

МЕХАНО-ХИМИЧЕСКОЕ ИНИЦИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЛЕЙ АКРИЛОЕЙ КИСЛОТЫ

*B. A. Каргин, B. A. Кабанов,
H. Я. Рапопорт-Молодцова*

Ранее [1] нами было показано на примере систем акрилат натрия — LiCl и акрилат натрия — MgCl₂, что, создавая дефекты в решетках ионных кристаллов мономеров при помощи гетерогенных реакций обмена в присутствии небольших количеств растворителей, можно вызвать быструю полимеризацию этих мономеров в кристаллическом состоянии. Однако гетерогенные реакции обмена являются не единственным источником создания таких дефектов. Другой, и, вероятно, наиболее простой путь заключается в интенсивном механическом дроблении ионных кристаллов мономеров. В настоящей работе предпринята попытка инициировать полимеризацию кристаллических солей акриловой и метакриловой кислот, создавая дефекты в их структуре методом вибрационного диспергирования.

Экспериментальная часть

Вибрационное диспергирование (вибропомол) осуществляли на вибромельнице [2], представляющей собой герметически закрывающийся цилиндр диаметром 70 мм и высотой 60 мм, заполненный на 2/3 стальными шарами диаметром 5—6 мм. При помощи специального устройства цилиндр приводили в колебательное движение с частотой 47 Гц и амплитудой 3 мм. Навеску мономера (3—4 г) помещали внутрь цилиндра. В процессе вибрации стальные шары непрерывно дробили кристаллы мономера. По окончании дробления определяли степень конверсии. Для этого растворяли реакционную смесь в воде и осаждали полимер метанолом. Спустя сутки выпавший полимер отделяли центрифугированием, промывали несколько раз метанолом для удаления примеси непрореагировавшего мономера, вновь растворяли в воде, раствор выпаривали на водяной бане, и остаток сушили до постоянного веса при 90°.

Мы убедились, что в процессе вибрационного диспергирования кристаллических акрилатов и метакрилатов происходит их полимеризация. Полимеризация в кристаллическом состоянии продолжается долгое время после окончания процесса диспергирования (пост-полимеризация). В отсутствие растворителя наблюдаемые скорости полимеризации и пост-полимеризации очень не велики. Если же диспергирование кристаллов мономера вести в присутствии некоторых количеств растворителя, достаточных для увлажнения кристаллов, то полимеризация протекает с очень высокими скоростями. Типичные ингибиторы радикальных реакций (например, гидрохинон) не ингибируют процесс. Одна из кривых зависимости степени конверсии мономера от времени диспергирования в системе акрилат калия — 95%-ный этиловый спирт (растворитель) приведена на рис. 1. Видно, что высокие степени конверсии осуществляются уже в первые несколько минут после начала диспергирования. Через 30 мин. конверсия мономера практически достигает предельного значения. Реакционная среда к этому времени представляет собой полимерную массу, набухшую в растворителе, и дальнейший вибропомол становится мало эффективным. Представляло интерес выяснить характер изменения степени конверсии мономера, осуществляющейся за равное время вибра-

ционного диспергирования в присутствии различных количеств 95%-ного этилового спирта. Без растворителя за выбранное время диспергирования (30 мин.) акрилат калия практически не полимеризуется. При добавлении небольших количеств растворителя за это же время достигается максимальная конверсия. Зависимость выхода полимера от количества введенного растворителя для случая вибрационного диспергирования акрилата калия при различном содержании 95%-ного эталона в системе ха-

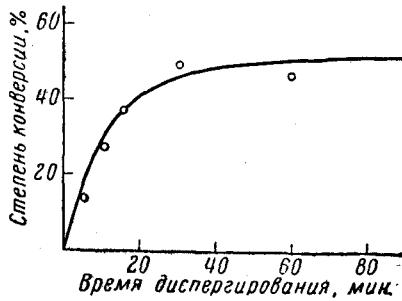


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость степени конверсии акрилата калия от времени вибрационного диспергирования в присутствии этилового спирта
3 г акрилата калия + 1 мл 95%-ного этилового спирта. Вес шаров 250 г.
Амплитуда 3 мм

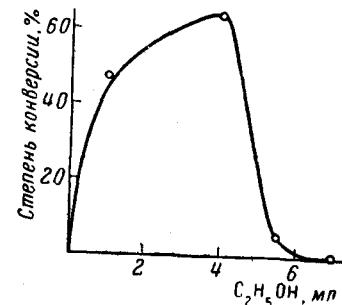


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость степени конверсии акрилата калия от количества этилового спирта, присутствующего в реакционной среде в процессе диспергирования

Акрилата калия 3 г. Время диспергирования 30 мин. Вес шаров 250 г.
Амплитуда 3 мм

рактеризуется резко выраженным максимумом (рис. 2). Из кривой рис. 2 видно, что существует некоторое оптимальное соотношение мономер : растворитель, при котором достигается максимальный выход полимера. Аналогичная зависимость для случая вибрационного диспергирования акрилата натрия в присутствии различных количеств воды представлена на рис. 3 (кривая 1). При добавлении к мономеру вместо растворителя инертной жидкости ускорение полимеризации не наблюдается. В этом удалось убедиться, подвергая вибрационному диспергированию смесь 3 г акрилата калия и 4 мл гептана. За 30 мин. диспергирования полимер в системе практически не образуется.

Представляло интерес установить далее, как зависит коэффициент полимеризации полиакрилата от количества растворителя в реакционной среде. Эту зависимость определяли, измеряя характеристическую вязкость растворов образцов полиакрилата натрия, полученных при 30-минутном диспергировании акрилата натрия в присутствии различных количеств воды. Измерения вязкости проводили при помощи вискозиметра Убеллоде при 16°, используя в качестве растворителя 1 н. раствор NaCl. Начальная концентрация полимера в растворе во всех опытах составляла 0,5 г/100 мл. Результаты измерений представлены на рис. 3 (кривая 2). Из рисунка видно, что зависимость характеристической вязкости, а, следовательно, и коэффициента полимеризации полиакрилата натрия, образующегося при вибрационном диспергировании мономерной соли, от количества воды, присутствующей в реакционной среде при диспергировании, аналогична зависимости степени конверсии от этого же фактора (см. рис. 3, кривая 1), т. е. имеет максимум при определенной концентрации растворителя.

Для выяснения возможности полимеризации акриловых солей в растворах в присутствии твердых сорбентов, способных при механическом разрушении образовывать центры инициирования [3—5], были поставлены опыты, в которых подвергали вибрационному диспергированию

силикагель, взвешенный в насыщенном (39,3 %-ном) водном растворе акрилата натрия, не содержащем кристаллов мономера. На рис. 4 представлена зависимость степени конверсии от времени вибрационного диспергирования. Видно, что процесс полимеризации начинается без индукционного периода и происходит с весьма высокой скоростью. За 10 мин. при данном соотношении силикагеля и раствора мономера достигается предельная степень конверсии (60 %). Разбавление раствора акрилата резко снижает скорость полимеризации. Так, в случае диспергирования

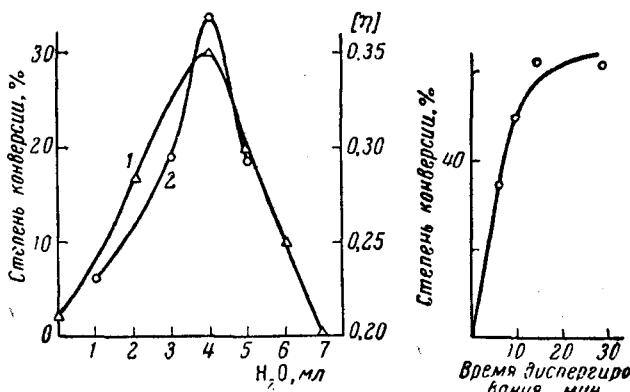


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость степени конверсии акрилата натрия (1) и характеристической вязкости полимера (2) от количества воды, присутствующей в реакционной среде в процессе диспергирования

Акрилата натрия 4 г. Время диспергирования 30 мин. Вес шаров 190 г. Амплитуда 3 мм

Рис. 4. Зависимость степени конверсии акрилата натрия от времени вибрационного диспергирования силикагеля в насыщенном водном растворе мономера 4 мл 39,3 %-ного водного раствора акрилата натрия + 3 г силикагеля. Вес шаров 150 г. Амплитуда 3 мм

силикагеля в 30 %-ном водном растворе акрилата натрия в течение 30 мин. при том же соотношении количеств жидкой и твердой фаз образуются лишь следы полимера. В 20 %-ном растворе скорость полимеризации практически равна нулю.

Обсуждение результатов

Приведенные экспериментальные данные показывают, что при вибрационном диспергировании кристаллических солей акриловой кислоты в присутствии относительно небольших количеств растворителя происходит быстрая полимеризация. Процесс, по-видимому, инициируется дефектами в кристаллической решетке мономера, возникающими при вибропомоле. Ниже рассматривается предполагаемый механизм механо-химического инициирования.

Весьма вероятно, что активными центрами, вызывающими полимеризацию твердого мономера, в данном случае являются ионные вакансии, образующиеся в его кристаллической решетке при интенсивном механическом дроблении. Общие количества катионных и анионных вакансий, конечно, равны, однако в каждый данный момент в некоторых кристаллических микроблоках часть вакансий может оказаться взаимно нескомпенсированной. Узел решетки, в котором отсутствует отрицательный ион (положительная «дырка») является центром притяжения для соседних электронов и способен стать «ловушкой» для какого-нибудь из них. В решетке акрилата таким электроном, вероятнее всего, окажется электрон

группы — COO^- , расположенной в непосредственной близости от анионной вакансии. Если этот электрон будет притянут и локализован в поле положительной «дырки», то вместо иона $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COO}^-$ образуется радикал $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COO}'$, который способен начать реакционную цепь. Сродство к электрону у группы — COO^- по порядку величины должно быть близко к найденному для иона O^- значению 2,2 эв [6]. Эта величина несколько меньше обычно наблюдаемых энергий сродства к электрону у положительных «дырок» в ионных решетках (например, 2,7 эв в решетке NaCl [7]). Поэтому отрыв электрона группы — COO^- и локализация его в поле положительной «дырки», расположенной вблизи некомпенсированной анионной вакансии, вполне вероятны. Положительная «дырка» с локализованным электроном в свою очередь, особенно при повышенных температурах, может явиться источником инициирования путем передачи электрона соседней молекуле с образованием анион-радикала по схеме: $\oplus \dots \text{e} \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COO}^- \rightarrow \oplus \bar{\text{C}}\text{H}_2 - \bar{\text{C}}\text{H} - \text{COO}^-$. Последний способен начать реакционную цепь.

В подтверждение изложенных представлений следует отметить, что вибрационное диспергирование кристаллических мономеров, обладающих молекулярными решетками, типа акриламида и метакриламида, в отсутствие примесей ионных солей не приводит к полимеризации. Акт механо-химического инициирования тесно связан с ионной природой кристаллических решеток акриловых солей.

Однако образование в системе реакционных центров, способных инициировать полимеризацию, еще не является достаточным условием для осуществления быстрой полимеризации. Известно, например, что кристаллические мономеры (соли акриловой и метакриловой кислот, акрил и метакриламид и др.) при действии ионизирующих излучений вдали от температуры плавления полимеризуются очень медленно, хотя при облучении в них накапливаются достаточно высокие концентрации свободных радикалов [8—15]. При вибрационном диспергировании акриловых солей в отсутствие растворителей, как указывалось выше, мы также наблюдали очень низкие скорости полимеризации, несмотря на то, что число дефектов и, следовательно, центров инициирования, образующихся при диспергировании сухих солей, по крайней мере не меньше, чем число дефектов, образующихся при диспергировании в присутствии растворителя. Для осуществления быстрой полимеризации необходимо создать условия, обеспечивающие высокую скорость реакции роста цепей. Такие условия, вероятно, реализуются в случаях, когда упорядоченное расположение молекул мономера в собственной кристаллической решетке сочетается с некоторой их подвижностью (это имеет место, например, вблизи температуры плавления или при других фазовых переходах в замороженных мономерах [1]). Процессы полимеризации в подобных системах происходят с высокими скоростями даже при очень низких температурах. Так, полимеризация мономеров, облученных в кристаллическом состоянии, резко ускоряется вблизи температуры плавления и происходит быстрее, чем при облучении тех же мономеров в жидком состоянии [16]. Другим примером может служить полимеризация кристаллического ацетальдегида на «границе» плавления [17—19]. Рост цепи в твердом мономере связан с перераспределением межъядерных расстояний, которое неизбежно должно приводить к возникновению напряжений в кристалле и дефектов, тормозящих развитие цепи. Эти напряжения, естественно, уменьшаются при приближении кристалла к температуре плавления и полностью исчезают в момент осуществления фазового перехода.

Радиационная полимеризация кристаллических мономеров вдали от температуры плавления, как показал Адлер [14], начинается на поверхности кристаллов мономера и в местах структурных дефектов (трещин, границ между кристаллическими блоками и т. п.) и продолжается глав-

ным образом на границе раздела кристалл — полимер, где напряжения, возникающие при росте цепей, минимальны. К этому можно добавить, что даже в том случае, если полимерные цепи начинают расти в объеме, где кристалл идеален, перераспределение межъядерных расстояний должно приводить к возникновению полостей и концентрации напряжений, которые, в конечном счете, неизбежно вызовут разрушение кристаллического блока и образование границы раздела кристалл — полимер.

В изученных нами системах разрушение ионной решетки мономеров, происходящее под действием внешних сил, по-видимому, не только обеспечивает создание дефектов, необходимых для инициирования, но и способствует увеличению поверхности раздела, на которой происходит рост полимерных цепей. Рост полимерной цепи на границе раздела мономер — полимер является, по существу, реакцией в адсорбционном слое. Это своеобразный случай гетерогенного катализа, где роль катализатора непосредственно выполняют кристаллы полимеризуемого мономера. Цепь, растущая на поверхности мономерного кристалла, по-видимому, недоступна для молекул ингибитора.

Наблюдающееся резкое возрастание скорости полимеризации солей акриловой кислоты при добавлении относительно небольших количеств растворителя к кристаллическому мономеру, позволяет предположить, что в данном случае условия полимеризации близки к реализующимся для кристаллических мономеров вблизи температуры плавления. По-видимому, растворитель действует подобно повышению температуры, расшатывая молекулы мономера в поверхностных слоях кристаллической решетки. Молекулы растворителя, адсорбируясь на непрерывно обновляющейся в процессе диспергирования поверхности кристаллов мономера, увеличивают подвижность мономерных молекул в пограничном слое. Именно в пограничном слое, где молекулы мономера при известной подвижности сохраняют упорядоченное взаимное расположение, создаются наиболее благоприятные условия для роста полимерных цепей. Если количество растворителя, введенного в систему, не велико, то обволакивание кристаллов мономерной соли образовавшимся полимером вскоре начинает препятствовать достаточно быстрой диффузии растворителя к границе раздела мономер — полимер и быстрая полимеризация прекращается.

При введении больших количеств растворителя происходит растворение («плавление») кристаллов, т. е. уменьшается абсолютное количество мономера, находящегося в твердом состоянии. Это приводит к падению выхода полимера; при полном растворении полимеризация прекращается. Следовательно, должно существовать некоторое оптимальное соотношение мономер — растворитель, при котором создаются наиболее благоприятные условия полимеризации, приводящие к максимальной степени конверсии, что и наблюдается на опыте (см. рис. 2 и 3, кривая 1). Предположение о роли растворителя подтверждается отсутствием ускорения полимеризации при добавлении к кристаллическому мономеру инертной жидкости — *n*-гептана. Инертная жидкость не расшатывает кристаллической решетки мономера. В этом случае, так же как и при диспергировании сухих акриловых солей, малая подвижность молекул мономера в кристаллической решетке обусловливает малую скорость полимеризации.

Для объяснения характера зависимости коэффициента полимеризации полиакрилата, образующегося в процессе вибрационного диспергирования от количества растворителя, присутствующего в реакционной смеси, необходимо рассмотреть вопрос о влиянии растворителя на соотношение скорости роста и скорости обрыва цепей, которое определяет коэффициент полимеризации. Недавно Семенов высказал соображения, согласно которым соединение предварительно упорядоченных молекул мономера в полимерную цепь может осуществляться практически в один реакционный акт [19]. Если такой процесс в твердом мономере происходит в условиях, когда

перегруппировки в кристаллической решетке затруднены, то обрыв цепей происходит, главным образом, на дефектах решетки. Дефект, приводящий к обрыву цепи, может быть обусловлен «отсутствием» в решетке молекулы или группы молекул мономера. Однако, как уже указывалось, даже в том случае, когда цепь растет в области, где кристалл идеален, перераспределение межъядерных расстояний при полимеризации неизбежно приведет к образованию дефекта, лимитирующего длину цепи. Дефекты играют роль «ловушек» для полимерных радикалов. Радикал, попавший в «ловушку», может вновь присоединить к себе упорядоченную группу мономерных молекул, если в кристалле произойдет перегруппировка, в результате которой соответствующий дефект будет залечен. При таком процессе эффективная скорость роста цепи определяется вероятностью освобождения радикалов из возникающих «ловушек». Поскольку роль процессов рекомбинационного обрыва при полимеризации кристаллических мономеров, по-видимому, невелика [15], то эта же вероятность должна определять коэффициент полимеризации образующегося полимера. Роль растворителя при полимеризации в исследованных нами системах, вероятно, сводится к облегчению молекулярных перегруппировок в поверхностном слое кристаллов мономерных солей, где происходит полимеризация, приводящих к освобождению радикалов. Поэтому добавление растворителя к акрилату натрия в процессе вибрационного диспергирования сопровождается возрастанием молекулярного веса образующегося полимера. Максимум на кривой зависимости $[y]$ полимера от количества растворителя, присутствующего в реакционной системе, совпадает с максимумом степени превращения за выбранное время диспергирования (рис. 3). При дальнейшем увеличении количества растворителя все большую роль начинают играть процессы роста цепей в объеме раствора и их бимолекулярный обрыв. Уменьшается эффективная скорость роста макромолекул, возрастает скорость реакции обрыва. Это приводит к снижению среднего молекулярного веса образующегося полимера.

Выше уже было отмечено, что кристаллы мономера в изученном нами процессе играют роль своеобразного катализатора, которая сводится к генерации активных центров инициирования и обеспечению упорядоченного взаимного расположения реагирующих мономерных молекул. Опыты по вибрационному диспергированию силикагеля, взвешенного в насыщенном водном растворе акрилата натрия, фактически моделируют процесс полимеризации кристаллического мономера в присутствии растворителя. При разломе частиц силикагеля на свежеобразованной поверхности возникают радикалы [3—5], способные инициировать полимеризацию молекул мономера, упорядоченных в адсорбционном слое твердого сорбента. Как и на поверхности кристаллов мономера, в данном случае упорядоченность мономерных молекул сочетается с их достаточной подвижностью. Совокупность этих двух факторов приводит к высоким скоростям превращения. При разбавлении раствора акрилата натрия порядок в расположении мономерных молекул на границе раздела силикагель — раствор уменьшается. Это приводит к резкому падению скорости полимеризации, несмотря на то, что эффективность вибрационного диспергирования и, следовательно, количество активных центров, образующихся в единицу времени, при сохранении постоянного соотношения твердой и жидкой фаз не меняется с разбавлением.

Выводы

- Установлено, что при вибрационном диспергировании кристаллических солей акриловой и метакриловой кислот в присутствии относительно небольших количеств растворителя происходит быстрая полимеризация.

Зависимости молекулярного веса и выхода образующегося полимера от количества растворителя в реакционной среде в процессе диспергирования симбатны и характеризуются четко выраженным максимумами.

2. Предложен механизм механо-химического инициирования полимеризации кристаллических акриловых солей.

3. Показано, что при диспергировании силикагеля, взвешенного в насыщенном водном растворе акрилата натрия, в адсорбционном слое частиц силикагеля инициируется быстрая полимеризация мономера, скорость которой резко падает с разбавлением раствора.

4. В работе подчеркивается роль предварительной упорядоченности молекул мономера, сочетающейся с некоторой их подвижностью, в осуществлении быстрых полимеризационных процессов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
10 X 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, Г. П. Анидрианова, Высокомолек. соед., 1, 301, 1959. В. А. Кабанов. Кандидатская диссертация. Москва, 1960.
2. М. И. Аронов, Приборы и техника эксперимента, 1959, 153.
3. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., 1, 330, 1959.
4. Н. А. Платэ, В. В. Прокопенко, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 1, 1713, 1959.
5. П. Ю. Бутягин, А. А. Берлин, А. Э. Калмансон, Л. А. Блюменфельд, Высокомолек. соед., 1, 865, 1959.
6. Landolt-Börgsteine, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik, Technik, B. 1, S. 243.
7. К. С. Киттель, Введение в физику твердого тела, Гос. изд. техн. теор. лит. М., 1954, стр. 412.
8. H. Morawetz, T. A. Fadner, Makromolek. Chem., 34, 162, 1950
9. T. A. Fadner, I. Rubin, H. Morawetz, J. Polymer Sci., 37, 549, 1959.
10. R. Schulz, A. Henglein, Angew. Chem., 67, 232, 1955.
11. H. Morawetz, Chemicky průmysl., 9, 41, 1959.
12. R. B. Mesrobian, P. Anderson, D. S. Ballantine, C. J. Diens, J. Chem. Phys., 22, 565, 1951.
13. T. G. Majury, J. Polymer Sci., 15, 297, 1955.
14. G. Adler, D. Ballantine, B. Vaysal, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция II, стр. 396.
15. G. Adler, J. Polymer Sci., 44, 117, 1960.
16. М. Мага, Химия и технология полимеров, 1960, № 7—8, 102.
17. H. Letort, X. Duval, C. r., 216, 58, 608, 1943.
18. H. Letort, X. Duval, J. Pollin, C. r., 1224, 50, 1947.
19. Н. Н. Семенов, Химия и технология полимеров, 1960, № 7—8, 196.

MECHANOCHEMICAL INITIATION OF POLYMERIZATION OF CRYSTALLINE SALTS OF ACRYLIC ACID

V. A. Kargin, V. A. Kabanov, N. Ya. Rapoport-Molodtsova

Summary

It has been shown that rapid polymerization of crystalline salts of acrylic and methacrylic acids takes place during their vibratory disintegration in the presence of small amounts of solvent. Polymerization also takes place in the absence of solvent but at considerably lower rates. The small amounts of solvent sharply increasing the polymerization rate practically set up «near melting» conditions. The dependence of the molecular weight of the polymer upon the amount of solvent in the reaction mixture during the disintegration process was found to possess a maximum, coinciding with a maximum on the curve depicting the dependence of the yield upon the same factor. A mechanism for the mechanochemical induction has been proposed according to which in the lattice of the ionic crystals defects of the type of cationic or anionic vacancies are created. Their interaction with the neighboring molecules of monomer initiates the chain propagating reaction. Rapid polymerization of the monomer has been shown to be initiated in the absorption layer of silica gel particles when the silica gel is dispersed in a saturated aqueous solution of sodium acrylate. The part played by the preliminary ordering of the monomer molecules in conjunction with a certain amount of their mobility in the realization of rapid polymerization has been stressed.