

УДК 66095.26:678.742

О МЕХАНИЗМЕ КАРБОНИЕВОЙ РАДИАЦИОННОЙ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОБУТИЛЕНА

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

Ранее [1–8] было установлено, что полимеризация изобутилена при  $-78^{\circ}$  под влиянием ионизирующих излучений протекает по карбониевому механизму, и обнаружено сенсибилизирующее действие различных твердых добавок на эту реакцию [2, 3, 9–11]. В сообщениях [12, 13] были изложены и обсуждены результаты экспериментального исследования сополимеризации изобутилена и стирола в массе в присутствии окиси цинка и порошкообразного стекла при  $0^{\circ}$ , а также раздельной полимеризации изобутилена в различных растворителях при  $-78^{\circ}$  под действием  $\gamma$ -лучей. При этом было показано [12], что в присутствии окиси цинка карбониевый механизм полимеризации изобутилена осуществляется не только при  $-78^{\circ}$ , но и при  $0^{\circ}$ . Карбониевая радиационная полимеризация при  $0^{\circ}$  в присутствии окиси магния была установлена для акрилонитрила в работе [14].

Скорость полимеризации изобутилена под действием  $\gamma$ -лучей при  $-78^{\circ}$  и молекулярный вес образующихся полимеров резко увеличиваются по сравнению с полимеризацией в массе при проведении реакции в растворе в хлористом метилене и дифтордихлорметане [13].

В данном сообщении обсуждается вероятный механизм карбониевой радиационной полимеризации изобутилена.

**Полимеризация в массе.** Реализация ионного механизма радиационной полимеризации в присутствии твердых добавок при  $0^{\circ}$  [12, 14] свидетельствует о значительной роли поверхности в развитии ионных реакций полимеризации. Нет сомнения в том, что при этом существенное значение имеет не только поверхность, но и полупроводниковые свойства вводимой добавки. Так, катионная сополимеризация изобутилена и стирола при  $0^{\circ}$  наблюдается лишь при проведении реакции в присутствии окиси цинка — полупроводника *n*-типа и не имеет места при добавлении стеклянного порошка [12]. Напротив, анионный процесс при полимеризации акрилонитрила реализуется лишь в присутствии полупроводников *p*-типа [15] и не наблюдается на полупроводниках *n*-типа [14]. Рассмотрение результатов исследования изменения электропроводности окиси цинка под влиянием  $\gamma$ -лучей при адсорбции на ее поверхности изобутилена [16–18] и сопоставление этих результатов с данными, полученными при полимеризации изобутилена на окиси цинка [12], позволяет считать, что развитие ионной полимеризации изобутилена и стирола связано с взаимодействием молекул с протоном, образующимся в хемосорбированном на поверхности добавки слое за счет отдачи атомарным водородом электрона окиси цинка. Атомы водорода возникают вследствие радиолиза молекул углеводорода как на поверхности окиси цинка (главным образом), так и в объеме [18].

Ранее [11] было установлено, что при радиационной полимеризации изобутилена в присутствии окиси цинка скорость реакции  $w = kI^{1/2}$ , что указывает на существование в стационарных условиях такого соотношения  $w_{\text{пп}} = k_0 \rho^2$  ( $k_0$  — константа скорости обрыва цепи;  $\rho$  — концентрация карбониевых ионов), характерного обычно для бимолекулярного обрыва. Такая зависимость в данном случае может быть связана с тем, что концентрации положительных  $[n^+]$  и отрицательных  $[n^-]$  ионов равны.

Расчет скоростей сополимеризации изобутилена и стирола в зависимости от состава исходной смеси, выполненный по уравнению кинетики сополиме-

ризации, выведенному одним из нас ранее [19] для случая бимолекулярного обрыва цепи

$$w = \frac{(\lambda[A]^2 + [B]^2)^{1/2} w_a w_b (r_1[A]^2 + 2[A][B] + r_2[B]^2)}{C_0^2 (\lambda w_b^2 r_1^2 [A]^2 + 2\theta^{1/2} r_1 r_2 [A][B] w_a w_b + w_a^2 r_2^2 [B]^2)^{1/2}} \quad (1)$$

удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными (рисунок). В уравнении (1) приняты следующие обозначения:  $w$  — общая скорость сополимеризации;  $[A]$  и  $[B]$  — концентрация мономеров А и В соответственно,  $C_0$  — суммарная концентрация мономеров А и В;  $w_a$  и  $w_b$  — скорости раздельной полимеризации мономера А и мономера В;  $r_1$  и  $r_2$  — константы сополимеризации;  $\lambda = \frac{v_a}{v_b}$  — коэффициент совместного инициирования, характеризующий отношение скоростей инициирования за счет мономеров А и В при их раздельной полимеризации;  $\theta$  — константа скорости совместного обрыва, характеризующая относительное значение удельной скорости перекрестного обрыва

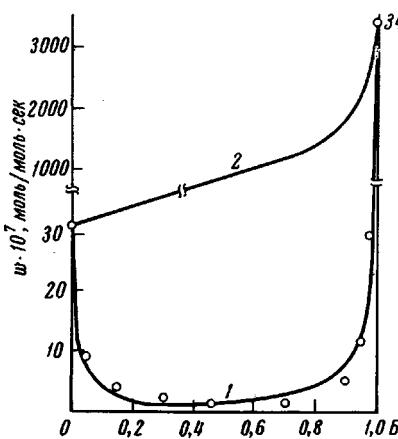


Рис. 1. Зависимость скорости сополимеризации ( $w$ ) изобутилена (А) и стирола (В) в массе в присутствии окиси цинка (40 вес. %) от начального состава мономерной смеси (0°, 70 рад/сек)

○ — экспериментальные данные; 1 — расчет по уравнению (1):  $\lambda = 1$ ;  $\theta'_{ср} = 3000$  при  $[A] < 0,2$ ;  $\theta'_{ср} = 113\,000$  при  $[A] \geq 0,2$ ; 2 — расчет по уравнению (2). Б — Мольная доля изобутилена в исходной смеси мономеров

две неизвестные величины  $\lambda$  и  $\theta$ . Для определить скорости раздельной полимеризации при различных соотношениях мономеров в смеси. Значения  $r_1$  и  $r_2$  находятся из данных о составе сополимеров.

Исключительно высокие значения параметра  $\theta$  (см. рисунок) указывают на то, что при сополимеризации изобутилена и стирола большую роль играют реакции перекрестного обрыва цепи, т. е. реакции взаимодействия растущего иона с противоионом, возникающим из молекулы мономера иной природы.

Резкое подавление реакции полимеризации при добавлении к изобутилену стирола (см. рисунок, кривая 1), по-видимому, в значительной степени обусловлено увеличением скорости перекрестного обрыва цепи в результате взаимодействия карбониевого иона изобутилена с отрицательными ионами стирола, образующимися в системе в результате захвата электрона стирольными радикалами. Следует иметь в виду, что потенциал ионизации стирольного радикала ниже потенциала ионизации изобутиленового радикала [20]. Если принять, что скорости обрыва растущей цепи не зависят от природы противоиона, возникающим из молекулы мономера иной природы.

$$w = \frac{(\lambda[A]^2 + [B]^2)^{1/2} w_a w_b (r_1[A]^2 + 2[A][B] + r_2[B]^2)}{C_0^2 (w_a r_2 [B] + \lambda^{1/2} w_b r_1 [A])}, \quad (2)$$

выведенному при предположении двух скоростей обрыва цепи [19]. Как видно, уравнение (2) не содержит в знаменателе параметра, характеризующего скорость перекрестного обрыва. При расчете по уравнению, выведенному для мономолекулярного обрыва цепи, получаются отрицательные результаты [24].

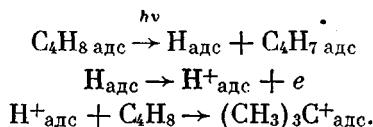
Уравнение (1) более удовлетворительно описывает экспериментальные данные при предположении, что скорость инициирования  $w_i^c$  пропорциональна концентрации мономера в квадрате, т. е.

$$w_i^c = k_i[A]^2 + k_i'[B]^2$$

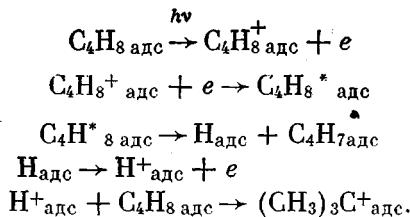
(где  $k_i$  и  $k_i'$  — константы скорости образования начальных активных центров полимеризации за счет мономеров А и В соответственно), чем при учете зависимости скорости инициирования от концентрации мономера в первой степени, т. е.

$$w_i^c = k_i[A] + k_i'[B].$$

Квадратичный механизм инициирования обусловлен участием двух молекул мономера в образовании на поверхности окиси цинка активного центра полимеризации в соответствии со схемой



Не исключены и другие схемы реакций, приводящие к образованию карбониевого иона, например:



Об определяющей роли окиси цинка в образовании активных центров полимеризации говорят полученные нами данные о полимеризации изобутилена при 0° с добавкой окиси цинка в отсутствие радиации. Было установлено, что в этом случае наблюдаются достаточно высокие скорости реакции и молекулярный вес образующегося полимера ( $\sim 20\ 000$ ). Однако важно отметить, что проведение полимеризации в присутствии окиси цинка под действием радиации существенно увеличивает не только скорость, но и молекулярный вес полимера. Если учесть, что в отсутствие радиации при  $-78^\circ$  полимеризация изобутилена на окиси цинка не имеет места, есть основание думать, что инициирование ионной полимеризации изобутилена без облучения обусловлено тепловой активацией окиси цинка. В результате этого, по-видимому, на поверхности твердой добавки возникают центры, способствующие диссоциации молекул изобутилена и захвату электрона из образующихся атомов водорода. Механизм образования карбониевого иона на поверхности окиси цинка в отсутствие облучения, возможно, связан с другими реакциями.

**Полимеризация в растворе.** При исследовании полимеризации изобутилена при  $-78^\circ$  под действием  $\gamma$ -лучей в растворителях различной природы было обнаружено резкое увеличение скорости реакции в хлористом этиле [7], в хлористом метилене и в дифтордихлорметане [13] по сравнению с полимеризацией в масле. Рассмотрение всех имеющихся в нашем распоряжении результатов [7, 13] приводит к выводу о том, что одной из причин увеличения скорости полимеризации изобутилена в указанных растворителях, является образование протона из хлористого водорода, возникающего в результате радиолиза галоидных алкилов. Образующиеся при диссоциа-

ции хлористого водорода  $H^+$ -ионы могут принимать участие в инициировании карбониевой полимеризации и, таким образом, вносят определенный вклад в увеличение скорости полимеризации. Однако мы считаем, что определяющим фактором в увеличении скорости радиационной карбониевой полимеризации при проведении реакции в растворе является сольватация молекулами растворителя растущих карбониевых ионов, а также  $H^+$ -ионов, инициирующих полимеризацию, что приводит к увеличению продолжительности их жизни. На вероятность стабилизации карбониевых ионов при их сольватации галоидоалкильными растворителями в условиях катализической полимеризации указывается в работе [22]. При этом следует иметь в виду, что скорость полимеризации будет определяться прочностью образовавшихся сольватов, которая, в свою очередь, зависит от химической природы растворителя и мономера. Так как энергия сольватации протона очень велика, то в сильно сольватирующем растворителе, например в воде, возможно образование не только очень прочного сольвата, но даже комплекса  $(H_3O)^+$  с молекулами воды, вследствие чего участие протонов в инициировании реакции полимеризации будет подавлено. Этим и объясняется резкое ингибирование следами воды карбониевой радиационной полимеризации различных мономеров [21, 23]. Наоборот, в слабо сольватированной системе прочность сольватов настолько мала, что они легко разрушаются, и молекулы растворителя не могут защитить растущий карбониевый ион (или протон) от его гибели. При благоприятной сольватации обрыв растущей цепи будет иметь место лишь в том случае, когда при определенной ситуации в результате внедрения молекулы мономера сольват разрушится. Гибель несольватированного иона происходит, по-видимому, в результате выброса протона из растущего карбониевого иона и образования двойной связи на конце полимерной цепи.

Об исключительной роли сольватации при проведении реакции в растворе говорят данные об увеличении молекулярного веса полимера при переходе от полимеризации изобутилена в массе к полимеризации в растворе [7, 13].

Кинетический анализ данных сополимеризации изобутилена и стирола в хлористом этиле [7] при  $-78^\circ$  приводит к выводу о зависимости скорости обрыва цепи от природы противоиона, вблизи которого происходит выброс протона из растущего карбониевого иона. Кинетические кривые, описывающие зависимость скорости сополимеризации от состава исходной смеси, рассчитанные по уравнению, выведенному одним из нас ранее для мономолекулярного обрыва растущей цепи \* при предположении о четырех различных скоростях обрыва цепи, удовлетворительно совпадают с экспериментальными данными. Расчет кривой по уравнению, не учитывающему природу противоиона, участвующего в обрыве, приводит к расхождению между теорией и экспериментом [7].

Найденные нами экспериментальные зависимости скорости полимеризации изобутилена от концентрации растворителя (хлористый метилен, дифтордихлорметан) [13], характеризующиеся наличием максимума при определенной концентрации мономера в растворе, могут быть объяснены при учете эффекта сольватации.

Как было показано выше, в осуществлении реакции радиационной карбониевой полимеризации изобутилена в массе определяющее значение имеет поверхность введенной твердой добавки или реакционного сосуда [24]. Однако при проведении реакции в растворе наряду с реакциями, протекающими на поверхности, существенную роль приобретают реакции в объеме: акты инициирования, обусловленные образованием  $H^+$ -ионов, и особенно акты роста цепи, связанные с сольватацией растущих карбониевых ионов молекулами растворителя.

\* Скорость полимеризации изобутилена и стирола в хлористом этиле пропорциональна интенсивности облучения в первой степени, что указывает на мономолекулярный обрыв растущих цепей.

## Выводы

1. На основании установленных ранее экспериментальных фактов рассмотрен механизм карбониевой радиационной полимеризации изобутилена в массе и в растворе.

2. Увеличение скорости радиационной полимеризации изобутилена в галоидированных растворителях при низких температурах обусловлено сольватацией растущего карбониевого иона молекулами растворителя. Определенный вклад в реакции инициирования вносят ионы водорода, возникающие в системе из галоидоводородов, образующихся при радиолизе реакционной смеси.

3. При полимеризации изобутилена в массе развитие цепей ионной природы в присутствии твердых добавок обусловлено фиксацией противоиона на поверхности твердой добавки.

4. Скорость обрыва растущих цепей как при сополимеризации в массе, так и в растворе зависит от природы противоиона. В этом случае показано удовлетворительное совпадение между теорией и экспериментом.

Физико-химический институт  
им. Л. А. Карпова

Поступила в редакцию  
15 V 1967

## ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. J. Davison, S. H. Pinner, R. Worrall, Chem. and Ind., 1957, 1274.
2. R. Worrall, A. Charlesby, J. Appl. Rad. and Isot., 4, 84, 1958.
3. R. Worrall, S. H. Pinner, J. Polymer Sci., 34, 229, 1959.
4. W. H. J. Davison, S. H. Pinner, R. Worrall, Proc. Roy. Soc., A252, 187, 1959.
5. А. П. Шейнкер, М. К. Яковлева, Э. В. Кристальный, А. Д. Абкин, Докл. АН СССР, 124, 632, 1959.
6. А. Д. Абкин, А. П. Шейнкер, М. К. Яковлева, Л. П. Межирова, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, 1960, секция 2, стр. 410; J. Polymer Sci., 53, 39, 1961.
7. А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., 3, 716, 1961.
8. А. Д. Абкин, А. П. Шейнкер, М. К. Яковлева, Высокомолек. соед., 3, 1135, 1961.
9. F. L. Dalton, G. Glawitsch, K. Roberts, Polymer, 2, 419, 1961.
10. A. Charlesby, S. H. Pinner, R. Worrall, Proc. Roy. Soc., A259, 386, 1960.
11. C. David, F. Provoost, G. Verduyn, J. Polymer Sci., C4, 1135, 1963.
12. А. И. Попова, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, Докл. АН СССР, 157, 1192, 1964.
13. А. И. Попова, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., 8, 1597, 1965.
14. Л. П. Межирова, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, Докл. АН СССР, 158, 1159, 1964.
15. Л. П. Межирова, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, Докл. АН СССР, 153, 1378, 1963.
16. Т. J. Wagstaff, K. Klieg, Disc. Faraday Soc., 1961, 219.
17. И. А. Мясников, Е. В. Большун, Э. Е. Гутман, Кинетика и катализ, 4, 867, 1963.
18. И. А. Мясников, Докл. АН СССР, 155, 1407, 1964.
19. А. Д. Абкин, Диссертация, 1951.
20. В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич, Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону. Изд-во АН СССР, 1962.
21. А. И. Попова, Диссертация, 1966.
22. А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 8, 955, 1966.
23. Э. В. Кристальный, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 7, 1373, 1965.
24. E. Collinson, F. S. Dainton, N. A. Gillis. J. Phys. Chem., 63, 909, 1959.

## ABOUT MECHANISM OF CARBONIUM RADIATION POLYMERIZATION OF ISOBUTENE

A. I. Popova, A. P. Sheinker, A. D. A'kin

Summary

Mechanism of carbonium radiation polymerization of isobutene has been considered on the basis of earlier obtained experimental data. According to the mechanism development of ionic chains in presence of solid additives is related to counter-ion fixing on the solid surface. At solution polymerization the decisive role belongs to solvation of carbonium ion by solvent molecules and reactions in volume may occur. Termination rate in copolymerization of isobutene with styrene depends on counter-ion nature. In this case theory satisfactory coincides with experiment.