола и их карбониевых ионов. Из кинетических данных, так же как из данных о составе сополимеров, следует, что стирол, как мономер, менее активен, чем изобутилен. Стирол раздельно полимеризуется быстрее, чем изобутилен, по-видимому, потому, что скорость процесса определяется в большей степени активностью карбониевого иона, чем активностью мономера (аналогично радикальной полимеризации).

Наблюдающийся эффект ингибиции полимеризации малыми добавками изобутилена связан с тем, что активный карбониевый ион стиро-

Рис. 10. Зависимость скорости сополимеризации стирола и изобутилена в хлористом этиле от состава исходной смеси  
Концентрация мономеров 2,5 моль/л, температура 0°, мощность дозы 106 рад/сек



ла реагирует с молекулой изобутилена, обладающей в условиях карбониевой полимеризации большой активностью, с более высокой скоростью, чем с относительно мало активной молекулой стирола. Несмотря на сравнительно малую концентрацию изобутилена в системе, легко возникает изобутиленовый карбониевый ион, скорость взаимодействия стирола с которым относительно мала.

По мере увеличения в системе концентрации более активного мономера — изобутилена скорость полимеризации вначале медленно, а затем значительно возрастает.

В соответствии с данными об ингибиции полимеризации находятся найденные значения молекулярных весов полимеров<sup>1</sup>, образующихся при различных соотношениях мономеров в исходной смеси:

Молярное соотношение в исходной смеси					
изобутилен: стирол . . . . .	1,0 : 0,0	0,9 : 0,1	0,5 : 0,5	0,1 : 0,9	0,0 : 1,0
Молекулярный вес . . . . .	80 000	55 000	27 000	35 000	70 000

Иная кинетическая зависимость при полимеризации указанных мономеров наблюдается, как это видно из рис. 10, при 0°. Установленная в этом случае зависимость может иметь место только в случае радикальной полимеризации (как известно, изобутилен по радикальному механизму не полимеризуется). Было также найдено, что при полимеризации стирола и изобутилена при 0° образуются полимеры, содержащие хлор, в отличие от полимеров, полученных при -78°.

### Выводы

1. Разработана дилатометрическая методика, позволяющая изучать кинетику процесса полимеризации в условиях облучения.

2. Установлено, что сополимеры изобутилена и стирола, полученные под действием гамма-лучей при -78° в хлористом этиле, обогащены изобутиленовым компонентом, по сравнению с исходной смесью. Пока-

<sup>1</sup> Молекулярные веса были определены методом светорассеяния Н. В. Маклековой, за что авторы выражают ей глубокую благодарность.

зано, что скорости раздельной полимеризации стирола и изобутилена выше скоростей их сополимеризации.

3. Молекулярные веса сополимеров стирола и изобутилена, полученных при  $-78^{\circ}$ , меньше молекулярных весов соответствующих раздельных полимеров.

4. Установлено, что скорости полимеризации изобутилена и стирола в отдельности пропорциональны мощности дозы и концентрации мономеров в первой степени.

5. Данные о составе полученных сополимеров так же, как и найденные кинетические зависимости, убедительно приводят к выводу о том, что в условиях низких температур при инициировании гамма-лучами полимеризация изобутилена и стирола осуществляется за счет цепей карбониевой природы.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
21 VII 1960

#### ЛИТЕРАТУРА

1. F. S. Dainton, J. Phys. Colloid. Chem., 52, 490, 1948.
2. A. Chapigo, C. r., 228, 1490, 1949; J. Chim. Phys., 47, 747, 764, 1950; Industr. Plast. Modernes, 8, 67, 1956.
3. Т. С. Никитина, Х. С. Багдасарьян, Сборник работ по радиационной химии, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 183.
4. W. H. Seitzer, A. V. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc., 77, 2687, 1955.
5. D. S. Ballantine, Chem. Eng. Prog., 50, 267, 1954, J. Polymer, Sci., 19, 219, 1956.
6. M. Magat, Spec. Issue Collect. czechoslov. chem. Commun., 22, 141, 1957.
7. W. H. J. Davison, S. H. Pinner, R. Worrall, Chem. and Industr., № 38, 1274, 1957; R. Worrall, A. Charlesby, J. Appl. Rad. and Isot., 4, 84, 1958; R. Worrall, S. H. Pinner, J. Polymer Sci., 34, 229, 1959; W. H. J. Davison, S. H. Pinner, R. Worrall, Proc. Roy. Soc., A 252, 187, 1959.
8. A. S. Hoffmann, J. Polymer Sci., 34, 241, 1959.
9. F. S. Dainton, J. Polymer Sci., 34, 241, 1959; E. Collin F. S. Dainton, H. A. Gillis, J. Phys. Chem., 63, 909, 1959.
10. F. W. Lampe, J. Phys. Chem., 63, 1986, 1959.
11. А. П. Шейнкер, М. К. Яковлева, Э. В. Кристальный А. Д. Абкин, Докл. АН СССР, 124, 632, 1959.
12. S. Okamura, J. Higashimura, S. Futamai, Isot. and Rad., 1, 216, 1958.
13. A. Shapiro, V. Stannett, J. Chim. Phys., 56, 830, 1959.
14. W. S. Anderson, J. Phys. Chem., 63, 765, 1959.
15. E. J. Lawton, W. I. Grubb, J. S. Balwit, J. Polymer Sci., 19, 455, 1956.
16. W. J. Burlant, D. H. Green, J. Polymer Sci., 31, 227, 1958.
17. J. de Gandomeris, C. r., 247, 2131, 1958.
18. E. de Gorski, J. de Gandomeris, C. r., 248, 969, 1959.
19. P. C. Chang, N. C. Gang, C. D. Wagner, J. Amer. Chem. Soc., 81, 2060, 1959.
20. М. Магат, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Висбаден, октябрь 1959 г.; Makrom. Chem., 35, 159, 1959.
21. А. Д. Абкин, А. П. Шейнкер, Л. П. Межирова, Ж. физ. химии, 33, 2636, 1959.
22. А. Х. Брегер, В. А. Белынский, В. Л. Карпов, С. Д. Прокудин, В. Б. Осипов, Труды Всесоюзной научно-технической конференции по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке, М., апрель 1957 Изд. АН СССР, 1958.
23. А. Д. Абкин, А. П. Шейнкер, М. К. Яковлева, Л. П. Межирова, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция II, стр. 410.
24. Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 21, 1269, 1947.
25. Е. Б. Людвиг, А. Р. Гантмакер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 1, 1333, 1342, 1959.

**STUDIES ON THE MECHANISM OF RADIATION POLYMERIZATION.  
I. MECHANISM OF THE GAMMA-RAY INDUCED POLYMERIZATION  
OF ISOBUTENE AND STYRENE*****A. P. Sheinker, A. D. Abkin*****S u m m a r y**

The gamma-ray induced polymerization and copolymerization of styrene and isobutene in ethylchloride have been investigated at  $-78^{\circ}$  and  $0^{\circ}$  and monomer concentration 2.5 mole/l. The polymerization rate of styrene at  $-78^{\circ}$  was  $20.1 \times 10^{-6}$  and of isobutene  $14.1 \times 10^{-6}$  mole/l. sec. The copolymerization rate at  $-78^{\circ}$  for all initial mixture compositions was less than the individual polymerization rate. Isobutylene does not polymerize at  $0^{\circ}$  and there is a different relation between the copolymerization rate and the initial mixture composition. The isobutyrene-styrene copolymer was found to be enriched in the isobutylene component;  $r_1$  (isobutylene) = 3.5;  $r_2$  = 0.33. The molecular weight of the polystyrene was 70000, of the polyisobutylene 80000 and of the copolymers, depending upon the composition, 27000—55000 (from light scattering data). The rate of polymerization of polystyrene and of isobutylene is proportional to the dose energy and to the first degree of monomer concentration. The data on the copolymer composition and the kinetic relations afford convincing evidence that gamma-ray induced low temperature polymerization of isobutene and styrene is brought about by carbonium chains.

---