

УДК 541 (64+15) : 547.315.2

РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА

Радзинский С. А., Шейнкер А. П., Абкин А. Д.

Исследована радиационная полимеризация бутадиена в массе, в хлористом этиле и в жидком аммиаке в интервале температур 80 – –129°. Показано, что в зависимости от температуры реакции и природы растворителя полимеризация может осуществляться как по радикальному, так и по катионному механизму. Относительное содержание 1,4-*цис*-звеньев в полимерах, полученных радиационным инициированием при температурах выше 0°, меньше, чем при вещественном инициировании. Это обусловлено *цис-транс*-изомеризацией двойных связей под действием γ -излучения. Введение окиси магния и окиси никеля приводит к увеличению выхода полимера и возрастанию скорости *цис-транс*-изомеризации.

Известно, что скорость жидкофазной полимеризации бутадиена в массе под действием ионизирующих излучений возрастает при понижении температуры реакции от 0 до –78° [1–3]. Увеличение скорости сопровождается ростом молекулярной массы полимера, однако структура полибутадиена при этом остается неизменной.

Данная работа посвящена выяснению влияния различных растворителей и некоторых твердых веществ на выход и структуру полибутадиена, образующегося под действием γ -излучения.

Бутадиен-ректификат, содержащий 99,4% основного вещества, переконденсировали в вакууме из ампулы, охлажденной до –78°, в ампулу, погруженную в жидкий азот. Затем бутадиен выдерживали над этиллитием и после начала полимеризации переконденсировали в ампулу-приемник, снабженную мембранный. Хлористый этил сушили вымораживанием влаги при –78°, затем выдерживали последовательно над гидридом кальция в течение 1,5 суток и над молекулярным ситом 5 Å, предварительно прогретым в вакууме при 200°. Аммиак сушили длительным выдерживанием над амидом натрия при комнатной температуре. Окись магния (ч.д.а.) прокаливали при 300 или 900° в вакууме в течение 4 час. Окись никеля (ч.д.а.) прокаливали в вакууме в течение 4 час. при 300°.

Все операции по осушке бутадиена и растворителей проводили в цельнопаянной стеклянной аппаратуре в вакууме (10^{-4} тор).

Полимеризацию проводили в стеклянных ампулах или дилатометрах диаметром 8–10 мм под действием γ -лучей на источнике Co^{60} мощностью 60 000 и 200 000 э-эв² Ра при 80 – –129°. Дозировку компонентов в реакционные ампулы производили в вакууме (10^{-4} тор) на установке, которую предварительно тренировали в вакууме при 300°.

Выход полимера определяли гравиметрически после удаления в вакууме из реакционной смеси непрореагированного мономера и растворителя и доведения полимера до постоянного веса. Можно было предполагать, что при выделении полимера с помощью отгонки мономера в вакууме вместе с мономером частично удаляются и некоторые продукты полимеризации. Для проверки этого предположения мономер после прекращения облучения переконденсировали в вакууме из реакционной ампулы, охлажденной до –78°, в ампулу, погруженную в жидкий азот. Затем температуру в реакционной ампуле повышали до комнатной, и полимер в вакууме доводили до постоянного веса. Отгоняемые от полимера при комнатной температуре продукты собирали в другую ампулу, также охлаждаемую жидким азотом. Обе отгонянные фракции взвешивали и анализировали на газовом хроматографе «Hitachi» с пламенно-ионизационным детектором (колонку заполняли «Реоплекс-400», нанесенным в количестве 10% на ипертный носитель «Хромосорб W»; длина колонки 1 м, температура 80°). Установлено, что в отгоняемом при –78° мономере отсутствует

вуют углеводороды с числом углеродных атомов больше четырех. Продукты, полученные отгонкой при комнатной температуре (количество этих продуктов, например в опыте 4, табл. 1, составляет не более 10% от выхода полибутадиена), в основном состоят из димера (45–50%) и бутадиена (~40%). Кроме того, имеется 10–15% различных продуктов радиолиза с числом углеродных атомов 4–8. Количество тримеров составляет ~1%. Более высокомолекулярные фракции не были обнаружены. Отсюда следует, что основным продуктом реакции, теряемым при данном способе выделения полимера, является димер (~5% от выхода полимера). Поскольку образование димера и полимера — процессы независимые, идут одновременно по двум различным направлениям и каждый со своей скоростью [4], то образующийся димер не может оказывать влияния на точность определения выхода полимера.

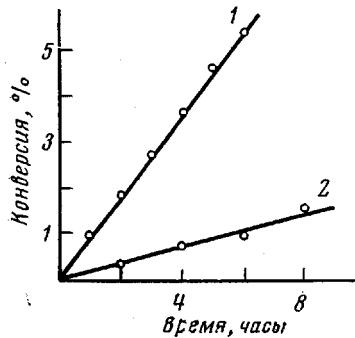


Рис. 1

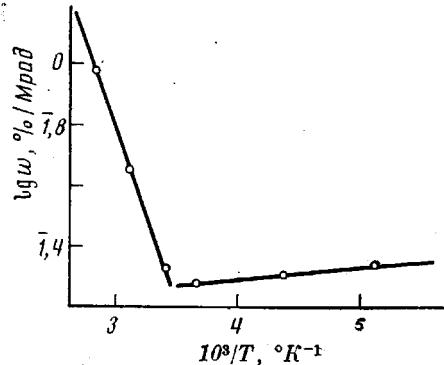


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика полимеризации бутадиена под действием γ -излучения при мощности дозы ~1000 (1) и 230 рад/сек (2); 1 – 50, 2 – -78°

Рис. 2. Зависимость логарифма скорости радиационной полимеризации бутадиена в массе от обратной температуры (мощность дозы 160 рад/сек)

Таким образом, при указанном способе выделения полибутадиена обеспечивается высокая точность определения его выхода.

Строение полимеров определяли методом ИК-спектроскопии на приборе UR-10 согласно [5]; общую ненасыщенность полибутадиенов — путем гитрования полимеров в четыреххлористом углероде раствором иодистого брома согласно [6].

Молекулярные массы полимеров определяли методом измерения тепловых эффектов конденсации на эбулиометре «Hitachi — Perkin — Elmer-115» *.

Полимеризация в массе. Из рис. 1, на котором представлена кинетика радиационной полимеризации бутадиена в массе при -78° и 50° , видно, что в исследованном интервале поглощенных доз как при 50° , так и при -78° наблюдается линейный характер накопления полибутадиена с увеличением дозы облучения.

Изменение выхода полимера и его структуры при понижении температуры от 80 до -78° приведено в табл. 1 (опыты 1–6).

Из табл. 1 видно, что выход полимера резко падает с понижением температуры реакции от 80 до 0° , а затем при дальнейшем понижении температуры постепенно нарастает. На рис. 2 представлена диаграмма Аррениуса для радиационной полимеризации бутадиена в массе. Аномальный вид диаграммы может указывать на то, что с изменением температуры меняется и механизм полимеризации. Эффективная энергия активации процесса в интервале температур 80 – 20° составляет 6 ккал/моль, а при 0 – -78° равна ~ $-0,2$ ккал/моль. По-видимому, при 80 – 20° реакция осуществляется главным образом по радикальному механизму, а в области низких температур (0° и ниже) наблюдается преимущественно ионный механизм полимеризации. С ионным механизмом полимеризации при низких температурах согласуются также данные по возрастанию молекулярной массы полимеров при понижении температуры от 0 до -78° .

* Авторы выражают благодарность А. Л. Изюмникову и А. Г. Давтяну за измерение молекулярных масс полимеров.

Таблица 4

**Полимеризация бутадиена в массе под действием γ -излучения
(Мощность дозы 160 рад/сек)**

Опыт, №	T, °C	Добавка	Выход полимера, %/Mрад	Структура полимера, %		
				1,4-транс-	1,2-	1,4-цис-
1	80	—	0,92	65	18	17
2	50	—	0,45	73	19	8
3	20	—	0,22	78	22	0
4	0	—	0,19	80	20	0
5	-45	—	0,21	74	26	0
6	-78*	—	0,22	73	27	0
7	50	NiO	0,60	70	30	0
8	-78	NiO	0,60	73	27	0
9	50	MgO	0,96	79	21	0
10	-78	MgO	0,49	74	26	0
11	-78*	MgO	0,36	74	26	0

* Мощность дозы 230 рад/сек.

Примечание. Опыт 2 — $M_n=1400$ **; опыт 4 — ненасыщенность 81%, $M_n=960$; опыт 6 — ненасыщенность 74%, $M_n=1370$; опыт 10 — прогрев MgO при 300°; опыт 11 — при 900°; M_n определена для полимера, полученного при ~ 1000 рад/сек.

Микроструктура полибутадиена, полученного при $0 - - 78^\circ$, и его пониженная ненасыщенность (74—81% от теории) указывают на катионный механизм реакции в этих условиях.

В связи с данными работы [7], значительный интерес представляло выяснение действия малых количеств воды на радиационную полимеризацию бутадиена. Нами было установлено, что добавление 0,5 вес. % воды к бутадиену при -78 и 50° практически не приводит к изменению выхода полимера, тогда как при 0° введение воды понижает выход в $\sim 1,5$ раза. Отсутствие влияния воды при -78 и 50° связано, по-видимому, с вымораживанием влаги в первом случае и осуществлением реакции по радикальному механизму во втором. Понижение выхода при 0° обусловлено, очевидно, ингибированием катионного процесса. Таким образом, характер воздействия малых добавок воды на радиационную полимеризацию бутадиена подтверждает наше предположение о существенном изменении с температурой относительного вклада радикального и ионного процессов в выход полимера.

При радикальной полимеризации бутадиена под действием вещественных инициаторов при 50° образующийся полимер содержит $\sim 20\%$ 1,4-цис-звеньев [8]. По мере понижения температуры полимеризации количество цис-структур уменьшается и уже при -35° полибутадиен состоит лишь из 1,4-транс-(83%) и 1,2-звеньев (17%) [9].

В случае радиационного инициирования (табл. 1) при 80° образующийся полимер содержит 17,5% 1,4-цис-звеньев, а при 50° количество цис-структур понижается до 8%. Можно было предполагать, что понижение содержания 1,4-цис-звеньев в этом случае связано с цис-транс-изомеризацией двойных связей в полимере под действием излучения. В работе [10], например, было показано, что под действием γ -лучей цис-полибутадиен в определенных условиях превращается в полимер с преимущественным содержанием 1,4-транс-конфигураций.

Для оценки вклада изомеризации в конечную микроструктуру полимерной цепи было исследовано изменение структуры полибутадиена при облучении его в гептане. В качестве исходного образца был использован полимер, полученный облучением бутадиена при 80° в течение 8 час. (мощность дозы ~ 1000 рад/сек) и имеющий следующую микроструктуру: 16,5% 1,4-цис-, 63% 1,4-транс-, и 20,5% 1,2-звеньев. Раствор полимера облучали при 50° дозой 4,5 Мрад, как в опытах, представленных в табл. 1.

Таблица 2

Полимеризация бутадиена под действием γ -излучения, ДАК и в условиях их совместного действия

T, °C	Мощность дозы, рад/сек	[ДАК], моль/л	Выход, %/час	Микроструктура, %		
				1,4-цис-	1,4-транс-	1,2-
50	150	—	0,249	8,5	73,0	18,5
50	0	0,05	0,131	19,0	62,5	18,5
50	150	0,05	0,363	11,0	68,5	20,5
60	400	—	0,500	7,5	71,5	21,0
60	0	0,05	0,363	21,0	61,5	17,5
60	400	0,05	0,760	11,5	69,0	19,5

После облучения полибутадиен имел структуру: 13,5% 1,4-цис-, 65% 1,4-транс- и 21,5% 1,2-звеньев. Из приведенных данных следует, что процесс изомеризации в полимере под действием γ -лучей в условиях проведения полимеризации дает чрезвычайно малый вклад в изменение первичной микроструктуры полимерной цепи. Это становится тем более очевидным, если учесть, что при полимеризации только полимер, образующийся в начале процесса, получает всю дозу облучения.

Одним из возможных объяснений пониженного содержания цис-структур в радиационном полибутадиене является предположение о цис-транс-изомеризации растущего полимерного радикала. При этом содержание цис-звеньев в полимерной цепи будет определяться соотношением скоростей роста и изомеризации полимерного радикала. Поскольку при 50–80° 1,4-цис-структуры все же образуются (табл. 1), то скорость изомеризации в этих условиях, очевидно, должна быть ниже скорости роста цепи.

Для выяснения возможности изомеризации растущего полимерного радикала были поставлены опыты по полимеризации бутадиена в условиях совместного инициирования вещественным инициатором — ДАК и ионизирующим излучением.

Как следует из табл. 2, количество 1,4-цис-структур в полимерах, полученных при одновременном воздействии ДАК и радиации, несколько меньше, чем это следует из аддитивного вклада каждого способа полимеризации. Это дает основание считать высказанное предположение об изомеризации растущего радикала вероятным. Однако полностью пониженное содержание 1,4-цис-звеньев в радиационном полибутадиене этим объяснить нельзя.

Таким образом, пониженное содержание 1,4-цис-звеньев в радиационном полибутадиене по сравнению с вещественным инициированием может быть частично объяснено процессами изомеризации двойных связей в растущем полимерном радикале и, по-видимому, некоторым вкладом катионного процесса.

При полимеризации бутадиена под действием γ -излучения в присутствии окиси никеля и окиси магния (табл. 1) наблюдается увеличение выхода полимера (в 2–3 раза) как при -78° , так и при 50° , однако возрастание скорости реакции при -78° несколько больше.

Существенно, что при использовании окиси магния, прокаленной при 300° , выход полимера возрастает сильнее, чем при применении окиси магния, прокаленной при 900° . Это может быть связано с изменением структуры поверхности минеральной добавки при повышении температуры прогрева. Аналогичные результаты были получены при полимеризации изобутилена на окиси цинка: активность окиси цинка уменьшалась при прокаливании при 1200° вместо 500° [11].

Твердые окисные добавки при полимеризации в области низких температур практически не влияют на структуру образующегося полибутади-

ена. При 50° полимеризация в присутствии твердых добавок приводит к образованию полимера, не содержащего 1,4-цис-звеньев.

Полимеризация в растворе. Для исследования влияния природы растворителя на кинетические закономерности и структуру образующегося полимера была изучена радиационная полимеризация бутадиена в хлористом этиле и в жидким аммиаке. Полимеризацию бутадиена в хлористом этиле проводили при концентрации мономера 3 моль/л, в интервале температур $0 - -129^\circ$.

Как видно из табл. 3, выход полимера повышается с понижением температуры реакции. Эффективная энергия активации, рассчитанная на ос-

Таблица 3

Полимеризация бутадиена в хлористом этиле под действием γ -излучения
(Мощность дозы 230 рад/сек, доза 3,3 Мрад)

T, $^\circ\text{C}$	Выход, %	Непредельность, %	Структура полимера *, %	
			1,4-транс-	1,2-
0	2,9	69,8	82,5	17,5
-56	3,8	-	83,5	16,5
-78	3,9	-	83,0	17,0
-92	4,2	-	85,5	14,5
-129	5,8	74,4	85,0	15,0

* 1,4-цис-звенья в полимере не обнаружены.

Таблица 4

Полимеризация бутадиена в жидким аммиаке
(Мощность дозы 160 рад/сек, доза 4,5 Мрад)

T, $^\circ\text{C}$	[Бутадиен], моль/л	Выход полиме- ра, %	Структура *, %	
			1,4-транс	1,2-
-56	1,0	1,6	83,1	16,9
-45	2,0	1,9	83,3	16,7
0	2,0	2,3	82,6	17,4
-45	В массе	0,93	74,0	26,0
0	"	0,86	80,5	19,5

* 1,4-цис-звенья в полимере не обнаружены.

новании этих данных, составляет $\sim -0,4 \text{ ккал/моль}$, что практически совпадает со значением величины энергии активации для радиационной полимеризации бутадиена в массе при низких температурах. Структура полибутадиена, образующегося в этих условиях, почти не зависит от температуры реакции.

При сравнении приведенных в табл. 1 и 3 результатов можно заметить, что при переходе от полимеризации в массе к полимеризации в хлористом этиле при низких температурах значительно возрастает скорость реакции и наблюдается некоторое изменение структуры полимера: количество 1,2-звеньев несколько уменьшается, а относительное содержание 1,4-транс-структур растет. Возрастание скорости при добавлении хлористого этила, а также увеличение выхода полимера с понижением температуры реакции (табл. 3) может указывать на катионный механизм радиационной полимеризации бутадиена в хлористом этиле.

Полимеризацию бутадиена в жидким аммиаке (табл. 4) проводили при концентрациях мономера 2 (0 и -45°) и 1 моль/л* (-56°).

* 1 моль/л — предельная растворимость бутадиена в жидким аммиаке при -56° .

В выбранных условиях образуются низкомолекулярные продукты (пента-гексамеры). Выход полимера мало меняется с температурой; соотношение между 1,4-транс и 1,2-звеньями остается таким же, как и в полибутадиене, полученном в хлористом этиле. ИК-спектры полимеров, полученных в жидким аммиаке, имеют полосы поглощения в области 1130; 1600 cm^{-1} и полосы в области 3300–3500 cm^{-1} , которые отсутствуют в ИК-спектрах полимеров бутадиена, полученных в массе (рис. 3). Полосу в области 1130 cm^{-1} можно отнести к валентным колебаниям C–N-группы в алифатическом амине, а поглощение в области 3300–3500 и 1600 cm^{-1} соответственно к валентным и деформационным колебаниям N–H-группы в первичных аминах [12].

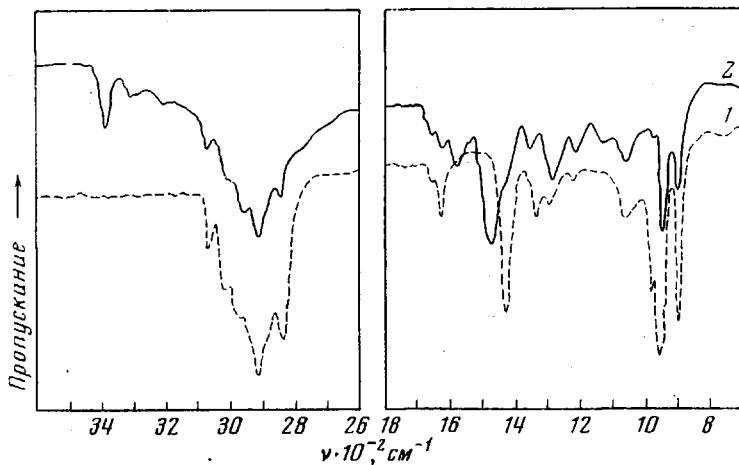


Рис. 3. ИК-спектры полибутадиена, полученного полимеризацией под действием γ -лучей при 0° в массе (1) и жидким аммиаке (2) (в области 3600–2600 cm^{-1} в CS_2 , в области 1800–700 cm^{-1} в КBr)

Поскольку аммиак является типичным растворителем катализитической анионной полимеризации, можно было предположить, что и в случае радиационного инициирования реакция будет осуществляться по анионному механизму. Однако в этом случае соотношение между 1,4-транс- и 1,2-звеньями должно было бы быть прямо противоположным найденному [13]. Более того, известно [14], что при инициировании реакции ионизирующим излучением аммиак ингибирует анионный процесс. В работе [14] было установлено, что при полимеризации акриламида в жидким аммиаке реакция протекает по радикальному механизму.

Сопоставление полученных нами результатов с литературными данными позволяет предположить наличие радикального механизма радиационной полимеризации бутадиена в жидким аммиаке, при этом почти в каждую полимерную цепочку входит группа NH_2 . Известно, что при облучении жидкого аммиака образуется значительное количество радикалов NH_2 [15], которые в нашем случае могут участвовать как в реакции инициирования, так и обрыва цепи. Нельзя полностью исключить также реакцию передачи цепи через растворитель.

Таким образом, радиационная полимеризация бутадиена в исследуемых условиях в зависимости от температуры реакции и природы растворителя может осуществляться как по радикальному, так и по катионному механизму. Структура образующегося полимера при этом мало меняется с изменением механизма реакции, что частично связано с чистотой изомеризацией двойных связей под действием γ -излучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. S. Anderson, J. Phys. Chem., 63, 765, 1959.
 2. Y. Tabata, H. Sobue, E. Oda, J. Phys. Chem., 65, 1645, 1961.
 3. V. Steran, J. Vodenal, J. Kössler, J. Polymer Sci., 5, A-1, 503, 1967.
 4. Сергей Васильевич Лебедев. Жизнь и труды, ОНТИ, 1938, стр. 22, 147.
 5. Н. В. Козлова, Ф. Ф. Сухов, В. П. Базов, Заводск. лаб., 31, 968, 1965.
 6. А. А. Васильев, Ж. общ. химии, 17, 923, 929, 1947.
 7. Л. П. Толстоухова, Н. В. Брянцева, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., Б14, 567, 1972.
 8. F. Condon, J. Polymer Sci., 11, 139, 1953.
 9. Г. П. Белоновская, Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 65.
 10. M. A. Golub, J. Amer. Chem. Soc., 80, 1794, 1958; 81, 54, 1959; 82, 5093, 1960.
 11. F. L. Dalton, G. Glawitsch, R. Roberts, Polymer, 2, 419, 1961.
 12. А. Кросс, Введение в практическую инфракрасную спектроскопию, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 95.
 13. Л. Н. Москаленко, А. А. Арест-Якубович, Докл. АН СССР, 195, 1370, 1970.
 14. А. П. Шейнкер, А. М. Шкитов, Т. Е. Кузель, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., А15, 766, 1973.
 15. С. Я. Пшежецкий, Механизм и кинетика радиационно-химических реакций, «Химия», 1968, стр. 136.
-