

УДК 66.095.26+678.742

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОБУТИЛЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ
γ-ИЗЛУЧЕНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ZnO И Al₂O₃**

Э. В. Кристальныи, С. С. Медведев

Увеличение скорости радиационной полимеризации в присутствии дисперсных твердых веществ [1—8] может быть вызвано различными факторами, которые можно разделить на две группы: 1) факторы, действующие непосредственно во время облучения, и 2) факторы, действующие до облучения, при контакте твердого тела с мономером (например, адсорбция примесей, замедляющих процесс). Известно, что радиационная ионная полимеризация весьма чувствительна к примесям [6, 9—11]; это приводит к невоспроизводимости результатов [5, 9, 11, 14] и расхождению данных у разных авторов. В то же время многие из применяемых в качестве добавок твердых веществ (ZnO, Al₂O₃, SiO₂ и др.) являются хорошими адсорбентами воды, кислорода и других примесей. Лишь в одной работе [10] указывалось на возможность ускорения радиационной полимеризации в результате адсорбции твердым веществом следов ингибирующих примесей (воды).

Настоящая работа посвящена выяснению вопроса о том, связано ли ускорение радиационной полимеризации в присутствии твердых веществ с радиационно-химическими эффектами или может быть вызвано воздействием твердого вещества на мономер (изобутилен) до облучения.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Изобутилен из баллона (95%-ный) пропускали через колонки с CaCl₂ и гранулированным KOH, освобождали от растворенного воздуха в вакууме (10^{-2} мм) и разгоняли на колонке эффективностью 30—35 теоретических тарелок [12] при пониженном давлении. Очищенный изобутилен (хроматографически — менее 0,1% изомерных бутиленов) хранили в запаянных ампулах при -78° . Перед опытами мономер фильтровали при -78° и разгоняли на колонке высотой 50 см (для очистки от следов полимеров, образовавшихся при хранении), после чего дополнительно дегазировали в вакууме $5 \cdot 10^{-5}$ мм. Все операции по очистке изобутилена, начиная с первой перегонки, проводили в вакууме.

Исходную окись цинка (ч.д.а.) прокаливали при 800° 2 часа на воздухе и затем 2 часа в вакууме (10^{-2} мм). Al₂O₃ прокаливали при 500° на воздухе в течение 3 час.

Методика. Перед загрузкой мономера окиси (Al₂O₃ и ZnO) прогревали в вакууме ($5 \cdot 10^{-5}$ мм) в течение 3 час.: ZnO при 130° , Al₂O₃ при 400° , затем в ампулы манометрически дозировали изобутилен. Малые количества воды вводили в мономер конденсацией (при -194°) паров воды, заполняющих эталонный объем при давлении насыщения, соответствующем температуре 0° .

Предварительную обработку изобутилена окислами алюминия и цинка проводили следующим образом: изобутилен конденсировали в ампулу с Al₂O₃ или ZnO которую затем отпаивали и выдерживали при -78° в течение 20 мин. Мономер в вакууме медленно переконденсировали или переливали через стеклянный фильтр в другую ампулу, которую подвергали облучению.

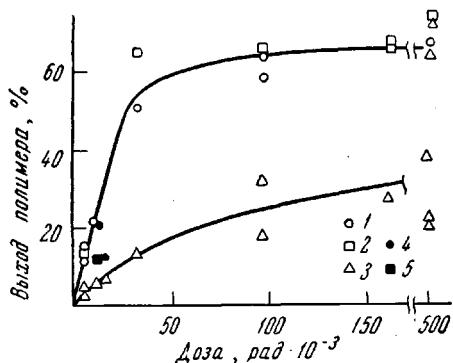
Облучение проводили на γ -источнике Co⁶⁰ мощностью 18000 $\mu\text{-экв Ra}$ при -78° в ампулах диаметром 8—10 мм; объем ампул превышал объем реакционной смеси

не более чем в 1,5 раза. Мощность дозы определяли при помощи стандартной ферросульфатной дозиметрии, считая $G_{Fe^{2+}} = 15,6$. Выход полимера определяли гравиметрически после высушивания в вакууме до постоянного веса.

Результаты и обсуждение

После предварительной обработки окисью цинка изобутилен полимеризуется практически с той же скоростью, что и в присутствии добавки ZnO (весовая доля $\sim 0,5$), превышающей скорость полимеризации без добавок

примерно в 3 раза (см. рисунок). Выходы полимера в присутствии окиси алюминия (весовая доля 0,32) и после предварительной обработки окисью алюминия также одинаковы (соответственно 70,2 и 72,8% при 0,44 Mrad) и превышают выход исходного изобутилена (11,5% при той же дозе). Следовательно, в данных условиях опытов ускорение полимеризации в присутствии ZnO и Al₂O₃ целиком обусловлено воздействием этих добавок на мономер до облучения. Это воздействие может заключаться в адсорбции следов примесей, замедляющих радиационную полимеризацию: кислорода, длизобутилена [3, 9] или воды. Для проверки влияния влаги были проведены специальные опыты. Дозы облучения в этих опытах выбирались такие, чтобы выход полимера не превышал



Зависимость выхода полимера от дозы облучения:

1 — полимеризация в присутствии ZnO;
2 — полимеризация изобутилена, предварительно обработанного ZnO; 3 — полимеризация исходного изобутилена; 4, 5 — полимеризация влажного изобутилена (4 — с ZnO, 5 — после предварительной обработки)

25%. Радиационные выходы (G) полимеризации приведены в таблице. Малые добавки воды примерно в 100 раз снижают скорость полимеризации исходного изобутилена (таблица, А). При высоких концентрациях воды

Влияние добавок воды на скорость радиационной полимеризации изобутилена в присутствии ZnO и без ZnO при -78°
(Мощность дозы 9,4 — 10,5 rad/сек)

опытов *	Исходный изобутилен			Изобутилен с добавкой воды			
	доза, рад · 10⁻³	выход, %	$G \cdot 10^{-3}$ молекул на 100 эв	вода, моль · 10⁶	доза, рад · 10⁻³	выход, %	$G \cdot 10^{-3}$ молекул на 100 эв
А	5,9	4,3	120	1,6	390**	2,5	1,1
	5,9	3,2	92,5	4,8	390**	2,6	1,15
	16,3**	6,8	71,4	8,0	5,9	0,02	0,6
	11,3	6,0	90,6	8000****	780***	4,0	0,89
Б	5,9	14,9	410	1,6	16,3**	12,1	127
	5,9	12,3	340	1,6	12,6	21,0	285
	11,3	21,4	324				
В	5,9	14,0	386	1,6	12,6	12,0	163

* А — без окиси цинка, Б — в присутствии ZnO (весовая доля 0,5), В — изобутилен до облучения обработан ZnO. ** Мощность дозы 54 rad/сек. *** Мощность дозы 76 rad/сек.

**** Для исходного изобутилена (осущен только фильтрованием при -78°) $G = 0,81 \cdot 10^3$.

скорость полимеризации (выход G) практически уже не меняется. Вероятно, влияние на полимеризацию оказывает только вода, растворенная в изобутилене. Растворимость воды в изобутилене при -78° (по экстраполяции данных для интервала температур от 6 до 21° [13] порядка $5 \cdot 10^{-6}$ моль/

/моль, т. е. значительно меньше, чем минимальное количество воды, добавленное к изобутилену в наших опытах. Таким образом, выход $G = 890 - 1150$ (таблица) характеризует полимеризацию мономера, насыщенного водой при -78° . Изобутилен, осущененный фильтрованием при -78° , полимеризуется с G выходом, равным 750—930 [2, 3, 9]. Окись цинка устраивает ингибирующее действие воды (таблица, Б и В), что связано с адсорбцией воды на ZnO . Таким образом, действие твердых веществ на радиационную полимеризацию в определенных условиях обусловлено адсорбцией следов примесей (в частности, примесей воды порядка $10^{-3} - 10^{-4}$ мол. %). Пренебрежение этим эффектом может значительно исказить результаты и привести к неверным выводам о механизме действия твердых веществ в радиационной полимеризации.

Интересно отметить, что после обработки изобутилена эффективными осушителями (металлическим натрием [4], молекулярными ситами [5]) G -выход полимеризации составляет 1700—2100 (в наших опытах при осушке мономера гидридом кальция выход составил 2600—4500). Эти величины значительно меньше, чем G -выход, полученный в настоящей работе, для изобутилена, обработанного ZnO и для исходного изобутилена. Можно предположить, что это различие объясняется следующим: а) существует оптимальная концентрация воды (весьма малая), при которой скорость максимальна; такое явление наблюдается при ионной полимеризации ацетальдегида [15], изобутилена [16] и других мономеров, или б) при обработке осушителями могут идти побочные реакции, приводящие к образованию ингибирующих примесей. Специальные опыты показали, что чистый изобутилен, после выдерживания его в вакууме в жидкой фазе при комнатной температуре (т. е. в условиях обработки осушителями), полимеризуется с пониженной скоростью.

Выводы

1. Показано, что после предварительной обработки окисью цинка изобутилен полимеризуется под действием излучения (при -78°) с той же скоростью, что и в присутствии ZnO .

2. Добавление воды (даже в малых количествах) резко понижает выход G радиационной полимеризации изобутилена. G не зависит от концентрации воды в пределах $1,6 \cdot 10^{-3} - 8$ мол. % и составляет ~ 1000 молекул на 100 эв. В присутствии добавки ZnO , а также после предварительной обработки ZnO G -выход повышается до 160—300 тыс. молекул на 100 эв.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
14 IX 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. S. H. Pinner, Brit. Plas., 35, 518, 1962.
2. R. Worrall, A. Charlesby, Internat. J. Appl. Rad. and Isot., 4, 84, 1958; R. Worrall, S. H. Pinner, J. Polymer Sci. 34, 229 1959.
3. A. Charlesby, S. H. Pinner, R. Worrall, Proc. Roy. Soc., A259, 386, 1960.
4. F. L. Dalton, G. Glawitsch, R. Roberts, Polymer, 2, 419, 1961.
5. C. David, F. Provoost, G. Verduyn, J. Polymer Sci., C4, 1135, 1963.
6. A. Charlesby, F. Morris, Proc. Roy. Soc., A273, 387, 1963.
7. C. Mechelvynck-David, F. Provoost, Internat. J. Appl. Rad. and Isot., 10, 191, 1961.
8. Л. П. Межирова, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, Докл. АН СССР, 153, 1378, 1963.
9. W. H. T. Davison, S. H. Pinner, R. Worrall, Chem. Ind., 1957, 1274; W. H. T. Davison, S. H. Pinner, R. Worrall, Proc. Roy. Soc., A252, 187, 1959.
10. T. H. Bates, I. V. F. Best, T. F. Williams, Nature, 188, 469, 1960.
11. T. V. F. Best, T. H. Bates, T. F. Williams, Trans. Faraday Soc., 58, 192, 1962.
12. Б. А. Казанский и др. Химич. пром-сть 1960, № 6, 462.
13. C. Black, G. Joris, H. Taylor, J. Chem. Phys., 16, 537, 1948.

14. E. Collinson, F. S. Dainton, H. A. Gillis, J. Phys. Chem., **63**, 909, 1959.
15. M. Letort, P. Mathis, Compt. rend., **241**, 651, 1955.
16. P. H. Plesh, The Chemistry of cationic Polymerisation, Pergamon Press, 1963, p. 158.

**γ -RAY INDUCED POLYMERIZATION OF ISOBUTYLENE IN THE PRESENCE
OF ZnO AND Al₂O₃**

E. V. Kristal'nyi, S. S. Medvedev

Summary

The radiation polymerization of isobutylene at -78°C in the presence of ZnO and Al₂O₃ additions has been investigated. It has been shown that after preliminary treatment with zinc oxide (aluminum oxide) isobutylene polymerizes at the same velocity as in the presence of the corresponding additives. The addition of water (in amounts of $1.6 \cdot 10^{-3}$ mol.% and above) sharply diminishes the yield in the radiation polymerization of isobutylene (up to 1000 molecules per 100 eV). In the presence of ZnO, and also after preliminary treatment with ZnO, the yield increases to 160—300 thous. molecules per 100 eV.