

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том I

1959

№ 2

ГЕТЕРОГЕННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАТА НАТРИЯ В ПРИСУТСТВИИ ДРУГИХ СОЛЕЙ

В. А. Каргин, В. А. Кабанов, Г. П. Андрианова

В последние годы появился ряд работ, посвященных изучению полимеризации мономеров в твердом состоянии [1—5]. Для осуществления подобного рода процессов обычно применяют излучения высокой энергии. В настоящей работе нам удалось показать, что для инициирования полимеризации кристаллических мономеров можно использовать также гетерогенные химические реакции.

Изучая системы акрилат натрия — LiCl и акрилат натрия — MgCl_2 , мы нашли, что если к смеси акрилата натрия с хлористым литием или с хлористым магнием, взятых в виде кристаллических солей, добавить 50%-ный раствор этанола в воде, в количестве, достаточном лишь для увлажнения кристаллов, то в системе происходит быстрая полимеризация акрилата. Полимеризация начинается одновременно с увлажнением кристаллов. Особенно эффективно процесс полимеризации протекает при умеренном нагревании. В результате реакции смесь кристаллов в системе превращается в твердую монолитную массу, липкую очень незначительно на-бухающую в избытке 50%-ного этанола.

Для осуществления реакции процесс смешения твердых солей с растворителем следует производить в тщательно эвакуированной системе, причем предварительно из растворителя необходимо удалить растворенные газы. Если растворитель к смеси солей добавить на воздухе, а удаление растворенных газов произвести уже из готовой увлажненной смеси, то в такой системе полимеризация не происходит даже после 50-часового нагревания ее в запаянной ампуле при температуре 100°. Этот много-кратно воспроизводимый результат свидетельствует о том, что процесс полимеризации вызывается реакцией, происходящей непосредственно в момент увлажнения смеси твердых кристаллических солей, и что эта реакция оказывается неэффективной, если она протекает на воздухе. Такой реакцией, по всей вероятности, является реакция обмена между акрилатом натрия и хлористым литием или хлористым магнием, в результате которой в системе образуется новая твердая фаза — хлористый натрий, менее растворимая в водном спирте, чем исходные соли. Действительно, не трудно убедиться, что при смешении концентрированных растворов акрилата натрия и хлористого лития или хлористого магния в 50%-ном спирте выпадают кристаллы поваренной соли.

Представление о реакции обмена, приводящей к образованию в системе новой твердой фазы, как источнике инициирования полимеризации подтверждается тем, что в смеси акрилат лития — LiCl — 50%-ный спирт, приготовленной в аналогичных условиях, но где, естественно, при добавлении 50%-ного спирта не происходит образования твердой фазы, полимеризация практически не наблюдается даже при длительном нагревании смесей в запаянных ампулах.

Для проведения опытов применялась следующая методика. В ампулу 1 (рис. 1), снабженную одним широким и двумя узкими отростками, в сухой камере помещали навески солей. (Применение сухой камеры необходимо при взятии навесок ввиду

гигроскопичности LiCl.) После этого широкое отверстие запаивали и к одному из отростков ампулы 1 припаивали ампулу 2. Другой отросток ампулы 1 припаивали к отростку вакуумной установки. Затем в свободный отросток ампулы 2 наливали необходимое количество водного спирта, после чего отросток запаивали. Далее содержимое ампулы 2 замораживали жидким азотом, и в системе создавали вакуум

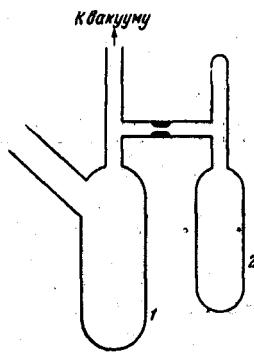


Рис. 1

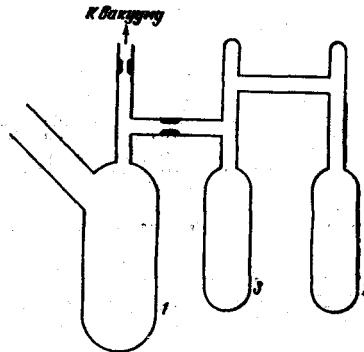


Рис. 2

10^{-6} мм рт. ст. Затем систему при помощи крана отделяли от вакуумной установки, и размораживали растворитель в ампуле 2. При этом из него выделялись растворенные газы. Эта операция повторялась до тех пор, пока в результате последовательного размораживания и замораживания растворителя вакуум в системе переставал падать (6—8 раз). Далее систему сообщающихся ампул под вакуумом отпаивали от вакуумной установки, растворитель размораживали, а охлаждению жидким азотом подвергали ампулу 1, содержащую смесь кристаллических солей. При этом растворитель через шаровую фазу переходил из ампулы 2 в ампулу 1. После окончания перегонки ампулу 1, содержащую смесь солей с замороженным растворителем, отпаивали от ампулы 2 и помещали в термостат, нагретый до нужной температуры.

Если в полимеризуемую смесь вместе с 50%-ным спиртом было необходимо ввести другое растворимое в нем твердое вещество, то между ампулами 1 и 2 впаивали ампулу 3 (рис. 2), в которую помещали навеску добавляемого вещества. В этом случае после вымораживания растворитель из ампулы 2 перегоняли в ампулу 3, откуда раствор третьего твердого компонента уже просто переливали в ампулу 1.

По окончании полимеризации ампулу 1 вскрывали и образовавшийся полимер отмывали от низкомолекулярных солей 50%-ным этианолом до отрицательной реакции промывных вод на ион хлора. Если было необходимо определить количество образовавшегося полимера с тем, чтобы затем рассчитать степень конверсии, то по окончании отмычки от низкомолекулярных солей полимер в виде набухшего, но нерастворимого геля многократно обрабатывали водным раствором соляной кислоты, а затем снова отмывали 50%-ным этианолом до отрицательной реакции на ион хлора. Этим достигалось превращение смешанной полимерной соли в поликислоту. Контролем за полнотой превращения служила окраска пламени при сжигании полимера и определение зольности. Поликислоту высушивали и взвешивали.

Для выяснения влияния агрегатного состояния солей в процессе полимеризации были поставлены следующие опыты.

1. Вместо смешения кристаллического акрилата натрия с кристаллическим хлористым литием и последующего добавления в вакууме 50%-ного спирта сливали насыщенные растворы этих солей в 50%-ном этианоле. Смешение растворов также производилось в вакууме. Перед смешением каждый раствор в отдельности тщательно обезгаживался. В этом случае сразу после слияния растворов солей выпадает кристаллический осадок хлористого натрия, однако полимер практически не образуется ни в момент осаждения NaCl, ни при последующем 24-часовом прогреве смеси в запаянных ампулах при 100° .

2. К кристаллическому LiCl добавлялся в вакууме насыщенный раствор акрилата натрия. В этом случае полимеризация также практически не происходила ни при смешении компонентов, ни при последующем прогреве смеси в запаянных ампулах. В результате прогрева образовалось лишь исчезающее малое количество низкомолекулярного полимера, растворявшегося в 50%-ном этианоле.

3. К кристаллическому акрилату натрия в вакууме добавлялся раствор LiCl в 50-%ном этаноле. В этом случае процесс полимеризации происходил почти так же эффективно, как и в случае добавления растворителя к смеси кристаллических солей.

Описанные опыты показывают, что для успешного осуществления полимеризации в системе акрилат натрия — LiCl необходимо, чтобы мономер находился в кристаллическом состоянии и чтобы в процессе реакции обмена между солями, протекающей в гетерогенной системе, образовалась новая кристаллическая фаза — хлористый натрий.

Мы изучили зависимость величины конверсии мономера от времени полимеризации в системе акрилат натрия — LiCl при 80°.

Полимеризация проводилась путем добавления 50-%ного этанола к смеси кристаллических солей. За начальный момент полимеризации принимался момент погружения ампулы со смесью солей в замороженный растворителем в термостат. Через определенное время ампула с реакционной смесью вынималась из термостата, вскрывалась и образовавшаяся полимерная соль согласно описанной выше методике отмывалась от низкомолекулярных солей, переводилась в поликислоту, которая затем высушивалась и взвешивалась.

Результаты измерений представлены в табл. 1 и на рис. 3, где по оси абсцисс отложено время полимеризации, а по оси ординат — величина конверсии.

Таблица 1

Зависимость величины конверсии акрилата натрия от времени полимеризации в присутствии хлористого лития.

Температура $80 \pm 0,1^\circ$. Навеска акрилата натрия — 2,02 г. Количество 50-%ного C_2H_5OH — 3,0 мл

№ опыта	Время, мин.	Навеска LiCl, г	Конверсия	№ опыта	Время, мин.	Навеска LiCl, г	Конверсия
1	5	3,00	4	5	60	3,20	52
2	10	3,25	24	6	120	3,24	57
3	20	3,15	37	7	180	3,21	58
За	20	3,21	35	8	240	3,37	55
4	30	3,19	49	9	300	3,3	52
				10	420	2,87	60

Видно, что процесс полимеризации в системе начинается сразу при размораживании растворителя без индукционного периода и практически заканчивается уже в первые 30 минут. Восходящая ветвь кривой рис. 3 спрямляется в координатах логарифм времени — процент конверсии.

При низких температурах скорость полимеризации, по-видимому, определяется скоростью распределения растворителя в системе и его диффузии через уже образовавшуюся полимерную фазу.

В этом удалось наглядно убедиться при помощи следующих опытов.

Вместо ампулы 1 (рис. 1) в систему была введена ампула 1а, дно которой переходило в длинный тонкостенный капилляр (рис. 4), набитый смесью кристаллических солей акрилата натрия и LiCl. В остальном методика проведения опыта повторяла описанную выше. При перегонке растворителя из ампулы 2 в ампулу 1а ампула 1а глубоко погружалась в сосуд Дьюара с жидким азотом. В результате этого растворитель конденсировался в верхней части ампулы 1а, образуя замороженный слой на ее стеклах. По окончании перегонки ампула 1а отпаявалась и помещалась перед объективом горизонтального микроскопа так, что можно было наблюдать процессы, происходящие в капилляре, наполненном смесью солей, по мере проникновения в него оттаивающего растворителя. Опыты проводились при комнатной температуре (20°).

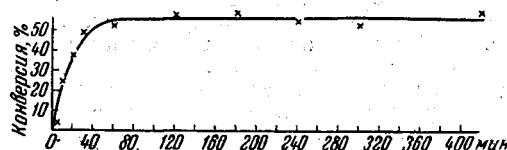


Рис. 3. Зависимость процента конверсии мономера от времени полимеризации

Действительно, в микроскоп было видно, что по мере диффузии растворителя в глубь капилляра с солями в смоченной части столбика соди немедленно происходит образование слегка набухшей полимерной массы. Практически в каждый данный момент времени меняющаяся граница между увлажненной и неувлажненной частью смеси солей в капилляре является одновременно границей между полимерной и мономерной фазой. В ходе опыта скорость проникновения жидкости в глубь капилляра с солями быстро убывала, вследствие трудности диффузии через полимерную массу, образовавшуюся в верхней части капилляра.

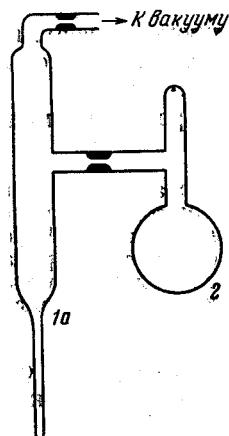


Рис. 4

Далее было установлено, что процесс полимеризации в системе акрилат натрия — LiCl — водный раствор этанола может происходить при -30 , -40 и даже при -50° . Для полимеризации при этих температурах брались соответственно 50 , 70 - и 80% -ный этанол. Количество полимера, образующиеся при этом, меньше, чем при высокотемпературной полимеризации. Это связано с чрезвычайно малыми скоростями диффузии растворителя при этих температурах. Кристаллическая смесь при соприкосновении с растворителем обводняивается слоем полимера и дальнейшая диффузия растворителя в глубь системы практически не происходит.

Сам факт протекания полимеризации при столь низких температурах весьма интересен. Он свидетельствует о том, что активные центры, образующиеся в системе в результате реакции обмена между солями, достаточно реакционноспособны и не требуют дополнительной термической активации. Вместе с тем стерические препятствия, возникающие в процессе объединения звеньев в полимерную цепь, по-видимому, не значительны благодаря упорядоченному и относительно фиксированному расположению этих звеньев в решетке кристалла. Интересно, что молекулярный вес поликрилатов, образующихся при проведении полимеризации, в условиях низких температур оказывается ниже, чем при высокотемпературной полимеризации.

Введение в систему вместе с растворителем типичного радикального ингибитора — гидрохинона — в количестве 1% от веса мономера не предотвращает полимеризацию.

Введение гидрохинона осуществлялось следующим образом. Навеска гидрохинона помещалась в промежуточную ампулу 3 (рис. 2), куда из ампулы 2 переносился обезгаженный растворитель. Гидрохинон растворялся в водном спирте и приготовленный раствор в вакууме переливался в ампулу 1 со смесью кристаллических солей.

Представляет интерес выяснить далее, существует ли связь между количеством хлористого лития, добавленного в систему, и количеством образующегося полимера. С этой целью мы определили выход полимера в результате 2-часового нагревания ампул с реакционной смесью, содержащими постоянные количества акрилата натрия и 50% -ного спирта, но различные количества LiCl. Полимеризация проводилась в термостате при температуре $80 \pm 0,1^\circ$. При рассмотрении кривой рис. 3 видно, что за это время полимеризация в системе при данной температуре уже успевает закончиться. Результаты измерений представлены в табл. 2 и на рис. 5, где

Таблица 2

Зависимость предельной величины конверсии мономера от содержания LiCl. Время полимеризации 2 часа. Температура $80 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Навеска акрилата — 2,02 г. Количество 50% -ного $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ — 3,0 мл

№ опыта	Навеска LiCl, г	Конверсия, %
1	0,13	16
2	0,24	29
3	0,31	50
4	0,58	58
5	1,18	59
6	3,24	58
7	4,58	33
8	5,24	14
9	6,73	9
10	9,69	5

с реакционной смесью, содержащими постоянные количества акрилата натрия и 50% -ного спирта, но различные количества LiCl. Полимеризация проводилась в термостате при температуре $80 \pm 0,1^\circ$. При рассмотрении кривой рис. 3 видно, что за это время полимеризация в системе при данной температуре уже успевает закончиться. Результаты измерений представлены в табл. 2 и на рис. 5, где

по оси абсцисс отложено количество добавленного хлористого лития в граммах, а по оси ординат — предельная величина конверсии, показывает, что при малых содержаниях LiCl в смеси с увеличением его содержания возрастает и величина конверсии, которая достигает некоторой предельной величины. При дальнейшем увеличении содержания хлористого лития величина конверсии падает. Следует отметить, что в интервале концентраций LiCl в смеси, в котором наблюдается увеличение процента превраще-

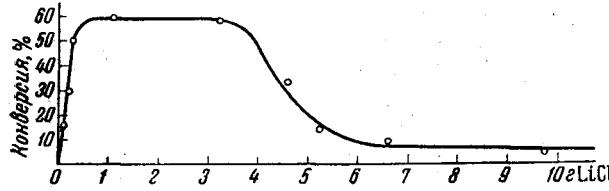


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость предельной величины конверсии мономера от содержания LiCl в системе

Рис. 6. Зависимость числа молей заполимеризованного мономера от числа молей LiCl, введенных в систему

ния мономера, число молей заполимеризованного мономера оказывается равным числу молей добавленного хлористого лития (рис. 6). Это тоже указывает на то, что реакция обмена между солями, протекающая в гетерогенной системе, по всей вероятности тесно связана с процессом инициирования полимеризации.

Аналогичные опыты были поставлены для установления связи между количеством растворителя, добавленного в систему, и предельной величиной конверсии мономера. В этом случае количества акрилата натрия и хлористого лития каждый раз брались постоянными, а варьировалось количество 50%-ного этанола. Полимеризация проводилась при $80 \pm 0,1^\circ$ в течение 2 часов. Результаты измерений представлены в табл. 3 и на рис. 7, где по оси абсцисс отложено число миллилитров растворителя, добавленного в систему, а по оси ординат предельная величина конверсии мономера. Видно, что для выбранного соотношения солей существует некоторое оптимальное количество растворителя, при котором достигается максимальный процент конверсии.

В начале статьи уже указывалось, что после полимеризации реакционная смесь представляет собой твердую монолитную массу, при первых промывках почти не набухающую в 50%-ном этаноле. В дальнейшем, по мере удаления низкомолекулярных солей, набухаемость полимера значительно возрастает. Естественно предположить, что отверждение, «схватывание» реакционной массы обусловлено образованием кристаллизационной структуры за счет возникновения неравновесных контактов между кристаллами NaCl, «зарождающимися» в условиях больших относительных пересыщений, и кристаллами мономерной соли. Можно думать, что именно с возникновением таких контактов связан процесс инициирования по-

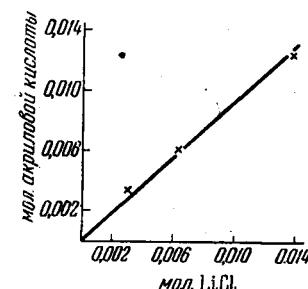


Рис. 6

Таблица 3
Зависимость предельной величины конверсии мономера от количества добавленного 50%-ного C_2H_5OH .
Навеска акрилата — 2,02 г

№ опыта	Навеска LiCl, в г	50%-ный C_2H_5OH , мл	Конверсия, %
1	3,46	0,5	5
2	3,63	1	10
3	3,29	2	27
4	3,24	3	60
5	3,46	5	21
6	3,35	6	10
7	3,24	10	5

лимеризации в изученных нами системах. (Отметим, что в полимерных средах такие неравновесные контакты должны быть гораздо более долговечными.) Возможно, что в данном случае источником инициирования является избыточная свободная поверхностная энергия образующихся кристаллов NaCl , которая реализуется в возникновении неравновесных кристаллизационных контактов между кристаллами NaCl и кристаллами мономерной соли. Центрами инициирования могут служить дефекты в кристаллической структуре, возникающие по месту контактов, например «лишние» ионы, «застрекающие» в решетке мономера.

Если принять, что образование таких контактов является составной частью процесса инициирования, то можно объяснить характер кривых рис. 5 и 7. Так, например, падение величины конверсии мономера с увеличением содержания кристаллического LiCl в системе при постоянной концентрации мономера и растворителя (рис. 5) может быть объяснено следующим образом.

Рис. 7. Зависимость предельной величины конверсии от количества растворителя

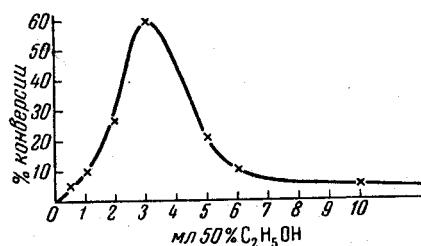
Чрезмерное возрастание количества твердого гидратируемого компонента (LiCl) в системе приводит к тому, что количество вводимого растворителя оказывается недостаточным для успешного протекания реакции обмена и образования новой фазы. С этих же позиций можно объяснить и максимум на кривой зависимости предельной величины конверсии от количества растворителя, вводимого в систему, при постоянном содержании акрилата натрия и хлористого лития. Малые количества растворителя оказываются недостаточными по только что указанной причине, а слишком большие затрудняют образование необходимых кристаллизационных контактов.

Для проверки предположения о влиянии кристаллизационных контактов на процесс полимеризации в качестве растворителя мы вводили 1%-ный раствор поверхности-активного вещества (олеата натрия) в водном спирте. При этом оказывалось, что предельная величина конверсии мономера снижается примерно в 3 раза. Аналогичное снижение наблюдается и в том случае, если перед полимеризацией кристаллы акрилата натрия обработать разбавленным раствором ацетилцеллюлозы в ацетоне и высушить. Введение поверхности-активного вещества, сорбирующегося на кристаллах в первом случае, или покрытие кристаллов мономера тонкой ацетилцеллюлозной пленкой во втором мешает образованию кристаллизационных контактов и, следовательно, препятствует инициированию полимеризации.

Как уже указывалось выше, полимеризация не происходит, если добавление растворителя произвести на воздухе и только после этого из смеси удалить растворенные газы. Это обстоятельство может быть связано со следующим. В системе, содержащей растворенные газы, центры «зарождения» новой кристаллической фазы одновременно должны служить и центрами газообразования. Поэтому растущий кристаллик в такой системе оказывается окруженым газовой оболочкой, которая может препятствовать инициированию.

Выводы

В работе показано, что для инициирования полимеризации кристаллического акрилата натрия в системе акрилат натрия— LiCl —50%-ный $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и акрилат натрия— MgCl_2 —водный $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ может быть использована гетерогенная реакция обмена между солями. Существен-



ную роль в процессе инициирования играет образование новой твердой кристаллической фазы и ее контактирование с кристаллами мономерной соли.

В настоящее время в нашей лаборатории проводится детальное изучение подобных реакций и свойств образующихся полимеров.

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

Поступила в редакцию
14 I 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. J. V. Schmits, E. J. Lawton, Science, 113, 718, 1951.
2. T. G. Majary, J. Polymer Sci., 15, 297, 1955.
3. R. B. Mesrobian, P. Ander, D. S. Ballantine, G. S. Dienes, J. Chem. Phys., 22, 565, 1954.
4. A. J. Restaino, R. B. Mesrobian, H. Morawetz, D. S., Ballantine, G. S. Dienes, D. J. Metz, J. Am. Chem. Soc., 78, 2939, 1956.
5. R. Schulz, A. Henglein, Ang. Chem., 67, 232, 1955.

THE HETEROGENEOUS POLYMERIZATION OF SODIUM ACRYLATE IN THE PRESENCE OF OTHER SALTS

V. A. Kargin, V. A. Kabanov, G. P. Andrianova

S u m m a r y

It has been shown that for the effective initiation of the polymerization of crystalline sodium acrylate in the heterogeneous systems sodium acrylate—lithium chloride—aqueous ethyl alcohol and sodium acrylate—magnesium chloride—aqueous ethyl alcohol the exchange reaction between the salts may be utilized to form a new crystalline phase—sodium chloride. The formation of crystals of a new phase and their contacting with crystals of the monomer salt plays a significant role in the initiation.