

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В СИСТЕМАХ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ  
МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПУЧКОВ**

***В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов***

Хорошо известно, что всякий полимеризационный процесс начинается с реакции инициирования. В настоящее время существует большое число способов инициирования полимеризации. Одни из них основаны на непосредственном возбуждении молекул мономера порциями энергии, подводимыми извне (фото и радиационная полимеризация). Другие обусловлены тепловыми соударениями молекул мономера (термическая полимеризация). Наконец, с целью инициирования может быть использована энергия частиц, образовавшихся в системе в результате химической реакции (например, распад молекул инициатора с образованием свободных радикалов).

В последние годы широкое распространение получили процессы гетерогенной полимеризации, инициируемые на твердых кристаллических катализаторах в присутствии сокатализаторов, образующих комплексы на кристаллической поверхности. Эти комплексы, как известно, служат активными центрами, и их геометрия и энергетика, по-видимому, определяют геометрию растущей полимерной цепи.

Известно, что в процессах гетерогенного катализа весьма существенную роль играют сверхстехиометрические атомы кристаллической поверхности катализатора. Эти атомы являются центрами скопления свободной поверхностной энергии, и их количество прямым образом связано с катализитической активностью. Возрастание числа таких атомов приводит к возрастанию катализитической активности. При прочих равных условиях этому возрастанию может способствовать увеличение поверхности катализатора за счет его диспергирования. Можно полагать, что, достигнув в пределе диспергирования кристалла, нерастворимого в реакционной среде, до атомных размеров, мы получим предельно активную катализическую систему. Фактически речь идет о получении хотя бы на короткое время пересыщенного истинного раствора нерастворимого вещества в реакционной среде.

Ряд таких систем нам удалось экспериментально осуществить и использовать для низкотемпературной полимеризации некоторых мономеров (стирола,  $\alpha$ -метилстирола, метилметакрилата, метилакрилата и изопрена). Для этой цели был применен метод «молекулярных пучков», разработанный Семеновым, Шальниковым и Рогинским [1, 2].

Прибор, использованный нами, представлял собой несколько видоизмененный вариант описанного много лет назад одним из нас совместно с Рабиновичем [3]. Схема его изображена на рис. 1. Прибор представляет собой два полых шара с горловинами. Шар 1 меньшего диаметра вставляется в шар большого диаметра 2 и закрепляется в нем с помощью шлифа 3. Наружный шар снабжен пятью отростками. Через отросток 4 в пространство между шарами вводится кварцевая шахтная электропечь 5, а к отросткам 6, 7 и 8 подпаиваются соответственно ампулы с мономером, растворителем и пустая резервная ампула. Вся система при помощи шлифа 9 может быть соединена с вакуумной установкой.

Опыты проводились следующим образом. В шахтную электропечь помещалась навеска кристаллического вещества (катализатор), подле-

жащего диспергированию, а в ампулы 6 и 7 наливались тщательно высущенные чистые мономер и растворитель; затем многократным вымораживанием в высоком вакууме из мономера и растворителя удалялись растворенные газы. После того как при очередном размораживании и замораживании мономера и растворителя в замкнутой и откаченной системе

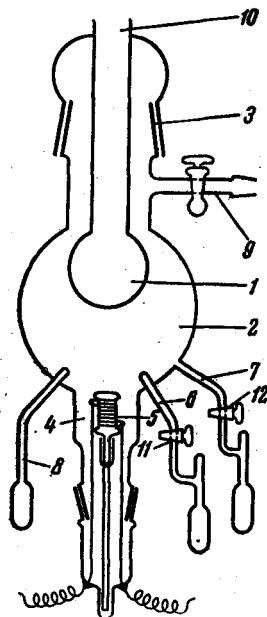


Рис. 1. Схема прибора

сохранялся высокий вакуум, во внутренний шар через отверстие 10 наливался жидкий азот, включался обогрев печи и уменьшалось охлаждение ампул 6 и 7. Температура в печи и в ампулах устанавливалась такой, чтобы при непрерывно действующих вакуумных насосах происходило медленное испарение кристаллического катализатора, находящегося в печи, мономера и растворителя. Скорость испарения мономера и растворителя можно было также регулировать при помощи кранов 11 и 12.

При установленном процессе на наружной поверхности шара 2, охлаждаемой жидким азотом, происходила совместная конденсация молекулярных потоков мономера, катализатора и растворителя. Скорость испарения жидких компонентов подбиралась так, чтобы соотношение мономера и растворителя в конденсате составляло 1 : 1. Можно считать, что при температуре жидкого азота коэффициенты конденсации исследованных нами веществ близки к единице. Это значит, что испаряемые частицы испытывают неупругие соударения с охлажденной поверхностью и, «прилипнув» к ней, оказываются неспособными осуществлять какие бы то ни было перегрушки. Иными словами, в процессе конденсации образуется неравновесный замороженный «раствор» атомов, молекул или ионов, из которых построены кристаллы испаряемого катализатора, в смеси мономера и растворителя.

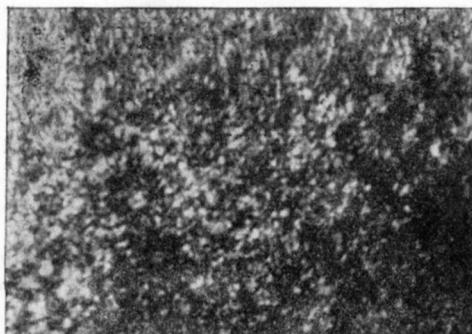
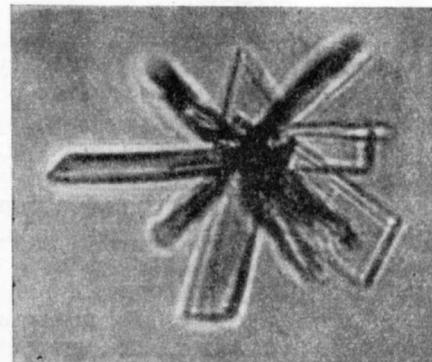
По окончании испарения выключалась печь, перекрывался кран, соединяющий систему с вакуумной установкой, из охлаждаемого шара удалялся жидкий азот, и замороженный конденсат оттаивал в вакууме.

Таким путем мы исследовали ряд систем мономер — растворитель — катализатор и мономер — катализатор.

Если в качестве мономера взять стирол,  $\alpha$ -метилстирол или изопрен, в качестве растворителя  $n$ -гептан, а в качестве катализатора безводный хлористый бериллий и совместно сконденсировать молекулярные пучки этих веществ, то на охлаждаемой поверхности образуется оранжево-желтый слой замороженного «раствора». После удаления жидкого азота из внутреннего шара в «растворе» еще на грани его плавления происходит мгновенная полимеризация, в процессе которой оранжево-желтая окраска системы исчезает. Образовавшийся полимер остается на наружной поверхности шара 2 в виде пленки. На рис. 2 изображена картина этой пленки, наблюдаемая в микроскоп. Видно, что в массе полимера распределены мелкие кристаллы хлористого бериллия, которые светятся при рассмотрении в поляризованном свете. Процесс полимеризации происходит одновременно с процессом кристаллизации при оттаивании «раствора». Рост кристаллов хлористого бериллия до более крупных размеров оказался невозможным из-за очень быстрого возрастания вязкости среды при полимеризации.

Для того чтобы убедиться, что процесс полимеризации стирола и  $\alpha$ -метилстирола в описанной системе связан с существованием в нем молекулярно-диспергированного хлористого бериллия, были поставлены сле-

дующие опыты. На охлаждаемую поверхность шара 2 конденсировались молекулярные пучки хлористого бериллия и *n*-гептана. Ампула с мономером при этом была отсоединенна от системы с помощью крана 10. Затем при закрытом кране 12 прибор отсоединялся от вакуумной установки, из внутреннего шара удалялся жидкий азот, и прибор закреплялся в на-

Рис. 2. Увеличение 600<sup>х</sup>Рис. 3. Увеличение 750<sup>х</sup>

клонном положении так, чтобы коллоидный раствор хлористого бериллия в *n*-гептане при оттаивании стекал в резервную ампулу 8. Кристаллизация при оттаивании «раствора» в этом случае происходит в отсутствие мономера. Как и в первом случае при оттаивании оранжево-желтая дисперсия хлористого бериллия обесцвечивается. Затем содержимое ампулы 8 замораживалось, открывался кран 11 и мономер из ампулы 6 перегонялся в ампулу 8. По окончании перегонки ампула 8 оттаивалась от прибора и нагревалась до комнатной температуры. Полимеризация в ампуле 8 не происходила ни при оттаивании смеси, ни по истечении многих часов после оттаивания. Содержимое ампулы 8 представляло собой взвесь мелких кристаллов хлористого бериллия в смеси мономера и растворителя. Состав системы был таким же, как и в первой группе опытов. На рис. 3 изображена картина, наблюдаемая в микроскопе при рассмотрении содержимого ампулы 8, помещенной в стеклянный капилляр, вскоре после размораживания. Можно видеть более или менее правильно образованные кристаллки хлористого бериллия, «плавающие» в смеси стирола и *n*-гептана. Таким образом, если процесс формирования кристаллов происходит в отсутствие мономера, то при последующем его добавлении в систему катализатор оказывается неактивным и неспособным инициировать полимеризацию. Это значит, что процесс полимеризации связан с кратковременным существованием в среде мономера молекулярно диспергированной твердой фазы.

Проводя аналогичные опыты, мы убедились, что полимеризация стирола и  $\alpha$ -метилстирола происходит также при размораживании дисперсий хлористого лития в среде мономера.

Металлический магний, возгонянный совместно с метилакрилатом, метилметакрилатом или акрилонитрилом в условиях, описанных выше, мгновенно полимеризует эти мономеры.

Ни хлористый бериллий, ни хлористый литий, ни металлический магний в кристаллическом состоянии в обычных условиях не являются инициаторами полимеризации соответствующих мономеров.

Понятно, что метод молекулярных пучков является только одним из многих возможных способов получения полимеризующих поверхностей путем диспергирования кристаллов в присутствии мономера. В этом случае, по-видимому, достигается предельная степень диспергирования.

Другой путь заключается, например, в интенсивном механическом дроблении кристаллов в среде мономера. Такая возможность была показана одним из нас совместно с Платэ [4].

В данной статье мы воздерживаемся от рассмотрения конкретных механизмов взаимодействия мономерных молекул с частицами катализатора. Этот механизм безусловно зависит от химической природы мономера и кристалла и может быть связан с прямой передачей электрона молекуле мономера или поляризацией двойной связи соответствующими ионами. Следует отметить, что температуры, при которых протекает очень быстрая полимеризация в рассмотренных нами системах, необычайно низки. Для стирола,  $\alpha$ -метилстирола и изопрена они близки к температурам плавления этих мономеров, так как мономер полимеризуется непосредственно в процессе плавления, не успевая стекать с поверхности шара, на которую производилась конденсация. Полимеризация метилметакрилата и акрилонитрила магнием происходит мгновенно при температурах, близких к температуре жидкого азота.

Быстрые полимеризационные процессы при столь низких температурах в данном случае, по-видимому, обусловлены присутствием в системах готовых активных центров и отсутствием заметных стерических препятствий при присоединении каждого очередного звена к растущей цепи.

### Выводы

В настоящей работе на примере хлористого бериллия, хлористого лития и металлического магния удалось показать, что для эффективного инициирования полимеризации могут быть использованы кристаллические вещества, диспергированные в нерастворяющих мономерных средах до атомно-молекулярных размеров. В кристаллическом состоянии при обычных условиях эти вещества не являются инициаторами полимеризации.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова  
Химический факультет  
Кафедра высокомолекулярных соединений

Поступила в редакцию  
14 I 1959

### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, А. И. Шальников, Z. Physik, 38, 738, 1926.
2. С. З. Рогинский, А. И. Шальников, ЖРФХОч. физ., 60, 309, 1928.
3. А. И. Рабинович, В. А. Каргин, Е. В. Фодиман, ЖФХ, 2, 64, 1931.
4. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., 1, 330, 1959.

### POLYMERIZATION IN SYSTEMS PRODUCED BY THE MOLECULAR RAY METHOD

V. A. Kargin, V. A. Kabanov, V. P. Zubov

#### С у м м а р у

As illustrated with the aid of beryllium chloride, lithium chloride and metallic magnesium it has been shown that for the effective initiation of polymerization crystalline substances may be employed dispersed in the monomer medium to atomic dimensions. In the crystalline state under ordinary conditions these substances are not initiators of polymerization.