

УДК 541(64+15):547.315.2

РАДИАЦИОННО-ИНИЦИИРОВАННАЯ ПОСТПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОПРЕНА С ДИОКСИДОМ СЕРЫ

© 2000 г. Г. А. Кичигина, Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 03.11.1999 г.
Принята в печать 12.01.2000 г.

Исследован механизм пострадиационной полимеризации изопрена с диоксидом серы. Выполнен подробный калориметрический анализ фазового состояния и динамики сополимеризации во всем интервале взаимных соотношений сомономеров. При замораживании жидкого раствора сомономеров до 77 К образуется стеклообразный раствор. При разогреве системы (радиолиз при 77 К) тепловыделение, связанное с полимеризацией, регистрируется после прохождения температурной области размягчения стекла. Скорость реакции в области существования переохлажденной жидкости быстро достигает максимума, а затем тормозится в области 105–115 К из-за кристаллизации системы, приводящей к резкому снижению молекулярной подвижности. При содержании SO₂ в исходной смеси ~60% наблюдается максимальный выход полимера. Во всем интервале взаимных соотношений мономеров к растущей цепи присоединяются как избыточный изопрен, так и SO₂. Динамика процесса и состав продуктов определяются сложным фазовым состоянием системы и протекающим параллельно процессом взаимного превращения фаз.

Сополимеры диоксида серы с бутадиеном, изопреном, 2,3-диметилбутадиеном и хлоропреном эффективно образуются в ходе γ-радиолиза (температурный диапазон 200–330 К) жидких растворов [1]. Было показано, что в этих системах возникают сополимеры состава 1 : 1 (кроме хлоропрена), и авторы [1] пришли к выводу о радикальном механизме сополимеризации мономерных комплексов в этих жидких системах. В дальнейшем при исследовании радиационной постполимеризации (радиолиз при 77 К с последующим медленным разогреванием) системы диметилбутадиен + SO₂ в работе [2] были подтверждены основные выводы [1]. Было также установлено, что сополимеризация SO₂ и диметилбутадиена происходит по механизму радикального присоединения бинарных мономерных комплексов к концу растущей цепи [2].

Согласно другой точке зрения, рост цепи происходит в результате последовательного присоединения мономеров к растущему радикалу, а чередование мономерных звеньев в сополимере объясняется значительно более высокими значениями констант перекрестного роста цепи по сравнению

с константами гомоприсоединения каждого из мономеров [3]. Механизм чередующейся сополимеризации для большого круга систем подробно рассмотрен в работе [3].

Основной особенностью чередующейся сополимеризации является образование сополимеров состава 1 : 1 независимо от состава исходной смеси мономеров. Однако проведение реакции при низких температурах сопровождается специфическими особенностями протекания процесса, не всегда укладывающимися в рамки обычных представлений о жидкофазных процессах. Действительно, химические твердофазные превращения, и особенно реакции сополимеризации, существенно зависят, а порой и направляются сложным фазовым состоянием твердой смеси реагентов. Радиолиз твердых органических смесей при 77 К, как правило, приводит лишь к накоплению стабилизованных активных центров, которые в ходе последующего разогревания системы вне зоны облучения выбрасываются из ловушек и инициируют цепное химическое превращение. При плавлении системы обычно все растущие активные центры погибают и полимеризационные процессы прекращаются. Таким образом, в температур-

ном интервале от 77 К до плавления исследуемой многокомпонентной системы протекают как фазовые превращения, так и процесс цепной сополимеризации [4]. Наиболее перспективной для исследований механизма криохимических превращений в таких системах оказалась методика кинетической калориметрии [5]. Эта методика дает возможность исследовать динамику химических реакций и измерять основные кинетические параметры процесса – константы элементарных актов и их энергии активации. Калориметрия позволяет также проанализировать сложную динамику фазовых превращений в системе [5].

Цель настоящей работы – исследование радиационной постполимеризации изопрена с диоксидом серы при нагревании предварительно радиолизованных (γ -излучение ^{60}Co , 77 К) образцов. Оказалось, что динамика процесса и состав образующихся продуктов определяются в основном сложным фазовым состоянием системы и протекающим параллельно процессом взаимного превращения фаз. Максимальная скорость процесса наблюдается для состава, несколько отличающегося от эквимольного (при содержании диоксида серы в исходной смеси реагентов 60 мол. %), а состав сополимера также отличается от эквимольного – к растущей полимерной цепи присоединяется как избыточный изопрен, так и диоксид серы.

Исследование сополимеризации в системе изопрен – SO_2 при низких температурах представляет несомненный интерес также и в связи с наблюдавшимся для этой системы автоворонковым режимом превращений при температуре жидкого гелия (4.2 К) [6]. Этот процесс, обусловленный локальным хрупким разрушением, представлял собой своеобразную механоэнергетическую реакцию [7, 8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диоксид серы получали действием серной кислоты на сульфид натрия. Выделяющийся газ сушили, пропуская через прокаленный CaCl_2 и концентрированную кислоту. Изопрен сушили CaCl_2 и очищали двукратной перегонкой ($T_{\text{кип}} = 307$ К).

Образцы для экспериментов готовили следующим образом. В стеклянную калориметрическую кювету в вакууме намораживали известное количество хорошо осущенных изопрена и диоксида серы. Кювету запаивали в вакууме при 77 К. В расплавленной системе образуется гомогенный раствор, который при замораживании до 77 К полностью переходил в стеклообразное состояние. Для исследования фазового состояния систе-

мы и кинетики полимеризации использовали калориметрическую методику [5]. Радиолиз образцов проводили γ -лучами ^{60}Co при 77 К, мощность дозы 1.4 Гр/с.

Состав сополимеров определяли элементным анализом по содержанию серы в образцах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый анализ твердой системы изопрен + SO_2

Первоначально было охарактеризовано фазовое состояние индивидуальных соединений, входящих в исследуемую систему.

Изопрен. При достаточно быстром замораживании до 77 К мономер полностью переходит в стеклообразное состояние. На калориметрической кривой размораживания наблюдается область перехода стекла в переохлажденную жидкость (характерная “ступенька” расстекловывания) при ~91–93 К, затем переохлажденная жидкость кристаллизуется при 100–105 К. Плавление мономера происходит при $T_{\text{пл}} = 127$ К. Термоплота плавления $\Delta H = 4.8 \pm 0.2$ кДж/моль.

Диоксид серы. При замораживании до 77 К SO_2 переходит в поликристаллическое состояние, $T_{\text{пл}} = 198$ К. Термоплота плавления $\Delta H = 7.4 \pm 0.2$ кДж/моль [9].

Изопрен + SO_2 . Для исследованных соотношений компонентов SO_2 (5–90%): изопрен (95–10 мол. %), эта система при охлаждении до 77 К образует прозрачное стекло. Вид калориметрических кривых нагревания зависит от исходного соотношения компонентов. При содержании изопрена в исходной смеси более 60 мол. % на калориметрических кривых размораживания фиксируется характерная “ступенька” размягчения стекла в области 94–97 К, затем наблюдается кристаллизация системы при 105–107 К (экзотермический пик), далее закристаллизовавшаяся система плавится при 124 К (эндотермический пик) (рис. 1б, кривая 1). Следует отметить, что температуры расстекловывания, кристаллизации и плавления избыточного изопрена и эвтектики совпадают. Уже при исходном мольном соотношении компонентов 1 : 1 (рис. 1а, кривая 1) на калориметрической кривой нагревания, наряду с указанными переходами, регистрируется плавление образовавшего отдельную фазу избытка диоксида серы в температурной области 170–190 К. С увеличением концентрации SO_2 (вплоть до 90 мол. %) в исходной смеси тепловой эффект, связанный с плавлением избытка диоксида серы, увеличивается (рис. 1в, кривая 1). Отсюда следует важный вывод: образующаяся при охлаждении эвтектика не соответ-

ствует точно эквимольному составу комплекса SO_2 : изопрен.

При разогревании в калориметре образцов чистых изопрена и диоксида серы, радиолизованных при 77 К дозой 10 кГр, тепловых эффектов, связанных с полимеризацией, не наблюдалось. Гравиметрические измерения также продемонстрировали практическое отсутствие полимера.

Сополимеризация в стеклообразной системе изопрен + SO_2

При размораживании в калориметре радиолизованной при 77 К стеклообразной системы эффективное тепловыделение, связанное с полимеризацией, регистрируется сразу же после прохождения температурной области размягчения стекла, в которой происходит резкое увеличение молекулярной подвижности, стабилизированные активные центры выбрасываются из ловушек и инициируют цепной полимеризационный процесс [9]. Обусловленное сополимеризацией тепловыделение, регистрируемое в области существования переохлажденной жидкости, быстро достигает максимума, а затем тормозится в температурной области 105–115 К. Это торможение связано, видимо, с процессом кристаллизации системы, который приводит к понижению молекулярной подвижности в образце (рис. 1, кривые 2). Тепловыделение, обусловленное кристаллизацией, резко уменьшается, поскольку в системе образовался полимер, и вязкость среды существенно повысилась. Начавшийся рост полимерных цепей возобновляется в области предплавления и плавления системы (120–140 К), где вновь повышается молекулярная подвижность (рис. 1, кривые 2). После плавления системы (для исходного соотношения SO_2 : изопрен < 40 : 60 мол. %) полимеризация в жидкости останавливается, видимо, в связи с гибелю активных центров полимеризации (рис. 1б, кривая 2).

Однако, как уже отмечено выше, эвтектическая смесь сомономеров не отвечает точно мольному соотношению мономеров 1 : 1, и для этой системы избыток SO_2 образует собственную кристаллическую фазу. Дальнейшее увеличение температуры вызывает плавление SO_2 , в области которой наблюдается тепловыделение, обусловленное полимеризацией (рис. 1а, кривая 2). Аналогичная картина наблюдается и для систем с избыточным содержанием SO_2 (рис. 1в, кривая 2).

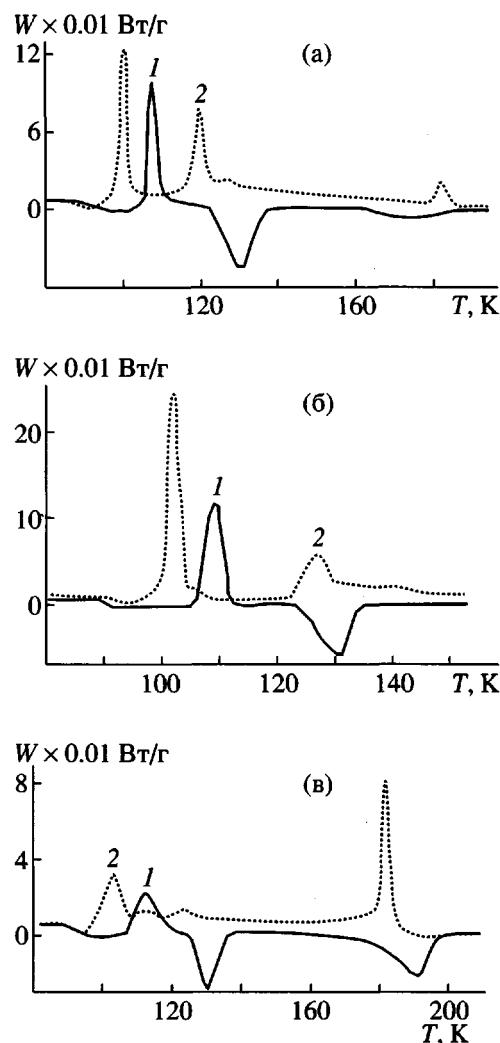


Рис. 1. Калориметрические кривые нагревания смесей SO_2 : изопрен состава 50 : 50 (а), 25 : 75 (б) и 75 : 25 (в). 1 – необлученный образец, 2 – γ -облученный образец дозой 10 кГр. Температура облучения 77 К.

Таким образом, медленное разогревание системы, радиолизованной при 77 К, приводит к весьма интенсивной полимеризации во всем температурном интервале, причем процесс полимеризации наблюдается не только в области фазовых переходов эвтектической смеси, но и в температурной области плавления избыточного компонента. Это позволяет предположить, что в процесс сополимеризации может вступать не только донорно-акцепторный комплекс состава 1 : 1, но и избыточный мономер, в результате чего возможно образование не строго чередующегося сополимера, а сополимера, содержащего избыток одного из мономеров. Действительно, дальнейшие исследования подтверждают высказанное предположение.

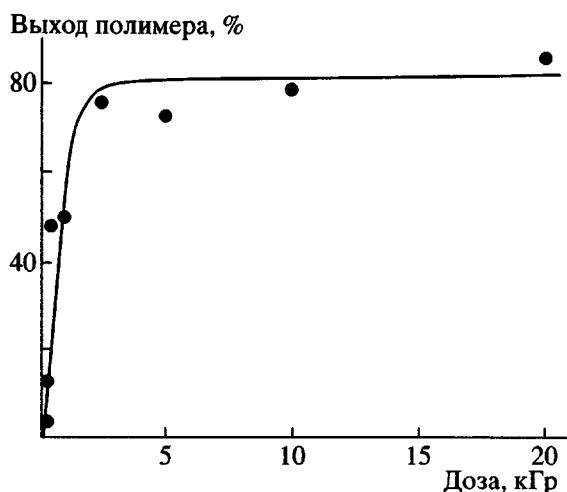


Рис. 2. Зависимость выхода сополимера для образцов SO_2 : изопрен = 50 : 50 (мол. %) от дозы предварительного γ -облучения.

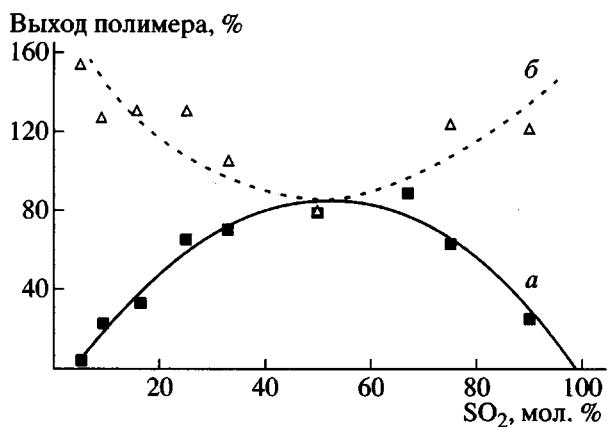


Рис. 3. Зависимость выхода сополимера (а) и его относительного выхода (б) от исходного состава образцов. Доза предварительного облучения 10 кГр. б – выход сополимера по отношению к его выходу при эквимольном соотношении мономеров.

На рис. 2 дана зависимость выхода сополимера от дозы предварительного облучения для исходной системы сомономеров состава 1 : 1. Отметим, что в ходе низкотемпературного радиолиза органических систем выход стабилизированных радикалов в рассматриваемом диапазоне доз, как правило, возрастает линейно, выход же полимера в этой системе достигает предельного значения ~80–90% уже для доз предварительного облучения 2.5–3 кГр.

Зависимость выхода полимера от исходного соотношения сомономеров имеет ярко выраженный экстремальный характер (рис. 3, кривая а). Максимальный выход полимера наблюдается при содержании диоксида серы в исходной смеси ~60%. Если бы в исследуемой системе сополимеризация происходила только по механизму присоединения бинарных мономерных комплексов состава 1 : 1 к концу растущей цепи [2], то выход полимера отнесенный к исходному количеству бинарных комплексов, для всех исходных составов оставался бы постоянным. Однако эксперимент показывает, что это не так (рис. 3, кривая б). К растущей полимерной цепи присоединяются как избыточный изопрен, так и диоксид серы. Количественные измерения позволяют прийти к тем же выводам. Действительно, в пересчете на навеску эквимольного комплекса сомономеров для образцов, содержащих как избыток SO_2 , так и изопрена, выход полимера превышает 100% (рис. 3, кривая б).

Был проведен элементный анализ полученных сополимеров. Если бы в наших условиях сополимеризация происходила только по механизму присоединения бинарных мономерных комплексов к концу растущей цепи [2], то выделенный сополимер содержал бы 24.2 мас. % серы. Однако для сополимера, полученного из исходной смеси диоксида серы с изопреном в мольном соотношении 2 : 1, содержание серы оказалось 25.12 мас. %, что прямо подтверждает присоединение избытка (по сравнению с эквимольным) SO_2 к растущим полимерным цепям. Для сополимера, полученного из исходной смеси, содержащей избыток изопрена (мольное соотношение SO_2 : изопрен = 1 : 10), было обнаружено всего 21.12% серы. Следовательно, в наших условиях происходит присоединение избытка (по сравнению с эквимольным) изопрена.

Как уже отмечено выше, для исследованных соотношений компонентов при замораживании образца до 77 К образуется стеклообразный раствор. Но тот же самый образец может быть получен и в поликристаллическом состоянии. Для этого исходный стеклообразный раствор состава 1 : 1 разогревали в калориметре, наблюдали "ступеньку" его расстекловывания, затем, после полной кристаллизации переохлажденной метастабильной жидкости, но еще до плавления (рис. 1), разогревание прекращали при ~115 К и образец вновь охлаждали до 77 К. На калориметрической кривой размораживания такого "отожженного" образца наблюдалось только плавление эвтектики двух сомономеров при 124–126 К и избытка SO_2 при 175–185 К. После предварительного радиолиза

(доза 20 кГр при 77 К) такого образца проводили его размораживание. Интенсивное тепловыделение, обусловленное процессом сополимеризации, как и следовало ожидать, происходит в области плавления эвтектики. Тепловыделение наблюдается также и в области плавления избытка SO_2 при 175–185 К. Выход полимера, определенный гравиметрически, составил 67%. Для исходной стеклообразной системы при той же самой дозе предварительного облучения выход продукта равен 86%. Следовательно, пострадиационная сополимеризация в кристаллическом состоянии для одного и того же исходного состава сомономеров протекает менее эффективно, чем в стеклообразном состоянии. Калориметрические измерения показали, что мольное соотношение мономеров в эвтектической смеси изопрен + SO_2 составляет $1 : (2.5 \pm 0.3)$.

Серия экспериментов с “отожженными” кристаллическими образцами позволила оценить величину удельной теплоты полимеризации для смеси мономеров 1 : 1. Полученная в этих экспериментах теплота полимеризации смеси мономеров 230 ± 10 Дж/г. Теплота полимеризации, измеренная для образцов, содержащих избыток изопрена (75 мол. %) в среднем составляет 318 ± 10 Дж/г. Аналогичные расчеты для образцов с избытком SO_2 (75 мол. %) дают величину теплоты полимеризации 190 ± 8 Дж/г. ММ сомономеров близки и различаются всего на 6%, в то время как теплота полимеризации различается на 20–40%. Это служит подтверждением того, что в наших условиях образуется сополимер, отличающийся по составу от эквимольного.

При исследовании сополимеризации системы диметилбутаден + SO_2 авторы [2] пришли к выводу о радикальном характере процесса. Для исследованной в настоящей работе близкой по химическому характеру системы изопрен + SO_2 разумно также полагать, что развитие цепи происходит по радикальному механизму. Однако остаются непонятными следующие два экспериментальных факта, скорее свойственных ионным цепным процессам: отсутствие какого либо ингибирующего действия кислорода и достижение предельного значения суммарного выхода полимера уже при дозах предварительного облучения $\sim 3\text{--}4$ кГр, что характерно для накопления стабилизированных ионных центров.

Таким образом, полученные в работе экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что фазовое состояние системы изопрен + SO_2 оказывает влияние как на состав сополимера, так и на динамику процесса пострадиационной сополимеризации. При достаточно быстром охлаждении жидкого раствора сомономеров до 77 К система стеклуется, но она может быть получена и в поликристаллическом состоянии (в результате соответствующего процесса “отжига” системы). Образующаяся в системе эвтектическая смесь не соответствует эквимольной. При проведении сополимеризации изопрена с SO_2 в режиме постэффекта при столь низких температурах молекулы изопрена и SO_2 при избытке одного из сомономеров входят в цепь с нарушением чередующегося состава сополимера, о чем свидетельствуют результаты элементного анализа, измеренные теплоты полимеризации и области тепловыделения на калориметрических кривых.

Авторы выражают благодарность Л.С. Кирюхиной за проведение элементного анализа полученных сополимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kearney J.J., Stannett V., Clark G. // *J. Polym. Sci.* C. 1968. № 16. P. 3441.
2. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987.
3. Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 298.
4. Баркалов И.М., Кирюхин Д.П. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 6. С. 514.
5. Barkalov I.M., Kiryukhin D.P. // *Int. Rev. Phys. Chem.* 1994. V. 13. № 2. P. 337.
6. Занин А.М., Кирюхин Д.П., Баркалов И.М., Гольданский В.И. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 4. С. 243.
7. Barelko V.V., Barkalov I.M., Goldanskii V.I., Zanin A.M., Kiryukhin D.P. // *Adv. Chem. Phys.* 1988. V. 74. P. 339.
8. Кирюхин Д.П., Барелко В.В., Баркалов И.М. // Химия высоких энергий. 1999. Т. 33. № 3. С. 165.
9. Barkalov I.M., Kiryukhin D.P. // *Int. Rev. Phys. Chem.* 1992. V. 11. № 2. P. 263.

Radiation-Initiated Postpolymerization of Isoprene with Sulfur Dioxide

G. A. Kichigina, D. P. Kiryukhin, and I. M. Barkalov

*Institute for Chemical Physics Research, Russian Academy of Sciences,
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

Abstract—Mechanism of the postradiation polymerization of isoprene with sulfur dioxide was studied by thorough calorimetric analysis of the phase state and the copolymerization dynamics in the entire range of monomer concentrations. Cooling the liquid solution of monomers to 77 K leads to the formation of a glassy solution. On heating the system by radiolysis at 77 K, the heat evolution due to polymerization is observed upon passage of the temperature interval corresponding to softening of the glass. The reaction rate rapidly reaches a maximum in the region of existence of supercooled liquids, and then slows down at 105–115 K because of the crystallization process leading to a sharp decrease in the molecular mobility. A maximum polymer yield was observed for an SO₂ content of ~60% in the initial blend. Excess isoprene and SO₂ can attach to the propagating polymer chain in the entire range of relative monomer concentrations. The process dynamics and the product composition are determined by involved phase state of the system and by the parallel process of mutual phase transformation.