

УДК 66.095.26+678.742

**РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОБУТИЛЕНА
В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

А. И. Попова, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин

Известно, что низкотемпературная полимеризация некоторых мономеров под действием ионизирующих излучений протекает по ионному (карбониевому или карбанионному) механизму [1]. Было установлено, что полимеризация изобутилена в массе [2] и его сополимеризация со стиролом в растворе хлористого этила [3] под действием γ -лучей протекает по карбониевому механизму. Полученные экспериментальные данные [4] привели к выводу об исключительной роли протона в реакциях радиационного инициирования карбониевой полимеризации изобутилена и стирола.

Значительный интерес для рассмотрения механизма полимеризации изобутилена могут представить данные о его полимеризации в различных растворителях. В связи с этим была исследована кинетика полимеризации изобутилена в электроноакцепторных и электронодонорных растворителях: хлористом метилене, дифтордихлорметане, тетрафторметане, ацетоне, этилпропилкетоне и тетрагидрофуране.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Методика очистки изобутилена была описана ранее [4]. Хлористый метилен многократно встряхивали с 5%-ным раствором бикарбоната натрия, сушили над хлористым кальцием, перегоняли при атмосферном давлении на колонке и отбирали фракцию, кипящую при 39—40°. Тетрафторметан (т. кип. —127°) очищали переконденсацией в вакууме. Дифтордихлорметан перегоняли на колонке и отбирали фракцию, кипящую при —29°. Тетрагидрофуран (ТГФ) многократно обрабатывали металлическим натрием.

После перегонки все продукты сушили вымораживанием влаги при —78°, затем гидридом кальция при комнатной температуре*, после чего переконденсировали в вакууме и хранили при —78°. Хроматографическим анализом была показана высокая степень чистоты изобутилена и CF_2Cl_2 .

Кетоны перегоняли дважды над пятиокисью фосфора, отбирали фракцию ацетона, кипящую при 56,5°, этилпропилкетона — при 123—124°, дополнительно сушили над пятиокисью фосфора в вакууме и переконденсировали.

Методика. Исследование полимеризации в растворах в CH_2Cl_2 и CF_2Cl_2 проводили в дилатометрах, в других растворителях — в ампулах. Был применен специальный дилатометр, в котором скорость процесса регистрировалась по изменению электрического сопротивления [3]. Дилатометры имели ампулу емкостью 13,5—14,5 мл и капилляр диаметром 1,2 мм. Заполнение дилатометров производили в вакууме (10^{-4} — 10^{-5} мм), на установке, описанной ранее [3]. Изобутилен и CF_4 дозировали манометрически, остальные растворители — по объему из мерника с ценой деления 0,1 или 0,01 мл в зависимости от количества добавки. Дилатометры и ампулы прогревали в вакууме при ~300° в течение 15 мин. Непосредственно перед заполнением

* Было показано, что скорость полимеризации изобутилена резко возрастает после осушки его гидридом кальция. Добавка малых количеств воды ($2 \cdot 10^{-4}$ вес.%) к обработанному гидридом кальция изобутилену приводит к уменьшению скорости полимеризации примерно вдвое.

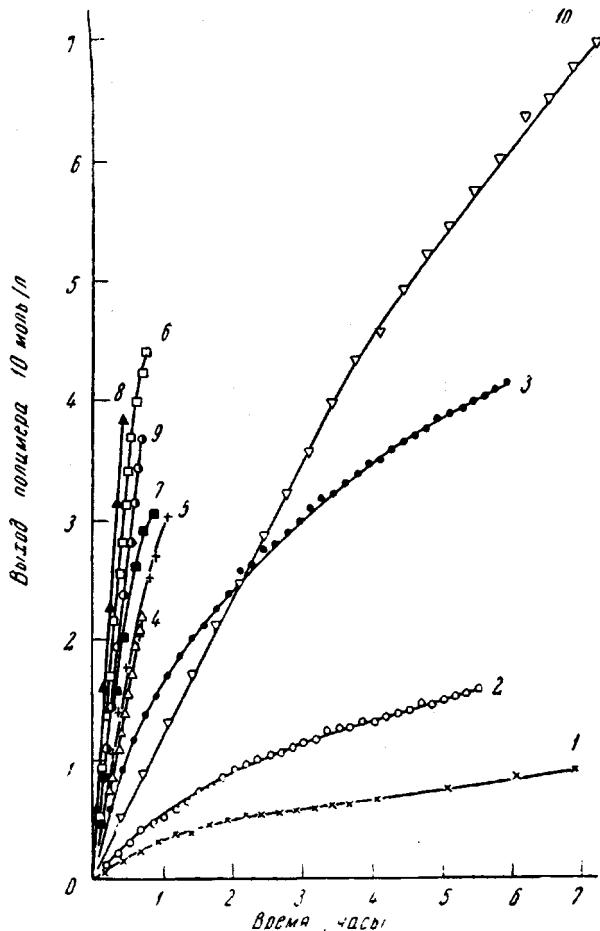


Рис. 1. Кинетика полимеризации изобутилена в растворе в CF_2Cl_2 (-78° , 70 рад/сек).

Концентрация мономера (моль/л): 1 — 0,5; 2 — 1,25; 3 — 2,5;
4 — 3,32; 5 — 3,7; 6 — 5,5; 7 — 7,0; 8 — 10,0; 9 — 12,0;
10 — в массе

реакционных сосудов установку многократно промывали газообразным изобутиленом и эвакуировали.

По окончании облучения реакционные сосуды вскрывали при температуре жидкого азота, в вакууме удаляли растворитель и непрореагировавший мономер. Полимеры доводили до постоянного веса в вакууме при комнатной температуре.

Молекулярные веса полизобутилена определяли вискозиметрически в растворе в четыреххлористом углероде при 30° и рассчитывали по формуле [6]: $[\eta] = 2,9 \cdot 10^{-4} M^{0,68}$.

Опыты проводили на источнике Co^{60} Физико-химического института им. Л. Я. Карпова мощностью 20 000 г-экв радия [5].

Результаты опытов

Полимеризация в растворе в CF_2Cl_2 была исследована при концентрациях мономера 0,5—12,0 моль/л, температуре -78° и мощности дозы 70 рад/сек. Из рис. 1 следует, что на начальной стадии реакции (4—6% превращения) наблюдается линейная зависимость между выходом полимера и временем облучения как при полимеризации в растворе, так и в массе. После некоторого стационарного периода скорость реакции постепенно уменьшается. Уменьшение скорости полимеризации изобути-

лена в массе с увеличением глубины превращения мономера отмечалось и ранее [7]. Была высказана идея о том, что наблюдающийся ингибирующий эффект в этом случае обусловлен дизобутиленом, образующимся в системе в ходе облучения. Действительно, было установлено [2], что дизобутилен ингибирует радиационную полимеризацию изобутилена. Образование ингибитора при радиационной полимеризации изобутилена было показано в работе [8].

В данной работе было обнаружено, что скорость полимеризации изобутилена уменьшается при добавлении в систему полизобутилена, пред-

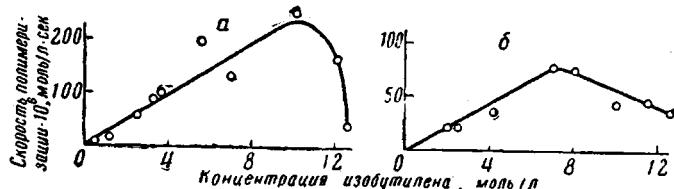


Рис. 2. Зависимость начальной скорости полимеризации изобутилена от концентрации в растворе:
а — дифтордихлорметан (-78° , 70 рад/сек), б — хлористом метилене (-78° , 70 рад/сек)

варительно подвергнутого облучению. Облучение полимера и внесение его в дилатометр производили в вакууме. Эти данные могут указывать на то, что ингибитор полимеризации — дизобутилен — образуется в результате радиолиза полимера. Такой вывод хорошо согласуется с кинетическими данными, которые показывают, что скорость полимеризации уменьшается только после того, как в системе накапливается некоторое количество полимера (4—6%).

Из рис. 2, а видно, что добавление к изобутилену уже малых количеств CF_2Cl_2 приводит к увеличению скорости процесса*. Максимальная скорость наблюдается при концентрации изобутилена ~ 10 моль/л. При дальнейшем добавлении растворителя скорость полимеризации уменьшается.

Таблица 1

Влияние концентрации изобутилена на молекулярный вес образующегося полимера при полимеризации в растворе дифтордихлорметана
(Мощность дозы 70 рад/сек, температура -78°)

Концентрация мономера, моль/л	Доза, Мрад	Степень превращения, %	[η]	Мол. вес, $M \cdot 10^{-3}$	$G_{\text{общ.}}$	$G_{\text{иниц.}}$
2,5	0,25	5,5	3,1	840	3760	0,46
3,7	0,27	8,5	5,0	1700	5370	0,33
7,0	0,27	6,0	5,95	2200	3800	0,18
10,0	0,14	5,2	8,75	3900	6200	0,17
12,0	0,2	4,1	7,0	2800	3500	0,13
В массе	0,25	1,7	3,75	1100	1160	0,11

Из данных табл. 1 следует, что в растворе в CF_2Cl_2 (при концентрациях мономера выше 2,5 моль/л) образуется полизобутилен более высокого молекулярного веса, чем при полимеризации в массе.

Полимеризация изобутилена в растворе в CH_2Cl_2 была изучена при концентрациях мономера 2,0—11,5 моль/л, при -78° и мощности дозы 70 рад/сек. Реакция в этом случае, так же как и в CF_2Cl_2 , на начальных стадиях полимеризации (4—6%) протекает с постоянной скоростью. Зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации

* Начальные скорости рассчитывали из прямолинейных участков кинетических кривых рис. 1.

изобутилена в растворе (рис. 2, б) характеризуется наличием максимума при концентрации изобутилена $\sim 7,0$ моль/л, причем добавление уже небольших количеств CH_2Cl_2 (8 объемн. %, что соответствует концентрации мономера 11,5 моль/л) приводит к увеличению скорости полимеризации изобутилена.

Данные о молекулярных весах полимеров, полученных в растворе в CH_2Cl_2 , приведены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние концентрации изобутилена на молекулярный вес образующегося полимера при полимеризации в растворе хлористого метиленя
(Мощность дозы 70 рад/сек, температура -78°)

Концентрация мономера, моль/л	Доза, Мрад	Степень превращения, %	[η]	Мол. вес, $M \cdot 10^{-3}$	$G_{общ.}$	$G_{иниц.}$
2,0	0,41	8,1	1,0	170	3400	2,1
8,0	0,40	5,6	2,98	790	2400	0,32
10,0	0,41	2,2	2,8	720	930	0,13

Полимеризация в растворе в CF_4 в отличие от полимеризации в CH_2Cl_2 и CF_2Cl_2 протекает с весьма низкой скоростью (табл. 3). Следует отметить, что растворимость изобутилена в CF_4 при -78° мала, и в исследованных условиях изобутилен не образует гомогенных растворов.

Таблица 3

Влияние тетрафторметана на полимеризацию изобутилена при -78°
(Мощность дозы 70 рад/сек, температура -78° , время полимеризации 1 час)

Растворитель	Концентрация изобутилена, моль/л	Выход полимера, %	Скорость полимеризации, моль/л · сек · 10^6
В массе	12,6	4,2	146,0
CF_4	10,0	0,61	17,0
CF_4	6,0	0,39	6,5
CF_2Cl_2	10,0	8,3	230
CF_2Cl_2	6,0	6,3	105

При исследовании полимеризации изобутилена в присутствии добавок этилпропилкетона (4,5 объемн. %), ТГФ (8 объемн. %), ацетона (1 объемн. %) было установлено практически полное ингибирование реакции полимеризации. Реакция также не имеет места при добавлении 1 объемн. % ацетона к раствору изобутилена (6,0 моль/л) в CH_2Cl_2 .

Обсуждение результатов

Из приведенных данных видно (рис. 2, а и б), что скорость полимеризации изобутилена при -78° под действием γ -лучей резко увеличивается при переходе от полимеризации в массе к полимеризации в растворе в CH_2Cl_2 и CF_2Cl_2 . Увеличение скорости в этих растворителях, по-видимому, обусловлено образованием хлористого водорода, являющегося, как известно, в определенных условиях среды донором протонов. Образование галоидоводородных кислот при облучении галоидных алкилов различной степени замещения или их смесей с углеводородами известно из ряда работ [9–12]. Образование HCl в условиях полимеризации изобутилена в CH_2Cl_2 и CF_2Cl_2 было также экспериментально показано в данной работе. Ускоряющее действие HCl было убедительно показано в работах [13, 14] при полимеризации стирола в присутствии SnCl_4 в раствори-

телях, обладающих высокими диэлектрическими свойствами, например, в хлористом этиле и дихлорэтане.

Хорошо известно, что в среде с высокой полярностью имеет место заметная диссоциация HCl на ионы. Образующиеся при этом H⁺-ионы, по-видимому, и являются основными частицами, ответственными за реакцию инициирования карбониевой полимеризации. В связи с этим несомненный интерес представляют данные [15], показывающие, что в присутствии добавок HCl наблюдается полимеризация стирола в растворе в CH₂Cl₂ при —78° без катализаторов.

Нами установлено, что при полимеризации изобутилена в растворе в CF₂Cl₂ образуется полимер более высокого молекулярного веса, чем при полимеризации в массе (табл. 1). Увеличение молекулярного веса полимера, естественно, может быть обусловлено уменьшением скорости обрыва растущей карбониевой цепи за счет стабилизации карбониевого иона молекулами растворителя.

Ранее [16, 17] была показана исключительная роль поверхности в развитии низкотемпературной радиационной полимеризации изобутилена и стирола. Была высказана идея [3, 16—19] о том, что в реакции карбониевой полимеризации принимает участие поверхность реакционного сосуда или специально введенной твердой добавки [4, 8], являющаяся в конечном итоге ловушкой свободных электронов. Однако при проведении полимеризации в растворе в указанных галоидированных углеводородах наряду с реакциями, протекающими на поверхности, по-видимому, существенную роль приобретают реакции в объеме, особенно акты инициирования. Различные кинетические эффекты, обнаруженные при полимеризации в растворе в CF₄ и CH₂Cl₂ или CF₂Cl₂ (рис. 2, а и б, табл. 3), обусловлены наличием в CH₂Cl₂ и CF₂Cl₂ реакций, протекающих в объеме и связанных с инициирующим действием H⁺-ионов, возникающих в системе за счет образования HCl в этих случаях. Выше (табл. 1 и 2) было показано, что выход инициирующих ионов при полимеризации в CH₂Cl₂ и CF₂Cl₂ в несколько раз выше, чем в массе. Степень же диссоциации фтористого водорода, как известно, очень мала и примерно на порядок меньше соответствующей величины для других галоидоводородов. Таким образом, при переходе от CH₂Cl₂ или CF₂Cl₂ к CF₄ выход H⁺-ионов в объеме резко падает и, несмотря на захват молекулами CF₄ свободных электронов, в системе нет необходимых условий для инициирования реакции полимеризации в объеме. Однако это обстоятельство не должно было бы привести к уменьшению скорости полимеризации изобутилена в растворе в CF₄ по сравнению со скоростью в массе. Ингибирующий эффект в присутствии CF₄ может, по нашему мнению, возникнуть в системе вследствие захвата части поверхности реакционного сосуда молекулами HF и, возможно, CF₄, сорбированными на ней. Сорбция HF поверхностью реакционного сосуда в условиях облучения смесей, содержащих CF₄, была показана в работе [12]. Таким образом, при проведении полимеризации изобутилена в растворе в CF₄ уменьшается роль реакций, протекающих в объеме, и подавляются реакции с участием поверхности. Об участии поверхности при полимеризации изобутилена в растворе говорят также данные о том, что скорость полимеризации изобутилена в растворе в CF₂Cl₂ при —78° больше в присутствии окиси цинка, чем без нее (табл. 4). Однако кинетический эффект в присутствии окиси цинка значительно больше при полимеризации в массе, чем в растворе. Более низкая скорость реакции в присутствии окиси цинка при переходе от полимеризации в массе к полимеризации в растворе, по-видимому, связана с уменьшением доли поверхностных реакций вследствие адсорбции на поверхности окиси цинка молекул растворителя.

При исследовании радиационной полимеризации в растворах и особенно полимеризации изобутилена в галоидных алкилах должны быть учтены некоторые специфические особенности, возникающие в системе в условиях

облучения и не имеющие места при обычной катионной полимеризации. Особое значение в этом случае приобретают реакции радиолиза, продукты которых могут играть существенную роль в протекании полимеризационного процесса. Вероятность диссоциации CH_2Cl_2 с разрывом связи C—Hal очень велика и во много раз превышает вероятность разрыва связи C—H [20]. Поэтому в условиях радиолиза CH_2Cl_2 в системе должен возникнуть избыток ионов Cl^- , приводящих к обрыву карбониевой цепи аналогично действию O_2 [17]. Вследствие большой радиационной устойчивости фторсодержащих соединений по сравнению с хлорсодержащими [23], вероятность образования избытка ионов Cl^- в случае CF_2Cl_2 мала. Этими

Таблица 4
Влияние окиси цинка на полимеризацию изобутилена в массе
и в растворе дифтордихлорметана
(температура -78° , мощность дозы 70 рад/сек)

Растворитель	Концентрация изобутилена, моль/л	Добавка	Весовая доля добавки	Скорость полимеризации, моль/л · сек $\cdot 10^4$
CF_2Cl_2	6,0	—	—	1,05
CF_2Cl_2	6,0	ZnO	0,40	10,4
В массе	12,6	—	—	1,46
То же	12,6	ZnO	0,40	75,0

обстоятельствами, по-видимому, можно объяснить более низкие скорости полимеризации и молекулярные веса образующегося полизобутилена в растворе в CH_2Cl_2 по сравнению с раствором в CF_2Cl_2 .

В работе [22] было показано, что радиационная сополимеризация акрилонитрила и стирола протекает при -78° в растворе в CH_2Cl_2 по катионному механизму. Однако при замене CH_2Cl_2 бромистым этилом основное значение приобретают радикальные реакции, значительно осложненные реакциями анионной природы. Можно думать, что в развитии анионных реакций в этом случае играет роль Br^- , образующийся в системе в результате радиолиза бромистого этила. Вероятность отрыва галоида максимальна в случае бромзамещенных углеводородов [9, 10].

По-видимому, радиационно-химические реакции, протекающие в системе при проведении полимеризации в растворе указанных веществ, весьма существенны и сказываются на реакции полимеризации более сильно, чем диэлектрические свойства применяемых растворителей. Действительно, несмотря на то, что полярные свойства CH_2Cl_2 более высокие, чем CF_2Cl_2 [23], скорость полимеризации изобутилена во втором случае выше. Вместе с тем полярность среды весьма существенна при полимеризации в присутствии галоидозамещенных углеводородов, склонных к образованию в условиях облучения HCl , являющегося донором протонов. Варианты радиационно-химических реакций между галоидными алкилами и углеводородами зависят не только от природы применяемых веществ, но и от их соотношения [12]. Наличие в продуктах радиолиза тех или иных веществ может играть существенную роль в изменении скорости полимеризации изобутилена в зависимости от его концентрации в растворе (рис. 2, а и б).

Ингибирование полимеризации изобутилена добавками веществ, молекулы которых содержат неподеленную пару электронов (ТГФ, ацетон, этилпропилкетон), обусловлено, по-видимому, обрывом растущих карбониевых цепей за счет отдачи электрона карбониевому иону.

Выходы

1. Показано, что скорость полимеризации изобутилена при -78° под действием γ -лучей в растворе в CH_2Cl_2 и в CF_2Cl_2 выше, чем при полимеризации в массе. В растворе в CF_2Cl_2 образуются полимеры более высокого молекулярного веса.

2. Увеличение скорости процесса в растворах CH_2Cl_2 и в CF_2Cl_2 обусловлено образованием HCl в результате радиолиза реакционной смеси.

3. Высказано предположение о том, что при полимеризации изобутилена в растворах в галоидных алкилах значительную роль приобретают реакции, протекающие в объеме, в частности реакция инициирования за счет H^+ -ионов.

4. Ингибирующее действие CF_4 на полимеризацию изобутилена объяснено резким подавлением реакций полимеризации в объеме и на поверхности.

5. Полученные данные подтверждают высказанные ранее представления о протонном механизме инициирования полимеризации изобутилена под действием ядерных излучений.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
19 X 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. 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; *J. Polymer Sci.*, **53**, 39, 1961.
2. W. H. I. Davison, S. H. Pinner, R. Worrall, *Chem. Ind.* **38**, 1274, 1957.
3. А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., **3**, 716, 1961.
4. А. И. Попова, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, *Докл. АН СССР*, **157**, 1192, 1964.
5. А. Х. Брегер, В. А. Белынский, В. Л. Карпов, С. Д. Прокудин, В. В. Осипов, Тр. Всес. науч.-техн. конф. по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке, М., 1957, Изд. АН СССР, 1958.
6. M. Fox, P. F. Flory, *J. Phys. Chem.*, **53**, 197, 1949.
7. E. Collinson, F. S. Dainton, H. A. Cillis, *J. Phys. Chem.*, **63**, 909, 1959.
8. W. H. I. Davison, S. H. Pinner, R. Worrall, *Proc. Roy. Soc.*, **A252**, 187, 1959.
9. R. H. Schuler, H. Hamil, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 6171, 1952.
10. R. C. Petrey, R. H. Schuler, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 3796, 1953.
11. Y. Tsuda, Статья, представленная на 9-м собрании Химического Общества Японии, Токио, октябрь 1959 г.
12. R. A. Feng, *Proc. U. N. Intern. Conf. Peaceful uses Atom. Energy*, Geneva, 1958.
13. А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, **23**, 516, 1949.
14. А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, **25**, 1328, 1951.
15. Y. Tsuda, *Makromolek. Chem.*, **36**, 102, 1960.
16. М. К. Яковлева, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., **3**, 828, 1961.
17. F. S. Dainton, *J. Polymer Sci.*, **34**, 241, 1959.
18. А. Д. Абкин, А. П. Шейнкер, М. К. Яковлева, Высокомолек. соед., **3**, 1135, 1961.
19. R. Worrall, A. Charlesby, *Internat. J. Rad. and Isot.*, **6**, 84, 1958.
20. F. Mohler, V. Dibeler, R. Rebse, *J. Res. Nat. Bur. Standards*, **49**, 343, 1952.
21. Н. Н. Тунецкий, С. Е. Куприянов, Тр. 1 Всес. совещ. по радиационной химии, Изд. АН СССР, 1958, стр. 7.
22. Y. Tsuda, *J. Polymer. Sci.*, **54**, 193, 1961.
23. E. Bogg, E. Whiteford, C. M. Thompson, *J. Phys. Chem.*, **63**, 713, 1959.

THE RADIATION POLYMERIZATION OF ISOBUTYLENE IN VARIOUS SOLVENTS

A. I. Popova, A. P. Sheinker, A. D. Abkin

Summary

The rate of γ -ray induced polymerization of isobutylene at -78° in methylene chloride solution and in difluorodichloromethane is higher than on bulk polymerization and polymers of higher molecular weight are formed in difluorodichloromethane. The reaction is retarded in CF_4 and is completely inhibited by acetone, tetrahydrofuran and ethyl propyl ketone.
