

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕКОТОРЫХ МОНОМЕРОВ
ПРИ ДИСПЕРГИРОВАНИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Н. А. Платэ, В. В. Прокопенко, В. А. Каргин

Ранее нами было показано [1], что в условиях интенсивного механического измельчения кварца, графита и поваренной соли можно вызвать полимеризацию ряда мономеров в отсутствие катализаторов и инициаторов полимеризации обычного типа. В настоящем сообщении будут рассмотрены некоторые особенности подобных реакций привитой полимеризации и свойств получающихся продуктов.

Эта работа была поставлена исходя из того, что в принципе поверхность твердого неорганического вещества, свободная от адсорбционных слоев посторонних веществ, в силу большого избытка свободной энергии на такой ненасыщенной поверхности должна обладать значительной реакционной способностью. Реакционность этой поверхности должна проявляться в резком усилении ее способности к адсорбции посторонних веществ, при водящем фактически в соответствующих условиях к хемосорбции, т. е. к образованию химической связи между такой поверхностью и молекулами сорбируемого вещества. Если таким посторонним веществом являются молекулы мономера, то, очевидно, можно ожидать непосредственного взаимодействия отдельных участков такой ненасыщенной поверхности, содержащих активные центры ионного или радикального типа с молекулами органического мономера с образованием в качестве первого этапа новой неустойчивой системы, имеющей уже активное начало на своей «органической» части. Нетрудно себе представить дальнейшую цепь ступеней присоединения, приводящую к росту полимерной молекулы на активных местах твердой поверхности.

Как уже было показано одним из нас совместно с Кабановым и Зубовым [2], методом молекулярных пучков можно получить чрезвычайно активные для инициирования полимеризации неорганические системы, испаряя ряд солей и металлов в высоком вакууме. В этом случае, если подходить строго, нельзя говорить о поверхности неорганического вещества, так как таким методом достигается диспергирование неорганических материалов до молекулярных или даже атомных размеров. Однако исключительно высокая реакционность подобных систем обязана в первую очередь тому, что стал возможным непосредственный контакт молекул мономера с молекулами или атомами неорганического вещества, свободными от обычно имеющихся адсорбционных и сольватирующих слоев.

С другой стороны, процессы возникновения твердой поверхности неорганических веществ, например, при их механическом диспергировании также должны приводить к получению весьма активных систем [1]. При механическом диспергировании происходит непрерывное раскалывание частиц измельчаемого материала с образованием новой твердой поверхности, очевидно, также свободной в первый момент от адсорбционных слоев и в силу этого обладающей значительной реакционной способностью.

Известно также, что при измельчении кварцевого песка в шаровой мельнице в присутствии бутанола и других органических веществ, как это показали Дойель и Гентили [3], можно получить кварцевый порошок со слегка органофильными свойствами, содержащий от 0,78 до 1,9% углерода (при содержании углерода в исходном продукте не выше 0,09—0,12%). Следует полагать, что здесь имеет место реакция между свежеобразованной поверхностью кварца, возникшей в процессе помола, и молекулами органических веществ.

Аналогичные результаты были получены Бенсоном и сотрудниками [4, 5] по органофилизации поверхности кварца и двуокиси титана при их размоле в шаровой мельнице в присутствии ряда органических соединений, включая некоторые мономеры.

Для инициирования полимеризации на поверхностях неорганических веществ нами был использован метод вибрационного измельчения твердых материалов [6] при помощи лабораторной эксцентриковой вибромельницы, работающей с частотой 50 гц и амплитудой колебания 5 мм. Помол осуществляли одновременно в четырех стальных барабанах емкостью 100 см³ каждый, заполненных стальными шарами диаметром 6 мм. Вибромельница представляла собой серийный образец конструкции, описанной в литературе [7]. При работе придерживались следующего режима: барабаны загружали соответствующими компонентами реакционной системы — измельчаемым веществом (обычно 15 г) и мономером (обычно 7 г) и затем производили диспергирование при комнатной температуре. Во избежание перегрева дробили периодически — по 3 минуты с последующим охлаждением системы, так что общее время помола в стандартных опытах составляло 30 мин. В отдельных опытах продолжительность измельчения варьировали от 20 сек. до 1,5 часа.

Таблица 1

Результаты полимеризации в условиях вибропомола

Мономер	Диспергируемое вещество									
	Fe	Ni	Mg	Графит	Сажа	Кварц	Силикагель	Силикатное стекло	ZnO	TiO ₂
Стирол	+	+	—	+	+	+	+	+	+	+
Метилметакрилат	+	+	+	+	+	+			+	+
Метилакрилат										+

Мономер	Диспергируемое вещество						
	NaCl	NH ₄ Cl	NaNO ₃	CaF ₂	CaCO ₃	BaSO ₄	Нафталин
Стирол	+	+	+	+	+	+	—
Метилметакрилат	+						
α-Метилстирол	+						
Акрилонитрил	+						

Диспергированные материалы и использованные мономеры приведены в табл. 1. Знак плюс свидетельствует о том, что данный мономер полимеризуется в условиях диспергирования данного твердого вещества. Знак минус свидетельствует об отсутствии полимеризации, а пустые клетки об отсутствии соответствующих данных.

Из этой таблицы ясно, что среди неорганических соединений, способных вызывать полимеризацию стирола и метилметакрилата, есть представители основных классов неорганических веществ — металлы, окислы и соли, вещества как кристаллического, так и аморфного строения. Список

таких веществ, как, впрочем, и список мономеров, можно легко расширить во много раз, так как дать исчерпывающую сводку всех возможных комбинаций мономеров и неорганических веществ невозможно.

Во всех случаях, кроме графита и сажи, диспергирование твердых веществ производили непосредственно в среде мономера. Графит и сажу мололи отдельно, а затем смешивали с мономером в атмосфере азота. Следует заметить, что если в первых опытах предварительное заполнение барабанов соответствующими компонентами и сам процесс помола проводили в атмосфере азота, то впоследствии от этого отказались, так как обнаружилось, что при диспергировании в закрытом барабане имевшийся в начале кислород воздуха не оказывает почти никакого влияния на эффективность процесса.

Полученную в результате реакции полимерно-мономерную массу, содержащую измельченный неорганический компонент, обрабатывали соответствующим растворителем — бензолом для полистирола и дихлорэтаном для полиметилметакрилата. Раствор полимера отфуговывали несколько раз от нерастворившейся части, и растворимую фракцию полимера выделяли из раствора осаждением метанолом. Все выделенные таким способом растворимые полимеры очищали многократным (до 15 раз) переосаждением и высушивали при температуре 50—60°.

Излагаемые ниже результаты относятся в основном к полимеризации стирола и метилметакрилата на кристаллическом кварце и поваренной соли.

При получении полимеров таким методом прежде всего заслуживало внимания сам факт полимеризации в отсутствие инициаторов и катализаторов обычного типа. Следовало убедиться в том, что инициирование полимеризации связано именно с процессами механического диспергирования неорганических веществ в процессе вибропомола, а не с посторонними факторами случайного характера. Подтверждением того, что полимер действительно образуется только при таких процессах дробления твердых веществ, могут служить следующие факты: 1. В отсутствие диспергируемого неорганического вещества в тех же условиях эксперимента выход полимера резко падает, составляя несколько процентов от обычного выхода его в присутствии такого вещества. В этом случае, как нам удалось убедиться, некоторая полимеризация мономера связана только с тем, что даже в отсутствие измельчаемого материала происходит натирание металлического железа от стенок барабана и мелющих шаров, инициирующего полимеризацию этих мономеров. С фактом присутствия железа приходилось считаться практически во всех опытах. Как оказалось, даже при использовании для барабанов нержавеющей стали высшего качества в стандартных опытах происходило натирание 1—2% по весу железа по отношению к диспергируемому материалу. 2. Воздействие частоты 50 гц на мономер в отсутствие диспергируемых материалов в течение сравнимого промежутка времени не приводит к его полимеризации. 3. Так как в процессе опыта происходило разогревание реакционной системы до 50—60°, то специальными опытами было показано, что ни один из исследованных мономеров, будучи нагреваем и охлаждаем в тех же экспериментальных условиях, но без диспергирования твердых веществ, не полимеризуется.

Таким образом для полимеризации в этих условиях необходимо наличие двух факторов: 1) присутствие твердого неорганического вещества и 2) наличие процесса диспергирования его, сопровождаемого изменением размеров твердых частиц.

В процессе вибропомола происходит очень сильное измельчение твердых веществ. Известно, что при вибрационном диспергировании кварца и цементов удельная поверхность этих материалов достигает нескольких десятков m^2/g , а в случае графита и значительно больших величин [8]. Мы неоднократно убеждались в том, что после помола измельченные твердые вещества образуют чрезвычайно устойчивые суспензии в органических

растворителях, а при вибропомоле таких веществ, как металлическое железо и магний, наблюдалось их самовозгорание при соприкосновении с кислородом воздуха после вскрытия барабана.

Степень превращения мономера в полимер зависит от продолжительности вибропомола и от соотношения между количеством измельчаемого твердого вещества и мономера. Величина этого соотношения существенным образом оказывается на условиях диспергирования. В стандартных опытах, как правило, выход растворимой части полимера составлял не более 20% от взятого мономера. При использовании малых количеств мономера удавалось добиться 100%-ной степени превращения.

На рис. 1, а приведена зависимость степени превращения от продолжительности вибропомола при соотношении кварца и стирола 15:7 (по весу) (здесь и далее для оценки степени превращения учитывалась только

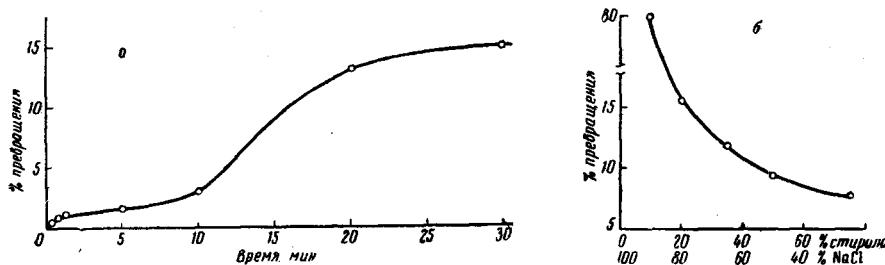


Рис. 1. Зависимость степени превращения:

а—от продолжительности вибропомола (система кварц—стирол), б—от соотношения компонентов (система NaCl—стирол)

растворимая часть полимера). Из рисунка видно, что количество полимера увеличивается соответственно продолжительности помола. Интересно отметить, что полимеризация начинается уже в первые моменты дробления твердого вещества, когда общая удельная поверхность еще мала, но уже идет непрерывное образование новой твердой поверхности. Сам факт инициирования полимеризации связан с процессом образования свежей поверхности. В принципе инициирование реакции можно, по-видимому, осуществить, например, при раскалывании какого-то куска твердого материала просто на две части. Из рис. 1, а следует, что в первые моменты помола степень превращения еще невелика, так как возникающих активных центров мало и они дезактивируются имеющимися в системе остатками кислорода воздуха и другими примесями (даные относятся к диспергированию в атмосфере азота). При дальнейшем диспергировании количество активных центров, а вместе с тем и выход полимера резко возрастают, а затем степень превращения перестает зависеть от времени помола. Это связано, по-видимому, с тем, что в результате полимеризации изменяется вязкость системы и ухудшаются условия для вибропомола, а следовательно, и для образования новых реакционных центров полимеризации.

На рис. 1, б приведена зависимость степени превращения от соотношения компонентов — поваренной соли и стирола — при одной и той же продолжительности измельчения — 30 минут. (Общее количество стирола и NaCl все время оставалось постоянным (20 г), варьировали соотношения между ними.) Видно, что наибольший выход полимера имеет место при меньших количествах мономера. Это объясняется лучшими условиями для помола в присутствии небольших количеств жидкости и просто малым абсолютным количеством полимеризующегося вещества. При увеличении содержания мономера степень превращения уменьшается также за счет возрастания вязкости и упругости системы и связанного с этим снижения эффективности помола.

После многократного фракционирования полистирола, полимерированного на кварце, из реакционной системы удалось выделить два различных продукта реакции. Один из них представлял собой растворимый в бензole слегка желтоватый порошок, размягчающийся при температуре 85—90°. Другой продукт представлял собой нерастворимую в бензole фракцию, состоящую в основном из кварца. Этот последний продукт хорошо прессовался в прессформе, образуя очень прочные таблетки, горел на воздухе и слегка набухал в органических растворителях.

Сходные по типу продукты были выделены и в случае метилметакрилата, полимеризованного на кварце.

При полимеризации стирола и метилметакрилата на NaCl конечные продукты реакции после отделения их от поваренной соли представляли собой полимеры, хорошо растворимые в соответствующих растворителях.

В табл. 2 приведены значения средневязкостных молекулярных весов растворимых фракций полистирола и полиметилметакрилата, полученных при диспергировании графита, кварца и поваренной соли. Из этих данных следует, что во всех случаях молекулярные веса образующихся полимеров не слишком высоки и лежат в пределах 20 000—30 000.

Термомеханические кривые для этих образцов, приведенные на рис. 2, также характерны для полистирола и полиметилметакрилата небольшого молекулярного веса, когда высокоэластическая площадка на кривых едва заметна (кривые 1—3).

Такие результаты связаны, по-видимому, с тем, что концентрация активных центров, вызывающих иницирование полимеризации, довольно велика. Произведенная недавно непосредственная оценка методом электрон-

Таблица 2
Молекулярные веса полимеров

Полимер	Молекулярный вес
Полистирол (на графите)	32 000
То же (на кварце)	20 000
» (на NaCl)	25 000
Полиметилметакрилат (на NaCl)	38 000

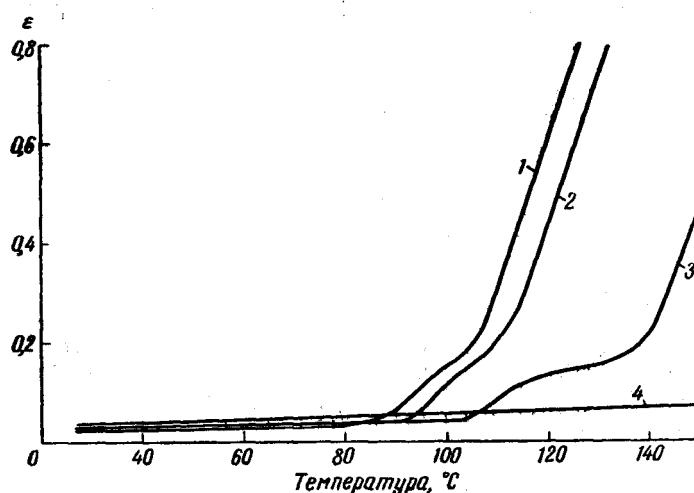


Рис. 2. Термомеханические свойства полимеров:

1 — полистирол на SiO_2 , растворимая фракция; 2 — полистирол на NaCl;
3 — полиметилметакрилат на NaCl; 4 — полистирол на SiO_2 , нерастворимая фракция

ного парамагнитного резонанса количества активных частиц при вибромоле кварца при температуре — 196° показала, что образуется в среднем $2 \cdot 10^{17}$ частиц на 1 г вещества [9]. При более высоких температурах

концентрация активных центров, естественно, меньше, но во всяком случае она остается достаточно большой, чтобы на эффективности процесса не сказывался кислород воздуха. В силу этого резко возрастает роль фактора рекомбинации и диспропорционирования растущих полимерных радикалов. Этому также способствуют реакции обрыва растущих цепей на стенках, роль которых могут играть поверхности шаров и барабана.

Другой причиной получения продуктов невысокого молекулярного веса является протекание наряду с полимеризацией и процесса деструкции образующихся полимерных цепей, если их длина превышает среднюю величину макромолекул, отвечающую данным экспериментальным условиям вибропомола. На протекание таких процессов указывают данные об уменьшении молекулярного веса полистирола [9] и крахмала [10] при их измельчении в вибромельницах.

С целью изучения состава образующихся полимеров некоторые образцы были подвергнуты спектральному анализу на спектрографе типа ИСП-22. Результаты анализа приведены в табл. 3. Интересно отметить, что растворимый полистирол, полимеризованный на кварце, после 15-кратного пересаждения содержал 5—7% Si и имел зольность ~8%. Это указывает на то, что при дроблении кварца происходит не только инициирование полимеризации, но и химическая прививка образующегося полимера к SiO_2 . Подобный процесс нетрудно себе представить, если иметь в виду, что при диспергировании кварца возникают радикалы типа $\text{Si} - \text{O} -$ или $\text{Si} -$ [9], и может иметь место вхождение неорганической системы кварца в образующийся полимер.

С другой стороны, формовочные свойства нерастворимого продукта полимеризации стирола на SiO_2 , его горючность и способность к набуханию в органических растворителях свидетельствуют о том, что этот продукт представляет собой, по-видимому, в основном SiO_2 , «разбавленный» химически связанным с ним полистиролом.

В случае полимеризации на NaCl имеет место только инициирование реакции на поверхности поваренной соли, так как ни в полистироле, ни в полиметилметакрилате после тщательного фракционирования не удалось обнаружить даже следов Na (табл. 3). Прививка образующегося поли-

Таблица 3

Результаты спектрального анализа полимеров

Образец	Содержание примесей, %					
	Si	Fe	Mg	Al	Cu	Na
Полистирол (на SiO_2 , растворимая фракция)	5—7	0,1	0,5	0,1	0,1	Не обнаружен
То же (на NaCl)	0,1	0,2	0,1	0,01	Следы	То же
Полиметилметакрилат (на NaCl)	0,1	0,1	0,1	0,01	»	»

мера к твердым поверхностям возможна, очевидно, только в случае образования устойчивой химической связи диспергируемого неорганического вещества с атомом углерода полимерной цепи.

Механизм подобных реакций полимеризации на обнаженных твердых поверхностях неорганических веществ должен быть различным в зависимости от характера химических связей в диспергируемом материале и природы мономера. Так, в частности, введенный в систему гидрохинон — ингибитор радикальной полимеризации — не оказал никакого влияния на эффективность полимеризации стирола при дроблении поваренной соли

и в то же время резко снизил степень превращения при полимеризации стирола на кварце. В первом случае процесс носит, очевидно, ионный характер, а во втором случае протекает с участием свободных радикалов. (Отметим, что существование свободных радикалов при диспергировании кварца было доказано экспериментально [9].) Возникновение активных центров, вызывающих инициирование полимеризации, связано с разрывом таких молекулярных связей, в результате которого образуются свободные радикалы или активные ионы. При дроблении кристаллов нафталина в среде стирола (табл. 1) были обнаружены только следы полистирола, образовавшегося в результате натирания железа. Это понятно, так как в случае нафталина конечным этапом даже предельного диспергирования, если бы его и удалось осуществить, является получение насыщенных молекул нафталина, а разрушение слабых сил межмолекулярного взаимодействия не приведет к образованию свободных радикалов. Осуществить же деструкцию самой молекулы нафталина с разрывом углерод-углеродных связей ароматического кольца и образованием свободных радикалов в этом случае не удается.

Таким образом, процессы интенсивного механического диспергирования широкого круга неорганических веществ можно использовать для инициирования полимеризации большинства мономеров в простых условиях и получать привитые сополимеры, содержащие компоненты неорганического и органического происхождения. Свойства таких продуктов можно варьировать в широких пределах. Особый интерес представляет возможность прививки органического полимера на поверхность металла, получения высокоактивных наполнителей и стойких полимерных красителей и покрытий.

В заключение отметим, что настоящий метод использования активной поверхности неорганических веществ в момент ее образования для инициирования полимеризации не является единственным. Для инициирования такого рода процессов могут быть использованы, как об этом упоминалось выше, метод молекулярных пучков [1], а также обменная химическая реакция между двумя солями [11].

В свою очередь метод вибрационного измельчения твердых веществ, примененный в настоящей работе, также является всего лишь одним из возможных методов механического дробления, правда весьма эффективным. Аналогичные результаты можно получить и при диспергировании неорганических материалов в шаровой или струйной мельницах и при использовании целого ряда других аппаратов для измельчения твердых веществ. Фактически речь идет о получении достаточно стабильной во времени некоторой концентрации активных центров радикального или ионного типа за счет образования свежей поверхности твердых веществ. Такая поверхность обладает максимальной катализитической активностью.

Считаем своим приятным долгом выразить глубокую благодарность Л. А. Фейгину за ценные советы и помощь при выполнении этой работы.

Выводы

Процессы интенсивного механического дробления твердых неорганических веществ, таких, как сажа, графит, кварц, поваренная соль, металлический магний, железо и другие, в условиях вибропомола использованы для инициирования полимеризации ряда мономеров в простых условиях. Полимеризация инициируется свободными радикалами или ионами, образующимися на свежей поверхности диспергируемых твердых веществ. Найденные приемы полимеризации позволяют получать привитые сополимеры на основе неорганических и органических компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. К аргин, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., 1, 330, 1959.
2. В. А. К аргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, Высокомолек. соед., 1, 265, 1959; В. А. Кабанов, В. П. Зубов, В. А. К аргин, Высокомолек. соед., 1, 1423, 1959.
3. Н. Дешел, R. Gentili, Helv. chim. acta, 39, 1586, 1956.
4. L. M. Agnew, M. F. Bechtold, R. E. Benson, Пат. США 2728732, 1955; R. E. Benson, Пат. США 2749248, 1956.
5. R. E. Benson, J. E. Castle, J. Phys. Chem., 62, 840, 1958.
6. М. Л. Моргулис, Вибрационное измельчение материалов, Промстройиздат, 1957.
7. М. И. Аронов, Приборы и техника эксперимента, 1959, № 1, 153.
8. Г. С. Ходаков, П. А. Ребиндер, Докл. АН СССР, 127, 1070, 1959.
9. П. Ю. Бутягин, А. А. Берлин, А. Э. Калмансон, Л. А. Блюменфельд, Высокомолек. соед., 1, 865, 1959.
10. H. Grohn, S. Augustat, J. Polymer Sci., 29, 647, 1958.
11. В. А. К аргин, В. А. Кабанов, Г. П. А ндронова, Высокомолек. соед., 1, 301, 1959.

POLYMERIZATION OF SOME MONOMERS DURING DISINTEGRATION OF INORGANIC SUBSTANCES

N. A. Plate, V. V. Prokopenko, V. A. Kargin

S u m m a r y

The intensive mechanical disintegration of a number of inorganic compounds of amorphous or crystalline structure—quartz, carbon black, graphite, sodium chloride, metallic iron and magnesium, zinc dioxide, calcium fluoride, etc.—in a vibro mill in a medium of common monomers leads to polymerization of the latter. Initiation of the polymerization is carried out by free radicals or active ions on the new surfaces of the solids formed during their disintegration.

The technique of polymerization developed permits a wide range of graft copolymers to be obtained on the basis of organic and inorganic components.