

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ МЕХАНОХИМИИ ПОЛИМЕРОВ

**Х. ИНИЦИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ РАДИКАЛАМИ,
ОБРАЗУЮЩИМИСЯ ПРИ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ДЕСТРУКЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ**

А. А. Берлин, А. М. Дубинская

Радикальный механизм ультразвуковой деструкции полимеров до последнего времени доказывался рядом косвенных методов, основанных на исследовании влияния на этот процесс акцепторов радикалов и инициирования полимеризации мономеров в присутствии высокомолекулярных веществ [1—6]. Второй способ доказательства возникновения макрорадикалов представляет тем больший интерес, что он может являться основой для разработки синтеза блок-привитых сополимеров при действии ультразвуковых колебаний (УЗК) на различные системы полимер — мономер.

Несмотря на очевидную актуальность исследования возможности инициирования полимеризации макрорадикалами, образующимися при ультразвуковой деструкции полимеров, этот вопрос остается еще окончательно не разрешенным. Причина такого положения прежде всего в том, что во всех опубликованных работах [1, 2, 5] ультразвуковая полимеризация мономеров в присутствии полимеров осуществляется в водных средах. Наличие же даже малых количеств воды может инициировать полимеризацию вследствие образования HO -радикалов как в присутствии, так и в отсутствие полимеров.

В данной работе исследуется ультразвуковая деструкция и блок-привитая сополимеризация в неводных средах. Объектами исследования являлись свободные от влаги растворы полиметилметакрилата в акрилонитриле, метилметакрилате и стироле.

Экспериментальная часть

Полиметилметакрилат подвергали переосаждению из смеси бензола с хлороформом метанолом. Мономеры очищали от ингибиторов, тщательно высушивали над хлористым кальцием, а затем металлическим натрием и подвергали двукратной перегонке в вакууме над натрием. Молекулярный вес полиметилметакрилата (ПММА) определяли вискозиметрически в бензole при 25° и рассчитывали по формуле [7]

$$[\eta] = 7,5 \cdot 10^{-6} M^{0,76}$$

Молекулярный вес исходного переосажденного ПММА был равен 3 160 000. 20 мл раствора полимера в мономере помещали в сосуд, дно которого представляет собой полуволнистую пластину. Ультразвуковая аппаратура подробно описана ранее [6, 8]; частота УЗК 1500 кгц, интенсивность варьировали от 2 до 50 вт/см² (интенсивность определяли калориметрированием в самом сосуде). Озвучивание проводили с паузами, во время которых раствор охлаждали. Длительность экспозиций и пауз устанавливали в зависимости от интенсивности. Все опыты проводили в среде аргона, очищенного от кислорода. О скорости полимеризации мо-

номеров судили: а) по изменению показателя преломления раствора; б) по привесу полимера; в) в случае акрилонитрила — по изменению содержания азота в продукте озвучивания (азот определяли полумикрометодом по Кельдалю).

Результаты и их обсуждение

Для контроля был поставлен ряд опытов по действию УЗК на чистые мономеры. Из литературных данных [9] известно, что некоторые мономеры полимеризуются под действием УЗК, хотя и с небольшой скоростью. Нами были проведены опыты по влиянию УЗК на акрилонитрил, стирол, метилметакрилат при 30°. Поскольку в большинстве последующих опытов по блок-сополимеризации применяли интенсивность УЗК 7 $\text{вт}/\text{см}^2$, то эти опыты были проведены в тех же условиях. Оказалось, что в тщательно высущенных мономерах, не содержащих ни следов воды, ни следов полимера, при действии УЗК в течение 30 мин. полимеризация не наблюдалась. Во всех дальнейших опытах мы использовали высущенные, свежепергнанные мономеры.

При действии УЗК на 1—2%-ные растворы ПММА в перечисленных выше мономерах во всех случаях наблюдалась полимеризация, причем скорость ее падала в ряду акрилонитрил — метилметакрилат — стирол (табл. 1).

Таблица 1

Скорость полимеризации мономеров при деструкции
1%-ных растворов ПММ
(Интенсивность УЗК 7 $\text{вт}/\text{см}^2$, температура 30°)

Мономер	Скорость полимеризации, моль/л·час	$k_p I^{1/2} / k_o^{1/2}$ по опытным данным	$k_p / k_o^{1/2} \cdot 10^{-2}$ при 30°
Стирол	0,08	1	1,1 [10]
Метилметакрилат	0,50	5,8	5,9 [10]
Акрилонитрил	2,0	13,6	8 [11]

В таблице приведены средние скорости полимеризации при небольших величинах превращения. Очевидно, скорость полимеризации в данном случае определяется обычным уравнением для скорости полимеризации:

$$w = \frac{k_p}{k_o^{1/2}} I^{1/2} [M],$$

где k_p и k_o — константы роста и обрыва для данного мономера; $[M]$ — концентрация мономера; I — скорость образования радикалов, или скорость деструкции полимера.

В 3-м столбце табл. 1 приведены величины $(k_p/k_o^{1/2})I^{1/2}$, рассчитанные из опытных данных. Величины приведены в условных единицах $[(k_p/k_o^{1/2})I^{1/2}]$ для стирола принят за единицу]. В 4-м столбце приведены величины $k_p/k_o^{1/2}$, взятые из литературных данных. При одинаковой скорости деструкции ПММА в данных мономерах величины 3-го столбца имели бы то же соотношение, что и величины 4-го столбца. Наблюдаемые отклонения, очевидно, связаны с разной скоростью деструкции ПММА в данных мономерах.

Система ПММА — акрилонитрил была изучена подробно, а продукт озвучивания этой системы при 7 $\text{вт}/\text{см}^2$ в течение 15 мин. был выделен и исследован. Данная система интересна тем, что блок-сополимеризация в этом случае протекает в гетерогенных условиях, поскольку поликари-

лонитрил не растворим в мономере, а блок-привитый сополимер лишь набухает в нем, поэтому последний не подвергается действию УЗК.

Озвучивание 2%-ных растворов полиметилметакрилата в акрилонитриле и свойства полу-

Таблица 2
Влияние интенсивности УЗК на скорость блок-сополимеризации

Интенсивность, $\text{вт}/\text{см}^2$	Индукционный период, мин.	Время от начала озвучивания, необходимое для 3%-ного превращения НАК, мин.
2,0		В течение 33 мин. не наблюдалось образования полимера
7,0	9	13
48,0	2	2,5

ческих продуктов. При озвучивании растворов ПММА в акрилонитриле во всех случаях наблюдался индукционный период (время до помутнения раствора). Помутнение быстро усиливалось и затем наступало явление, сходное с гелеобразованием. В табл. 2 сравнивается действие на 2%-ные растворы ПММА в акрилонитриле УЗК разной интенсивности. Температура во время озвучивания колебалась от 15° (в начале экспозиции) до 50° (в конце экспозиции). Очевидно, при интенсивности 2 $\text{вт}/\text{см}^2$ скорость образования радикалов слишком мала, чтобы вызвать заметную полимеризацию акрилонитрила. При 48 $\text{вт}/\text{см}^2$ деструкция протекает гораздо интенсивнее, чем при 7 $\text{вт}/\text{см}^2$, и, следовательно, скорость полимеризации значительно выше.

Наблюдаемые явления при озвучивании растворов ПММА в акрилонитриле могут быть объяснены следующим образом. Макрорадикалы ПММА инициируют полимеризацию акрилонитрила с образованием блок-привитого сополимера. В начальной стадии процесса количество звеньев акрилонитрила, присоединившихся к ПММА, невелико, поэтому сополимер остается в растворе. В какой-то момент времени, когда содержание полиакрилонитрила, входящего в сополимер, станет достаточно велико, сополимер перестает быть растворимым в акрилонитриле и выпадает в осадок, сильно набухший в мономере.

В табл. 3 приведены результаты опытов, проведенных при 7 $\text{вт}/\text{см}^2$. Режим озвучивания: экспозиция 1,5 мин., пауза 3 мин.; температура во время озвучивания колебалась от 15° (в начале экспозиции) до 50° (в конце экспозиции).

Таблица 3
Озвучивание 2%-ного раствора полиметилметакрилата (мол. вес 3 160 000) в акрилонитриле
(Интенсивность 7 $\text{вт}/\text{см}^2$, частота 1500 кГц)

№ опыта	Индукционный период, мин.	Экспозиция, мин.	Состав смеси ПММА/НАК, %	Степень превращения акрилонитрила в полимер, %	Состав продукта после экстракции ацетоном ПММА/НАК, %
1	9	15	30/70	6,0	18/82
2	9	15	34/66	4,9	23/77
3	9	9	93/7	0,19	—

Опыт № 3 подтверждает приведенные выше объяснения наблюдаемых явлений. Озвученный в течение 9 мин. раствор, в котором наступило едва

заметное помутнение, вылили в тройной объем метанола. Выпавший полимер содержал 7% связанного полиакрилонитрила (ПНАК), был полностью растворим в ацетоне, а в бензоле очень сильно набухал. Продукты опытов № 1 и 2 экстрагировали ацетоном в приборе Сокслета в течение 16 час. для удаления чистого ПММА. Предварительными опытами было установлено, что за это время происходит полное разделение механической смеси ПММА и ПНАК. После экстракции в продукте опять определяли содержание азота. Ацетоновый экстракт был также подвергнут анализу. Оказалось, что после испарения ацетона остаток содержал 3,3% азота, что соответствует 12,5% связанного полиакрилонитрила. Такая высокая растворимость в ацетоне указывает, что в принятых условиях опыта образовался блок-привитый сополимер, частично растворимый в ацетоне. Экстрагированный продукт представляет собой блок-привитый сополимер ПММА/ПНАК с небольшой примесью чистого полиакрилонитрила. Причиной образования полиакрилонитрила, по-видимому, является реакция передачи цепи от полимера к мономеру, но поскольку константа скорости реакции передачи цепи на несколько порядков ниже константы скорости роста цепи, то полиакрилонитрила образуется мало.

Проэкстрагированные продукты (оп. № 1, 2) мы подвергли действию различных растворителей. Оказалось, что полученный блок-привитый сополимер растворяется только в диметилформамиде (ДМФ), который является растворителем как для полиакрилонитрила, так и для полиметилметакрилата. В растворителях, растворяющих один из этих полимеров, блок-сополимер лишь набухает.

Для блок-сополимера, содержащего ПММА/ПНАК в соотношении 30/70, был снят ИК-спектр. Спектр содержит линии, характерные как для нитрильной группы (2233 см^{-1}), так и для эфирной группы (1720 см^{-1}). Для этого же сополимера были определены характеристическая вязкость и константа Хаггинса (табл. 4).

Как видно из табл. 4, где приведены также значения $[\eta]$ и K' для исходного ПММА в ДМФ и K' для ПНАК [12], характеристическая вязкость после озвучивания возросла вдвое по сравнению с исходным ПММА, несмотря на протекание довольно глубокой деструкции ПММА под действием УЗК.

Обнаружить различие в константах Хаггинса для блок-привитого сополимера и гомополимеров не удалось, очевидно, потому, что компоненты, входящие в сополимер, мало отличаются по полярности.

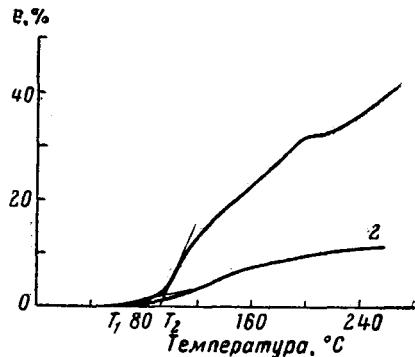
На рисунке приведены термомеханические кривые для блок-сополимера, содержащего ПММА/ПНАК в соотношении 47/53 и для смеси полимеров, взятых в том же соотношении, причем полимеры, входящие в смесь, взяты с теми же молекулярными весами, что и блоки их в сополимере (об определении молекулярных весов см. ниже). Как видно из рисунка, T_c блок-сополимера определяется, так же как и в случае других блок-привитых сополимеров, компонентом с более низкой T_c , т. е. полиакрилонитрилом. Кривая деформации блок-сополимера резко отличается от кривой деформации смеси. Она имеет более плавный характер (в отличие от смеси на ней нельзя обнаружить T_c полиметилметакрилата). Очень небольшие деформации, которые испытывает блок-сополимер, указывают на образование весьма разветвленной или частично сплойтой структуры.

Таблица 4

Характеристическая вязкость и константа Хаггинса, определенные в диметилформамиде

Полимер	$[\eta]$ при 25°C	K'
Полиметилметакрилат	4,62	0,32
Блок-сополимер ПММА/ПНАК (30/70)	9,22	0,33
Полиакрилонитрил	—	0,33

Для оценки вероятного молекулярного веса полиметилметакрилатной части блок-привитого сополимера было проведено озвучивание раствора ПММА в НАК в тех же условиях, но не в аргоне, а на воздухе (известно, что степень деструкции в аргоне и воздухе различается очень мало), чтобы исключить образование блок-сополимера. В результате озвучивания получен полиметилметакрилат со средней степенью полимеризации (вискозиметрическим методом в бензole) 2500. За это время из полиметилметакрилата образуется $I = 2x = 2 \cdot c((1/p_i) - (1/p_0))$ моль/л радикалов, где x — число разорванных связей, c — концентрация полимера, p_0 — степень полимеризации исходного полимера, p_i — степень полимеризации



Термомеханические кривые: 1 — смеси полиметилметакрилата и полиакрилонитрила (47/53); 2 — блок-привитого сополимера (соотношение ПММА и ПНАК то же)

T_1 — температура стеклования полиакрилонитрила и блок-привитого сополимера; T_2 — температура стеклования полиметилметакрилата

в данный момент. В данных условиях $I = 12,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Поделив количество заполимеризовавшегося акрилонитрила за то же время на эту величину, можно оценить степень полимеризации акрилонитрильной части; она равна примерно 5000. Очевидно, варьируя условия эксперимента (величину степени полимеризации исходного полимера, интенсивность и продолжительность озвучивания), можно получать блок-сополимеры с заданной величиной блоков.

При озвучивании растворов ПММА в акрилонитриле наблюдалась пост-полимеризация, как и при гетерогенной полимеризации акрилонитрила под влиянием γ -лучей [11]. При комнатной температуре скорость пост-полимеризации мала, но с повышением температуры она заметно возрастает.

По-видимому, при механохимической блок-привитой сополимеризации в системах, не растворяющих сополимер, возможно «застревание» образовавшихся макрорадикалов в нерастворимом полимере, аналогично тому, как это наблюдается в случае полимеризации акрилонитрила под влиянием γ -лучей.

Выводы

- Показано, что при действии ультразвука (УЗК) интенсивностью 7—48 вт/см² и частотой 1500 кгц на свободные от влаги растворы полиметилметакрилата в стироле, метилметакрилате и акрилонитриле наблюдается полимеризация мономеров за счет макрорадикалов, образующихся при ультразвуковой деструкции полимера.

- Установлено, что в отсутствие полимера тщательно высушенные мономеры не полимеризуются под действием УЗК.

- Выделен и исследован блок-привитый сополимер, полученный при озвучивании растворов полиметилметакрилата в акрилонитриле.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Alexander, M. Fox, J. Polymer Sci., **12**, 533, 1954.
2. A. Henglein, Makromolek. Chem., **14**, 128, 1954.
3. A. Henglein, Makromolek. Chem., **18/19**, 37, 1956.
4. A. Henglein, Makromolek. Chem., **15**, 188, 1955.
5. А. А. Берлин, Б. С. Эльцефон, Хим. наука и пром-сть, **1**, 667, 1957.
6. А. А. Берлин, Б. С. Эльцефон, Высокомолек. соед., **1**, 688, 1959.
7. J. N. Baxendale, S. Buxwater, M. G. Evans, Trans. Faraday Soc., **42**, 237, 1946.
8. А. К. Буров, Акустический журнал, Изд. АН СССР, **4**, 315, 1958.
9. H. W. Melville, A. J. R. Muggay, Trans. Faraday Soc., **46**, 996, 1950.
10. Ф. Бильмайер, Введение в химию и технологию полимеров, Изд. ин. лит., М., 1958, стр. 231.
11. C. H. Bamford, A. D. Jenkins, Proc. Roy. Soc., London, **216**, 515, 1953.
12. R. L. Clealand, W. H. Stockmayer, J. Polymer Sci., **17**, 473, 1955.

**STUDIES IN THE MECHANOCHEMISTRY OF POLYMERS. X. INITIATION
OF POLYMERIZATION BY RADICALS FORMED IN THE ULTRASONIC
DEGRADATION OF MACROMOLECULES**

A. A. Berlin, A. M. Dubinskaya

Summary

Polymerization of the monomers is observed in the degradation of polymethylmethacrylate in styrene, methylmethacrylate and acrylonitrile by the action of ultrasonic radiation at an intensity level of 7—48 Wt/cm² and frequency of 1500 kHz. A block-grafted copolymer has been isolated in the case of ultrasonic radiation of polymethylmethacrylate in acrylonitrile, and its properties have been investigated.