ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS OBJEVU K DIPLOMU ČÍS. 23

Přihlášeno: 07.08.75 (PO 51-75)

Právo přednosti od 07.07.72

Zveřejněno: International Symposium on Macromolecules HELSINKI (Finsko) 07.07.72

Uděleno 21.01.82

Vydáno 15.01.83

MDT 678.762

Autoři objevu: MAREK MIROSLAV, ing., CSc., TOMAN LUDĚK, ing., CSc., PECKA JAN, ing. a ŠULC JIŘÍ, ing., PRAHA

Název objevu: **Iniciační vliv viditelné části světelného spektra na polymeraci isobutylenu**

Předmět objevu: Jev spočívající v iniciačním vlivu viditelné části světelného spektra definované rozsahem vlnové délky 400 až 700 nm za katalytického působení halogenidů čtyřmocného titanu nebo vanadu na o sobě známou radiačně indukovanou polymeraci isobutylenu a jeho kopolymeraci s dieny, katalyzovanou sloučeninami titanu a vanadu.

U polymerace isobutylenu jako modelového monomeru kationtové polymerace je známo, že halogenidy čtyřmocných kovů ($TiCl_4$ a VCl_4) patřící mezi Lewisové kyseliny vyvolávající polymeraci jen v přítomnosti tzv. koiniciátorů. Nejběžnějším koiniciátorem bývá stopové množství vody a mechanismus iniciace je pak protonový. Při iniciaci dochází k protonizaci monomeru za vzniku karboniového iontu, který zahajuje polymeraci. Protonový mechanismus iniciace je diskutován v literatuře již více než tři desetiletí a popsán v četných monografiích. [P. H. Plesch in The Chemistry of Cationic Polymerization, P. H. Plesch, Ed., Pergamon press, Oxford, 1963; J. P. Kennedy, Polymer Chemistry of Sythetic Elastomers, Part 1. Interscience Publishers, New York 1968; J. P. Kennedy, Cationic Polymerization of Olefins: A Critical Inventory; A Wiley-Interscience Publication, New York, 1975; Z. Zlámal, Mechanisms of Cationic Polymerization. Vinyl Polymerization, Edited by G. E. Ham, Marcel Dekker, New York 1969). Vznik karbeniového iontu zahajujícího polymeraci nemusí však probíhat jen protonizací monomeru, ale je známo, že polymerace isobutylenu probíhá také tenkráte, když je monomer vystaven účinku záření daleké UV [J. J. Sparapany, J. Am. Chem. Soc., 88, 1357 (1966)] nebo tvrdému radiačnímu záření. [R. Worrall, S. H. Pinner, J. Polymer Sci, 34, 229 (1959); W. H. Davison, S. H. Pinner, R. Worrall, Chem. Ind. **38**, 1274 (1957); E. Collinson, F. S. Dainton, H. A. Gillis, J. Phys. Chem., 63, 909 (1959)]. Jak Sparapany [J. J. Sparapany, J. Am. Chem. Soc., 88, 1357 (1966)] ukázal, polymerace isobutylenu indukovaná dalekým UV zářením probíhá však velmi pomalu a neochotně do malých výtěžků a nemá tudíž praktické využití.

Při experimentálních pracích na tomto objevu bylo použito isobutylenu v komerční čistotě 99,8 % (stanoveno chromatograficky), který byl přechováván v skleněných tlakových ampulích nad sodíkovým drátem při teplotě místnosti. Roztoky isobutylenu v n-heptanu byly sušeny jednotýdenním stáním nad sodíkovým drátem.

n-Heptan byl čištěn třepáním s koncentrovanou kyselinou sírovou obsahující kysličník fosforečný [C. B. Kincannon, E. Manning, Ind. Eng. Chem., 47, 149 (1955)] a rektifikován. Podle plynově-chromatografické analýzy byl obsah nečistot nižší než 1×10^{-3} obj. %. Chlorid vanadičitý (fy Kodak) byl použit v komerční čistotě a jeho roztoky v n-heptanu byly přechovávány ve tmě při teplotě —5 °C.

Chlorid titaničitý (fa Lachema) byl čištěn třepáním se rtutí a dvojnásobnou destilací v atmosféře argonu [G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Stuttgart (1960)]. Bromid titaničitý (fa. Alfa I. V., USA) byl čištěn destilací v argonu a rekrystalizací. [G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Stuttgart (1960)]. Jodit titaničitý (fa Alfa I. V. B., USA) byl čištěn destilací za vákua. [G. Brauer, Hanbuch der präparativen anorganischen Chemie, Stuttgart (1960)]. Chlorid cíničitý (fa Lachema, ČSSR) byl čištěn destilací s kovovým cínem [G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Stuttgart (1960)]. Bromid hlinitý byl připravován [G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Stuttgart (1960)] přímým působením bromu na hliníkovou fólii. Vzniklý produkt byl čištěn dvojnásobnou destilací v zatavených aparaturách a předestilován do ampule.

Zásobní roztok bromidu hlinitého v n-heptanu byl přechováván při teplotě —78 stupňů Celsia.

Argon byl zbaven stop kyslíku na desoxidačním katalyzátoru v koloně při teplotě 160 °C a pak sušen molekulovými síty. Vlhkost inertního plynu měřena Shaw hygrometrem se pohybovala v rozmezí 1 až 3 ppm.

Koncentrace roztoků Lewisových kyselin v n-heptanu byly vypočteny z analytického stanovení halogenu titrací vodných výluhů roztokem chloristanu rtuťnatého na defenylkarbazol. [E. Pella, Mikrochim. Acta 472 (1961)].

Molekulová hmotnost získaných polymerů byla stanovena [P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc., **65**, 372 (1943)] viskosimetricky měřením roztoků v n-heptanu při +20 °C a vypočtena podle Floryho vztahu

$$[\eta] = 3{,}6.10^{-4} . M^{0{,}64}.$$

Sledování polymerace bylo provedeno metodou vážkovou a dilatometrickou. Při metodě vážkové byly polymerace prováděny ve skleněných ampulích o obsahu 25 ml opatřených propichovacím uzávěrem. Ampule byly důkladně sušeny žíháním přímým plamenem za sníženého tlaku a několikrát propláchnuty suchým argonem. Do takto vysušených a evakuovaných ampulí byl po vychlazení přidán roztok isobutylenu v n-heptanu nebo samotný isobutylen bez rozpouštědla přes propichovací uzávěr. Naplněné ampule byly umístěny v chladící lázni soustředěně kolem světelného zdroje, kterým byla 40 Wattwolframová žárovka umístěná ve skleněném pouzdru. Ampule, ve kterých byly prováděny polymerace, byly zhotoveny ze skla „Sial". Vzdálenost středu ampulí od světelného zdroje byla 5 cm. Po přídavku katalyzátoru injekční stříkačkou byl obsah ampule promíchán. Polymerace byly zastaveny přídavkem 1 ml etanolu a reakční směs zbavena těkavých podílů v odpařovací vážence za sníženého tlaku 5 Torr při teplotě 40 °C. Získaný polymer byl vážen a stanovena jeho molekulová hmotnost.

Pro metodu dilatometrickou byly použity skleněné dilatometry tvaru ploché vertikální čočky o objemu 30 ml při tloušťce ab-

sorbující vrstvy 1 cm a průměru čočky 6 centimetrů. Dilatometry byly termostatovány na teplotu —20 °C a k ozařování použity 2 fluorescenční žárovky 125 Watt, které byly umístěny v ose dilatometrických čoček. Intenzita světla se podle potřeby měnila vzdáleností světelného zdroje od dilatometru. Monochromatické světlo 436 nm bylo získáno kapalinovými filtry [E. J. Bowen, The Chemical Aspects of Light, Oxford (1946)], které byly umístěny před čočkami dilatometru.

ESR spektra byla měřena na spektrometrech JES-PE-3X a JES-3B JEOL Tokio se 100 kHz magnetickou modulací při mikrovlnném výkonu 1 mW. Vzorky byly měřeny v křemenných trubičkách o vnějším průměru 5 mm při teplotě —150 °C za vyloučení vlhkosti a stopového množství kyslíku. K ozařování vzorku bylo použito jednak polychromatické světlo 200 až 1000 nm a jednak světlo o vlnové délce 400 až 480 nm. Spektrofotometrická měření charge-transfer komplexů byla prováděna na spektrofotometru CF4NI-OPTICA MILANO v 1 cm infrasilové kyvetě, která byla opatřena hrdélkem s propichovacím uzávěrem. Roztoky byly měřeny při teplotách +25 až —80 °C.

Komplexním studiem polymerace isobutylenu autoři tohoto objevu zjistili a v r. 1972 popsali [M. Marek, L. Toman, J. Pecka, Czechoslovak Patents 150 797, 150 798 (1970), USA Patent 3 997 417; M. Marek, L. Toman, Int. Symp. Macromol., Preprint 1—97, Helsinky 1972; M. Marek, L. Toman, J. Polym. Sci., Polym. Symp., 42, 339 (1973)], že isobutylen polymeruje také účinkem viditelné části světelného spektra a to tenkráte, jsouli přítomny v roztoku halogenidy čtyřmocného titanu a vanadu.

Tyto pokusy sledovali autoři objevu jednak v roztoku v n-heptanu a jednak v nepřítomnosti organického rozpouštědla. Polymerace za přísně suchých podmínek, prováděná při —20 až —78 °C v inertní atmosféře argonu zbaveného kyslíku, neprobíhala ve tmě. K zahájení polymerace však stačilo ozařovat reakční směs wolframovou 40 Watt žárovkou, aby polymerace začala probíhat po krátké indukční periodě. Průběh polymerace isobutylenu sledovaný dilatometricky (viz na připojeném obr. 1) názorně ukazuje iniciační vliv viditelné části světelného spektra.

Tento zajímavý jev vlivu viditelné části světelného spektra na polymeraci isobutylenu ani jiných olefinických monomerů polymerujících kationtovým mechanismem, nebyl dosud v dostupné literatuře popsán, a proto jsme jej podrobili hlubšímu studiu. Přitom se dospělo k závěru, že ne všechny Lewisovy kyseliny jsou schopny iniciovat polymeraci v nepřítomnosti koiniciátoru účinkem viditelné části světelného spektra, ale pouze ty, které vytvářejí s monomerem komplexy a patří mezi halogenidy čtyřmocných přechodových kovů. Výsledky jsou uvedeny níže v tabulce 1, ze které je vidět, že polymerace s $SnCl_4$ účinkem světla neprobíhá a polymerace $AlBr_3$ je nezávislá na tom, zda je prováděna ve tmě nebo za působení světla.

Tabulka 1

Vliv viditelné části světelného spektra na polymeraci isobutylenu v přítomnosti různých Lewisových kyselin (M. Marek, L. Toman, Internat. Symp. Macromol., Preprint 1—97, Helsinki, 1972)

Katalyzátor	C . 10^3 mol/l	polymerační čas min	konverze % TMA	konverze % SVĚTLO
VCl_4	2	10	0,0	92,5
	2	10	0,0	91,9
$TiCl_4$	2	10	0,2	82,5
	2	10	0,3	81,3
$TiBr_4$	2	30	0,0	10,3
	2	30	0,0	11,9
TiJ_4	2	30	0,0	0,0
	2	90	0,0	0,1
$SnCl_4$	8	30	0,0	0,0
	16	30	0,0	0,0
$AlBr_3$	0,7	10	99,8	99,9

[C] = koncentrace katalyzátoru, teplota polymerace = —78 °C, světelným zdrojem byla elektrická wolframová žárovka (40 W).

Srovnáním konversí polymerace isobutylenu prováděné jednotlivými halogenidy čtyřmocných přechodových kovů účinkem světla vyplynulo, že polymerace probíhá nejsnáze s VCl_4 a u srovnávaných halogenidů klesá v následujícím pořadí:

$$VCl_4 > TiCl_4 > TiBr_4 > TiJ_4$$

Při tomto studiu autoři objevu také zjistili, že je-li kyslík přítomen v reakční směsi, dochází k inhibici polymerace tam, kde polymerace je vyvolána účinkem světla na rozdíl od polymerací vyvolaných přídavkem koiniciátoru. Ze studia vyplynulo, že mechanismus iniciace i stejnou Lewisovou kyselinou, například $TiCl_4$, musí probíhat rozdílným mechanismem a to podle toho, zda je vyvolána přídavkem koiniciátoru nebo v nepřítomnosti koiniciátoru účinkem světla. Zatímco mechanismus pro polymeraci s $AlBr_3$, $BF_3—H_2O$ a $TiCl_4—CCl_3COOH$ je typicky kationtový, mechanismus polymerace s halogenidy čtyřmocných přechodových kovů jako $TiCl_4$, $TiBr_4$ a VCl_4 iniciované světlem je zcela odlišný. (M. Marek, L. Toman, Internat. Symp. on Cationic Polymerization, Rouen, 1973, Preprint C—24—1).

Odlišný vliv kyslíku na polymeraci isobutylenu $TiCl_4$, VCl_4 a $AlBr_3$ za současného působení světla je vidět v následující tabulce 2.

Tabulka 2

Vliv kyslíku na polymeraci isobutylenu (M. Marek, L. Toman, Internat. Symp. on Cationic Polymerization, Rouen, 1973, Preprint C—24—1)

Katalyzátor	[C] . 10^3 mol/l	konverze % polymerace v atmosféře kyslíku	konverze % polymerace v atmosféře argonu
$AlBr_3$	1,3	91,90	87,04
	1,3	90,10	94,50
VCl_4	1,3	0,00	61,70
	1,3	0,00	62,10
$TiCl_4$	4,0	0,05	40,64
	8,0	0,07	48,20

[C] = koncentrace katalyzátoru, [M] = 1,2 mol/l, isobutylen v přítomnosti uvedených Lewisových kyselin byl ozařován elektrickou žárovkou (40 W) po dobu 30 minut při teplotě —78 °C.

Rozdílný mechanismus polymerace, který vyplynul již ze studia vlivu kyslíku, byl prokázán studiem ESR spekter směsi isobutylenu s Lewisovými kyselinami [M. Marek, L. Toman, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 13, 1565 (1975)]. Měření se provádělo při —150 °C, kdy reakční směs byla ve zmrzlém stavu. U směsí isobutylenu s $TiCl_4$, $TiBr_4$ a VCl_4 ve tmě nebyl zachycen žádný signál, avšak po ozáření světlem o vlnové délce 400 — 480 nm vznikal signál ($a_{CH_3}^H = 24$ G, $a_1^H = 14{,}4$ G, $a_2^H = 9{,}6$ G, $\triangle H = 10$ G) patrný z připojeného obr. 2, jehož intenzita vzrůstala s délkou ozařování. Ve srovnání simulovaných spekter vypočtených pro různé radikály isobutylenu, nejlépe se shodovalo se spektrem naměřeným spektrum radikál-kationtu isobutylenu charakterizované interakcí nepárového elektronu se šesti ekvivalentními protony dvou methylových skupin a dvěma neekvivalentními protony metylénové skupiny. U měření směsí isobutylenu s $TiCl_4$ bylo také možné zachytit signál spadající do oblasti anorganických radikálů. Předpokládalo se, že v ozařované reakční směsi kromě radikál-kationtů isobutylenu vznikají proti-ion radiály, tj. radikál-anionty halogenidu čtyřmocného přechodového kovu. Ze spektrofotometrického studia [L. Toman, M. Marek, J. Jokl, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 12, 1897 (1974)] a z barevných změn [M. Marek, L. Toman, J. Pilař, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 13, 1565 (1975)] se prokázalo, že isobutylen tvoří s halogenidy čtyřmocných přechodových kovů charge-transfér komplexy u kterých účinkem světla dochází k fotolýze za vzniku příslušných radiál-iontů. Tento pochod lze znázornit zjednodušeně následujícím schématem.

$$\text{iso-}C_4H_8 + VCl_4 \rightleftharpoons \text{iso-}C_4H_8 \,.\, VCl_4 \qquad \text{(C-T komplex)}$$

$$\text{iso-}C_4H_8 \,.\, VCl_4 \xrightarrow{h\nu} VCl_4^{\cdot -} + \left[\begin{array}{l} CH_3 \\ \diagdown \\ \quad C—CH_2 \\ \diagup \\ CH_3 \end{array} \right]^{+\cdot}$$

Z měření ESR spekter bylo dále zjištěno, že po ohřátí zmrzlé směsi na bod tání přítomné radikály vymizí. Lze předpokládat, že vymizení organických radikálů nastává rychlou rekombinační reakcí radikál-kationtů isobutylenu za vzniku karbebikationtu podle níže uvedeného schématu.

$$M.^+ + M.^+ \xrightarrow{2M} {}^+M - M^+ \longrightarrow {}^+M - (M)_2 - M^+$$

Růst řetězce pak probíhá na obou koncích nezávisle.

Při ozařování směsí isobutylenu se studovanými halogenidy přechodových kovů v přítomnosti kyslíku nedocházelo ke vzniku kation-radikálu isobutylenu, ale vzniká signál charakteristický pro peroxy-radikály [M. Marek, L. Toman, J. Pilař, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 13, 1565 (1975)]. Záznam peroxy-radikálu je uveden na připojeném obr. 3. Z tohoto měření jsme došli k závěru, že peroxy-radikály musí vznikat reakcí kyslíku s radikál-kationtem isobutylenu. Tato reakce je zjednodušeně uvedena v následujícím schématu.

$$M.^+ + O_2 \longrightarrow {}^+M-O-O\cdot$$

Protože kyslík zcela inhiboval polymeraci isobutylenu, předpokládáme, že vzniklé peroxy-radikál-kationty již nejsou schopny zahajovat polymeraci isobutylenu.

Aby se prokázalo, že mechanismus fotochemicky iniciované polymerace isobutylenu v našem případě není radikálový, ale kationtový, studovali autoři objevu kinetiku polymerace za přítomnosti nejaktivnějšího iniciátoru VCl_4. [L. Toman, M. Marek, Makromol. Chem., 177, 3325 (1976); L. Toman, Fotochemicky iniciovaná polymerace isobutylenu, Disertace, Ústav makromolekulární chemie ČSAV, Praha 1974]. Pro kvantitativní vyhodnocení polymerace bylo měření prováděno dilatometricky v bloku a v roztoku n-heptanu při teplotách —20 až —78 stupňů Celsia za spolupůsobení polychromatického a monochromatického světla (436 nm). Rychlost polymerace vzrůstala se zvyšováním koncentrace VCl_4, monomeru a se stupající intenzitou světla. S klesající teplotou rychlost polymerace rovněž vzrůstala a záporná aktivační energie měla hodnotu $-19{,}2 \pm 0{,}8$ kJ/mol. Molekulární hmotnost polymeru byla pouze závislá na teplotě a na koncentraci monomeru a nebyla závislá na intenzitě světla ani na koncentraci VCl_4. Záporná aktivační energie, která pro radikálový průběh polymerace je nepravděpodobná, potvrzuje v souhlase s kinetickým průběhem reakce, že polymerace isobutylenu VCl_4 za spolupůsobení viditelné části světelného spektra je kationtová.

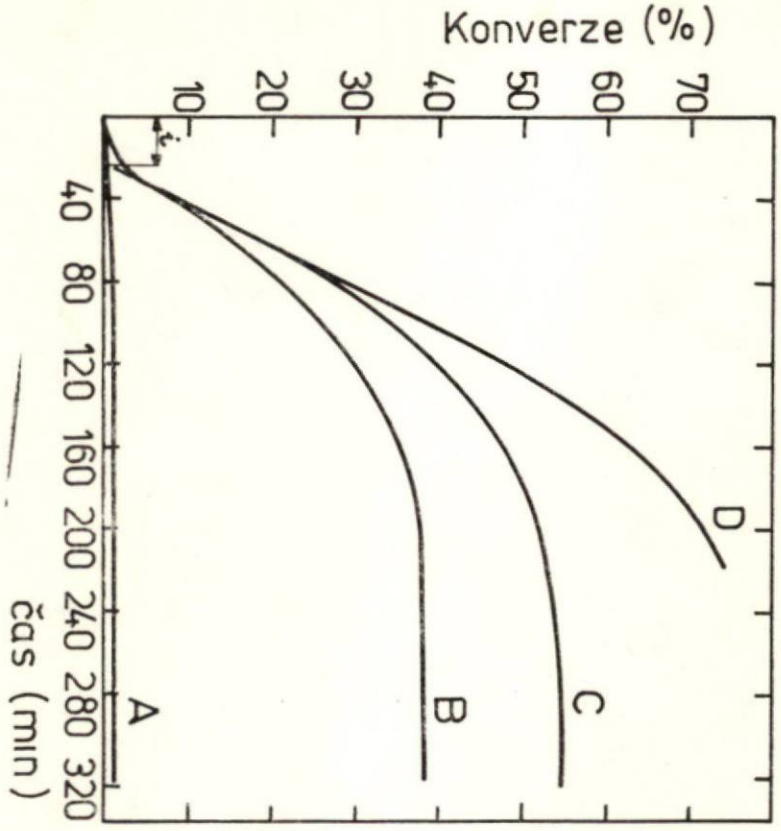
Pro podporu názoru, že iniciace probíhá jednoelektronovým přenosem monomeru na iniciátor v charge-transfer-komplexu isobutylen-VCl_4 po jeho excitaci světlem a nikoliv excitací samotného iniciátoru (VCl_4), prováděli autoři objevu polymerace při použití monochromatického světla [L. Toman, Fotochemicky iniciovaná polymerace isobutylenu, Disertace, Ústav makromolekulární chemie ČSAV, Praha 1974] o vlnové délce 579 nm. Při použité koncentraci iniciátoru ($VCl_4 = 1{,}86.10^{-3}$ mol/l) nedochází k absorpci VCl_4 v rozsahu vlnových délek 500 až 1000 nm, ale pouze k absorpci CT-komplexem. Rychlost polymerace za jinak stejných podmínek (polymerace v bloku při teplotě —20 °C) probíhala jen o málo pomaleji ($r_o = 5{,}6.10^{-5}$ mol/l) než polymerace, při které bylo použito světlo o vlnové délce 436 nm ($r_o = 8{,}7.10^{-5}$ mol/l), kde vedle CT-komplexu absorbuje také samotný VCl_4. [L. Toman, M. Marek, J. Jokl, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 12, 1897 (1974)].

Poznatky, které se získaly ze studia fotochemicky iniciované polymerace isobutylenu, byly také aplikovány i na diolefinické monomery jako butadien [J. Pilař, L. Toman, M. Marek, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 14, 2399 (1976)] a isopren (L. Toman, J. Pilař, J. Spěváček, M. Marek, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., in press).

Tím, že v reakčním prostředí lze produkovat karbeniové ionty, jejichž koncentrace je závislá na intezitě světla, může se polymerace provádět řízenou rychlostí změnou intenzity světla. To umožňuje provádět polymerace i ve vysoce koncentrovaných roztocích, jakož i v nepřítomnosti pomocného rozpouštědla, kde při použití běžných iniciátorů polymerace probíhají nekontrovatelně až explozivně rychle.

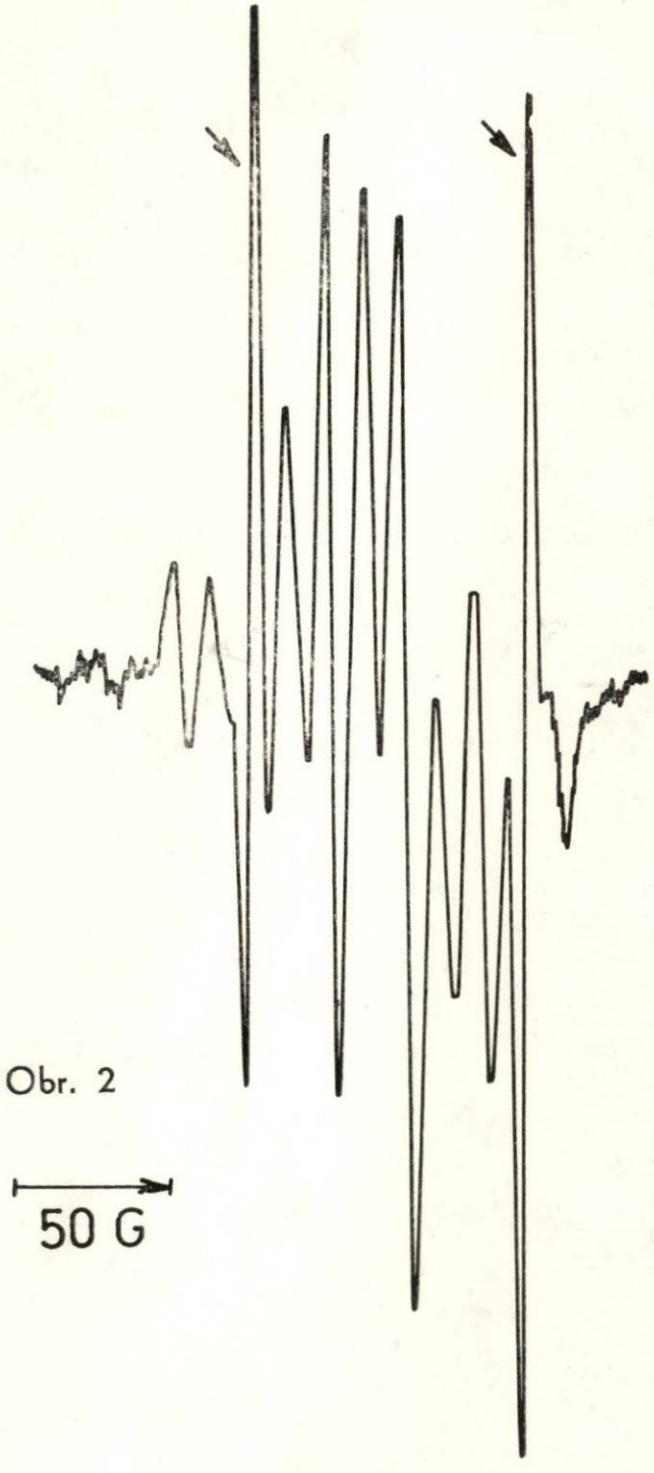
Objev, že polymerace probíhá účinkem viditelné části světelného spektra za přítomnosti halogenidů čtyřmocných přechodových kovů, má tudíž kromě teoretického významu i význam praktický, protože umožňuje přípravu zejména vysokomolekulárního polyisobutylenu a butylkaučuku (L. Toman, J. Pilař, J. Spěváček, M. Marek, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., in press; M. Marek, L. Toman, Conference Czechoslovakia-GDR, Alken 1973, Mariánské Lázně, Preprint C, 131) při ekonomicky výhodných podmínkách.

Severografia, n. p., závod 7, Most

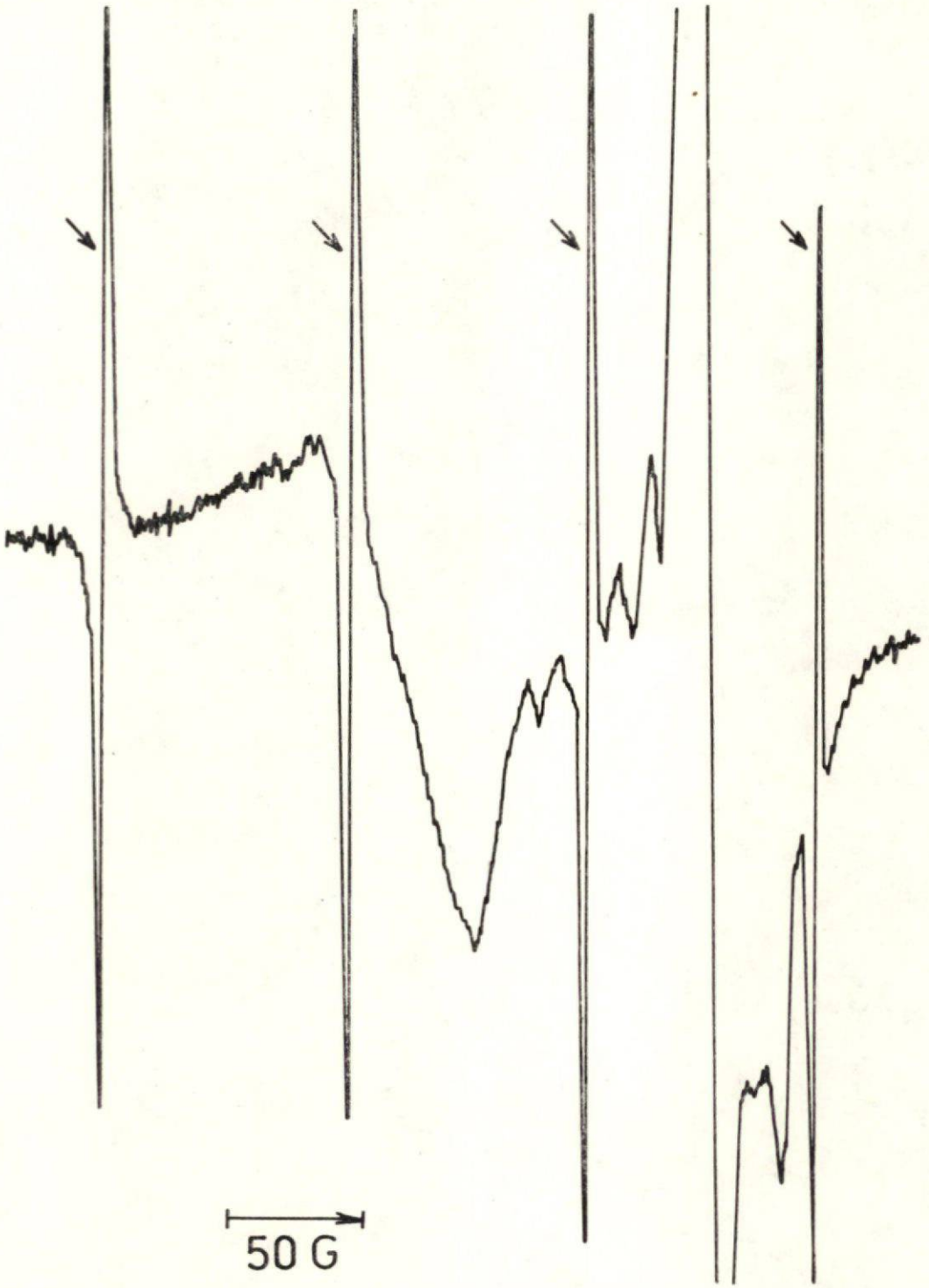


Obr. 1

Obr. 1 Průběh polymerace isobutylenu účinkem viditelné části světelného spektra v závislosti na době ozařování; $[VCl_4] = 3, 9.10^{-3}$ mol/l, $[M] = 1,23$ mol/l, $\lambda = 436$ nm, $I_o = 1,5.10^{17}$ q/l.s, teplota = —20 stupňů Celsia, i = indukční perioda (20 min.): reakční směs je ponechána ve tmě (A), je ozařována 30 minut (B), 40 minut (C), 220 minut (D)
[L. Toman, M. Marek, Makromol. Chem., 177, 3325 (1976)]



Obr. 2 ESR spektrum radikál-kationtu isobutylenu, které bylo získáno ozařováním směsi isobutylenu s VCl_4 v n-heptanu při teplotě —150 °C; $[VCl_4] = 3.10^{-2}$ mol/l, [isobutylen] = 0,6 mol/l, λ 400 — 480 nm [M. Marek, L. Toman, J. Pilař, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 13 1565 (1975)]



Obr. 3

Obr. 3 ESR spektrum peroxy-radikálu isobutylenu, které bylo získáno ozařováním směsi isobutylenu s $TiCl_4$ v přítomnosti kyslíku při teplotě —150 °C;
$[TiCl_4] = 3.10^{-2}$ mol/l, [isobutylen] = 0,6 mol/, $\lambda = 400 — 480$ nm
[M. Marek, L. Toman, J. Pilař, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 13, 1565 (1975)]