

УДК 66.095.26+678.742

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОБУТИЛЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ
γ-ИЗЛУЧЕНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ**

Э. В. Кристалльный, С. С. Медведев

В ряде работ было найдено, что низкотемпературная радиационная полимеризация изобутилена значительно ускоряется в присутствии многих твердых веществ и, в частности, окислов металлов [1—4].

Задача данной работы состояла в получении более полных данных о влияния добавок твердых веществ на радиационную полимеризацию изобутилена.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Изобутилен был очищен двумя методами А и Б.

Метод А. Изобутилен из баллона (95%-ный) конденсировали при -78° , пропускали последовательно через колонки с CaCl_2 и натриевой проволокой и перегоняли на колонке высотой 50 см с насадкой из металлических спиралей; затем освобождали от растворенного воздуха в вакууме (10^{-2} мм) и подвергали осушке либо вымораживанием (фильтрованием) при -78° , либо двухкратной переконденсацией от -78 до -194° .

Метод Б. Изобутилен из баллона пропускали через колонки с CaCl_2 и твердым KOH , освобождали от растворенного воздуха в вакууме (10^{-2} мм) и перегоняли при пониженном давлении на вакуумной колонке эффективностью 35 теоретических тарелок [5]. Очищенный мономер содержал менее 0,1% примесей (хроматографически). Перед использованием изобутилен подвергали вымораживанию с последующей перегонкой на колонке высотой 50 см и дополнительно дегазировали в вакууме $5 \cdot 10^{-5}$ мм. Очистка по методу Б была проведена только для опытов по полимеризации при разных температурах (см. табл. 3).

Хлористый винилиден многократно обрабатывали 5%-ным раствором соды, промывали водой, сушили хлористым кальцием и перегоняли в атмосфере азота. Перегнанный мономер освобождали от растворенного воздуха в вакууме (10^{-2} мм) очищали вымораживанием при -78° и переконденсировали. Очищенные мономеры хранили до опыта при -78° .

Твердые вещества. В опытах, где применялся изобутилен, очищенный по методу А, в качестве добавок использовали порошки марки х.ч. или ч.д.а., которые перед дозировкой мономера откачивали несколько часов при комнатной температуре в вакууме (10^{-2} мм).

В опытах с изобутиленом, очищенным по методу Б, окись цинка (ч.д.а.) прокаливали при 800° 2 часа на воздухе и затем 2 часа при откачке в вакууме (10^{-2} мм). Перед дозировкой изобутилена ZnO прогревали в вакууме ($5 \cdot 10^{-5}$ мм) при 130° 3 часа.

Методика. Изобутилен дозировали манометрически, винилиденхлорид — переконденсацией из мерника. Мономеры с добавками облучали в ампулах на источнике Co^{60} мощностью 18000 γ -экв радия. Дозы облучения определяли методом ферросульфатной дозиметрии, принимая радиационный выход образования Fe^{+3} равным 15,6. Терmostатирование при различных температурах осуществляли, используя смеси: твердая CO_2 — ацетон, лед + NaCl , или чистые вещества при температуре плавления: лед, 1,2-дихлорэтан, n -октан, ацетон, этиловый спирт, n -пропиловый спирт. Точность поддержания температуры составляла $1,5^{\circ}$. Температуру -39° (в опытах по сополимеризации) поддерживали барботажем через спирт охлажденного газообразного азота.

Обработка полимеров. Непрореагировавшие мономеры удаляли испарением на воздухе (в случае полимеризации чистого изобутилена) или при низкой температуре в вакууме (в случае сополимеризации). Выход определяли гравиметрически после высушивания полимера в вакууме при комнатной температуре.

Молекулярный вес определяли вискозиметрически в толуоле при 25° после отделения добавки центрифугированием. Расчет вели по уравнению $[\eta] = 2,45 \cdot 10^{-4} M_v^{0,653}$. Константы этого уравнения получены интерполяцией констант Фокса и Флори [6] для температур от 0 до 90°.

Сополимеры для отделения от добавки ZnO растворяли в циклогексаноне при 110°, сополимеры с высоким содержанием хлористого винилидена отделяли от ZnO растворением последней в уксусной кислоте (1:1). Составы сополимеров определяли анализом на содержание хлора.

Результаты и обсуждение

Результаты опытов по полимеризации изобутилена с различными добавками приведены в табл. 1. Для большинства добавок наблюдается значительное увеличение скорости полимеризации изобутилена. Максимальный эффект отмечен в случае MgO.

Применяемые окислы отличались друг от друга по своей кристаллической структуре, по каталитической активности, по кислотно-основным

Таблица 1

Влияние различных твердых веществ на полимеризацию изобутилена при —78° (Доза 0,78 Мрад, мощность дозы 72 рад/сек)

Добавка	Вес. доля, %	Конвер- сия, %	Мол. вес, $M_v \cdot 10^{-3}$	Радиационный выход $G \cdot 10^{-3}$	
				I*	II*
SiO ₂ **	—	5,4***	742	1,18	1,18
SiO ₂	5,0	10,3	872	2,15	2,21
SiO ₂	7,7	34,9	830	7,05	7,64
CaO	12,9	40,1	775	7,63	8,8
MgO	7,2	42,3	836	8,55	9,27
BeO	15,6	44,6	—	8,1	9,65
ZnO	26,2	25,0	881	3,9	5,48
Fe ₂ O ₃	14,1	27,3	520	5,15	5,98
Cr ₂ O ₃	34,0	39,1	—	5,64	8,55
Al ₂ O ₃	28,4	31,5	506	4,9	6,72
B ₂ O ₃	17,5	20,8	—	3,77	4,4
CaCl ₂	11,3	19,6	—	3,77	4,22
Активированный уголь	19,8	41,8	—	7,35	9,15
Сахарный уголь ****	48,5	17,8	—	2,05	3,8
Стекло *****	62,1	11,0	844	0,91	2,41
PbO	27,5	5,6	—	0,98	1,22
Cu ₂ O	53,5	12,1	—	1,23	2,67
NaCl	72,7	4,5	603	0,27	0,98
KBr	70,0	4,5	354	0,295	0,985
Cu	68,6	2,85	550	0,196	0,625
Cu*****	—	4,6*****	575	—	1,01

* I — рассчитано с учетом энергии, поглощенной смесью; II — рассчитано с учетом энергии, поглощенной самим изобутиленом. ** Силикат в виде гранул. *** Среднее из многих опытов; выход в отдельных опытах менялся от 3,6 до 7,0%. **** Беззолльный. ***** Общая поверхность стекла 20 см². ***** Медная стенка. ***** Среднее из трех опытов.

свойствам (например CaO и SiO₂), по свойствам полупроводимости (ZnO, Cu₂O). Однако, несмотря на такой широкий круг исследованных добавок, не было обнаружено специфичности ускоряющего действия окислов на радиационную полимеризацию изобутилена.

Ускоряет полимеризацию также активированный уголь (в том числе беззолльный сахарный уголь). В то же время ряд добавок (металлы — Cu,

ионные кристаллы — NaCl, KBr, некоторые окислы — PbO) не ускоряют, а даже несколько замедляют полимеризацию. Молекулярный вес в присутствии добавок практически не изменяется, что согласуется с литературными данными [1, 4]. Некоторое уменьшение молекулярного веса наблюдается в присутствии Al₂O₃, Fe₂O₃, а также «замедляющих» добавок.

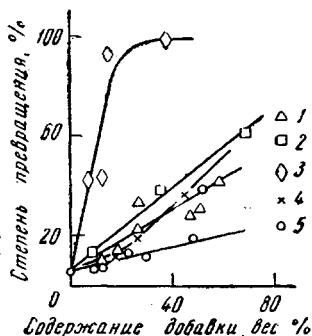


Рис. 1

Рис. 1. Влияние добавок твердых веществ на полимеризацию изобутилена:
1 — окись цинка, 2 — окись хрома, 3 — окись магния, 4 — окись алюминия,
5 — уголь сахарный (безольный)

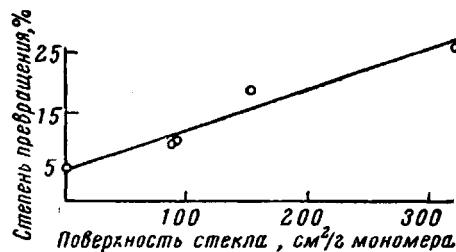


Рис. 2

Рис. 2. Влияние поверхности стекла на скорость полимеризации изобутилена.

Для типичных ускоряющих полимеризацию добавок выход полимера линейно увеличивается с увеличением весового количества твердого вещества (рис. 1).

Влияние величины поверхности на полимеризацию при одинаковом весовом содержании добавки было изучено для стекла различной степени

Таблица 2

**Полимеризация изобутилена с добавкой ZnO (50±5%)
при различных температурах**

(Доза 70 рад/сек, 3 часа; очистка по методу А)

Температура, °C	Содержание ZnO, вес. доля	Выход, %		Характеристическая вязкость	
		с ZnO	без ZnO	с ZnO	без ZnO
0	0,44	3,14	0,35	0,3	--
-20	0,51	10,8	0,86	0,72	--
-58	0,49	12,1	1,33	1,65	--
-58	0,54	--	0,72	1,0	0,57
-58	0,48	10,7	5,06	--	--
-78	0,56	19,3	7,4	2,1	1,45
-78	0,54	8,5	3,4	1,6	1,26
-78	0,45	23,4	8,6	2,25	1,85
-96	0,48	23,2	14,5	2,55	3,18
-96	0,49	26,6	12,9	2,35	2,5

измельчения (рис. 2). Стеклянный порошок добавляли в количестве 71—74% к весу смеси, так что мономер только покрывал слой стекла. Поверхность оценивали геометрически, по диаметру частиц, который в свою очередь находили как средний из диаметров отверстий сит для просеивания стеклянного порошка. Из рис. 2 видно, что с увеличением поверхности стекла увеличивается скорость полимеризации.

Таблица 3

Полимеризация изобутилена с добавкой ZnO при разных температурах

(Доза 0,65—0,58 Мрад *, время облучения 3 часа; очистка по методу Б)

Серия **	Температура, °C	Вес. доля ZnO	Выход полимера, %		Характеристическая вязкость	
			с ZnO	без ZnO	с ZnO	без ZnO
2	0	0,5	62,6	36,2	0,36	0,36
2	0	0,5	43,0	22,1	0,4	0,39
2	0	—	—	4,9	—	0,38
2	0	—	—	36,1	—	35000***
3	0	0,49	59,8	23,5	—	—
1	-20	0,5	45,2	2,6	0,61	0,65
2	-37	0,48	58,2	17,2	1,1	1,1
2	-37	—	—	8,3	—	1,03
1	-37	0,49	86,5	4,5	389000***	345000***
3	-37	0,49	87,1	9,2	—	—
1	-58	0,49	49,1	9,7	2,5	2,15
2	-78	0,49	22,3	12,3	2,8	2,6
2	-78	—	—	10,1	—	2,75
2	-78	—	—	35,4	—	2,4 ***
3	-78	0,4	68,3	27,6	—	—
1	-112	0,59	55,2	47,7	1,9	2,15
3	-112	0,46	39,0	30,5	—	—
3	-127	0,49	33,8	29,6	—	—

* 0,65 Мрад в 1-й и 2-й сериях, 0,58 Мрад — в 3-й серии опытов. ** 1-я серия: изобутилен перед опытом фильтровали в вакууме при -112°, 2,3-я серии: изобутилен перед опытом фильтровали при -78° и перегоняли на колонке. *** Молекулярный вес, определенный методом светорассеяния в октане. **** Молекулярный вес, определенный методом светорассеяния, равен 1 200 000.

Следует отметить не совсем удовлетворительную воспроизводимость результатов по полимеризации чистого изобутилена, на что указывалось и в работах ряда исследователей этого процесса [1, 4, 7, 8].

Было изучено влияние добавки ZnO на выход полимера и молекулярный вес ($[\eta]$) в интервале температур от 0 до -127° (табл. 2 и 3). ZnO при всех температурах увеличивает выход полимера (в большей степени при высоких температурах). Молекулярный вес не зависит от присутствия добавки ZnO (в пределах точности определения 10—15%, см. табл. 3). С понижением температуры молекулярный вес полимера увеличивается.

Изобутилен, очищенный по методу Б (т. е. имеющий более высокую степень очистки), при всех температурах полимеризуется с большей скоростью, чем изобутилен, очищенный по методу А. Это особенно заметно при высоких температурах.

Была проведена сополимеризация изобутилена с хлористым винилиденом при трех температурах (-78, -39 и 0)

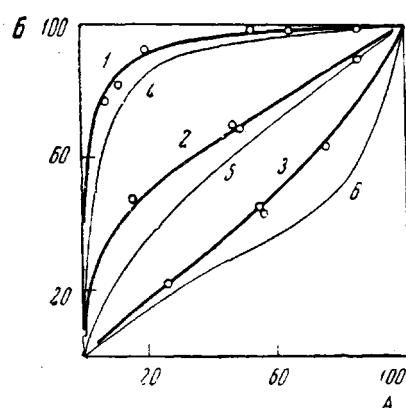


Рис. 3. Зависимость состава полимера от состава исходной смеси:

1—3 — в присутствии 20% ZnO; 4—6 — без ZnO; 1, 4 — 78,5°; 2, 5 — -39°; 3, 6 — 0°; A — содержание изобутилена в исходной смеси, мол.%; B — содержание изобутилена в сополимере, мол.%

в присутствии $20 \pm 1,5\%$ ZnO; глубина полимеризации не превышала 6%.

Полученные данные сравнивали с результатами для той же системы без ZnO [9]. В присутствии ZnO сополимеры обогащены изобутиленом по сравнению с сополимерами, полученными без добавки [9], при всех температурах (см. рис. 3).

Сравнение констант сополимеризации, найденных в настоящей работе и в работе [9] (табл. 4) показывает, что в присутствии ZnO сохраняется порядок величин r_1 и r_2 (исключение — заметное увеличение r_1 при 0°) и ход их изменения с температурой. Это свидетельствует о том, что катионный механизм полимеризации в присутствии ZnO сохраняется при -78 и -39° и представлен при 0° (наряду с радикальным механизмом). Такой вывод согласуется с данными о радиационной полимеризации изобутилена в присутствии Al₂O₃ [3].

Авторы выражают благодарность С. О. Зурабяну, принимавшему участие в экспериментальной части работы, и Н. В. Макледовой и Н. Н. Новиковой за определение молекулярных весов ряда образцов полимеров.

Таблица 4

Константы сополимеризации
(r_1 — для изобутилена,
 r_2 — для винилиденхлорида)

Темпера- тура поли- мериза- ции, °C	с 20% ZnO		Без ZnO *	
	r_1	r_2	r_1	r_2
-79,5	56	0,02	25	0
-39	1,5	0,11	1,27	0,21
0	0,40	1,00	0,03	1,3

* Данные работы [9].

Выводы

1. Показано, что добавки окислов (ZnO, MgO, CaO, BeO, Al₂O₃, B₂O₃, SiO₂, Cr₂O₃, Fe₂O₃, Cu₂O) ускоряют радиационную полимеризацию изобутилена при -78°; ряд добавок (Cu, NaCl, PbO, KBr) не оказывает ускоряющего действия на полимеризацию. Молекулярный вес полимера не изменяется в присутствии добавок.

2. Выход полимера увеличивается при возрастании весового содержания или при увеличении удельной поверхности добавки (стеклянный порошок).

3. Вычислены константы сополимеризации изобутилена с хлористым винилиденом при 0, -39 и -78° в присутствии ZnO. В присутствии добавки ZnO полимер обогащен изобутиленом по сравнению с полимером, полученным без добавки.

4. Добавка ZnO увеличивает выход полимера при различных температурах от 0 до -127°, причем в большей степени при высоких температурах. Молекулярный вес полимера, полученного в присутствии ZnO, одинаков с молекулярным весом полимера, полученного без добавки, и увеличивается с понижением температуры.

5. Показано, что более тщательно очищенный изобутилен полимеризуется с более высокой скоростью, особенно при высокой температуре (0°) (как в присутствии ZnO, так и без нее).

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
14 IX 1964

ЛИТЕРАТУРА

- R. Worrall, A. Charlesby, Int. J. Appl. Rad. Isotopes, 4, 84, 1958; R. Worrall, S. H. Pinner, J. Polymer Sci., 34, 229, 1959.
- F. L. Dalton, G. Glawitsch, R. Roberts, Polymer, 2, 419, 1961.
- C. David, F. Provost, G. Verduy, J. Polymer Sci., C4, 1135, 1963.
- A. Charlesby, S. H. Pinner, R. Worrall, Proc. Roy. Soc., A 259, 386, 1960.
- Б. А. Казанский и др., Химич. пром-сть, 1960, № 6, 462.
- T. Fox, P. Flory, J. Phys. Chem., 53, 197, 1949.
- E. Collinson, F. S. Dainton, H. A. Gillis, J. Phys. Chem., 63, 909, 1959.
- 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.
- А. П. Шейнкер, М. К. Яковлева и др. Докл. АН СССР, 124, 632, 1959.

**γ -RAY INDUCED POLYMERIZATION OF ISOBUTYLENE
IN THE PRESENCE OF SOLIDS**

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

Summary

The radiation polymerization of isobutylene at -78° in the presence of solid additives has been investigated. Most of the additives increased the polymerization rate, while the molecular weight of the polymer remained unchanged. The polymer yield increased linearly with increase in surface area of the solid additive. The copolymerization of isobutylene with vinylidene chloride at 0, -39 and -78° in the presence of zinc oxide was studied and the monomer reactivity ratios were calculated. At all temperatures the copolymers were enriched in isobutylene as compared with copolymers obtained in the presence of ZnO. The polymerization of isobutylene in the presence of ZnO has been investigated over a wide range of temperatures (from 0 to -127°). The polymer yield in all cases increased; whereas the molecular weight did not vary. The molecular weight increased with fall in temperature. More thoroughly purified isobutylene polymerizes at higher velocities (both in the presence of ZnO and without additives).