

УДК 541.64

МЕХАНОСИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ В ЗАМОРОЖЕННЫХ
РАСТВОРАХ

Н. К. Барамбайм, Ю. С. Симаков

В настоящее время механо-химические методы синтеза и модификации полимеров подвергаются все более широкому исследованию, причем наиболее изученными случаями механосинтеза являются синтезы в системах: полимер — полимер и полимер — мономер в набухшем состоянии [1—6]. За последнее время было также установлено [7], что при механическом диспергировании некоторых твердых мономеров последние могут переходить в возбужденное состояние, инициируя процесс полимеризации диспергируемых мономеров.

В настоящей работе была сделана попытка использовать свободные радикалы, возникающие при диспергировании замороженных растворов полимеров в мономере [8], для механосинтеза сополимеров. Этот процесс по своей природе и скорости может быть отнесен к случаю полимеризации в структурированных системах.

В качестве полимера-инициатора был взят смешанный полиамида АК 60/40, а в качестве мономера-растворителя — акриловая кислота.

Готовили 25 %-ный раствор

полиамида в акриловой кислоте при комнатной температуре, раствор помешали в ячейку лабораторной вибромельницы и замораживали хладоагентом (жидким азотом или твердой углекислотой). После одноминутного диспергирования при частоте 50 Гц образовывался твердый бесцветный сополимерный продукт. Время диспергирования — 1 мин. — было найдено экспериментально, как оптимальное, соответствующее наибольшему выходу сополимера в данных условиях. Если за 100 % принять вес сополимерного продукта и мономера, оставшихся в ячейке вибромельницы после диспергирования без учета неизбежных потерь, то, как видно из рис. 1, увеличение времени диспергирования свыше 1 мин. не влияет на выход сополимера, но может привести к его механодеструкции.

Факт образования сополимера, а не смеси полимеров, был подтвержден экстракцией селективными растворителями: этанолом для АК 60/40 и водой для гомополимера акриловой кислоты, причем полиамид не экстраги-

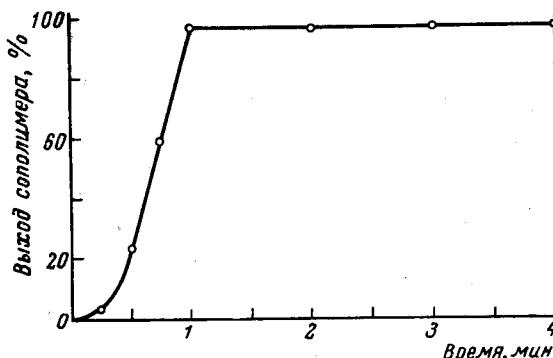


Рис. 1. Выход механосополимера полиамида — ПАК в зависимости от времени диспергирования замороженного раствора полиамида в акриловой кислоте

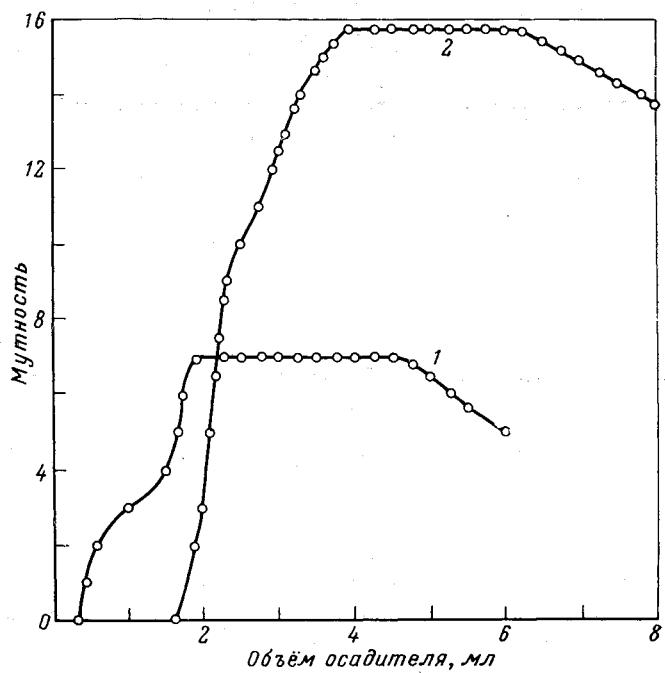


Рис. 2. Кривые турбидиметрического титрования водой из этанольно-водного раствора (3 : 1)
 1 — смеси полиамида и ПАК; 2 — механосополимера.
 Мутность — показания фотометра

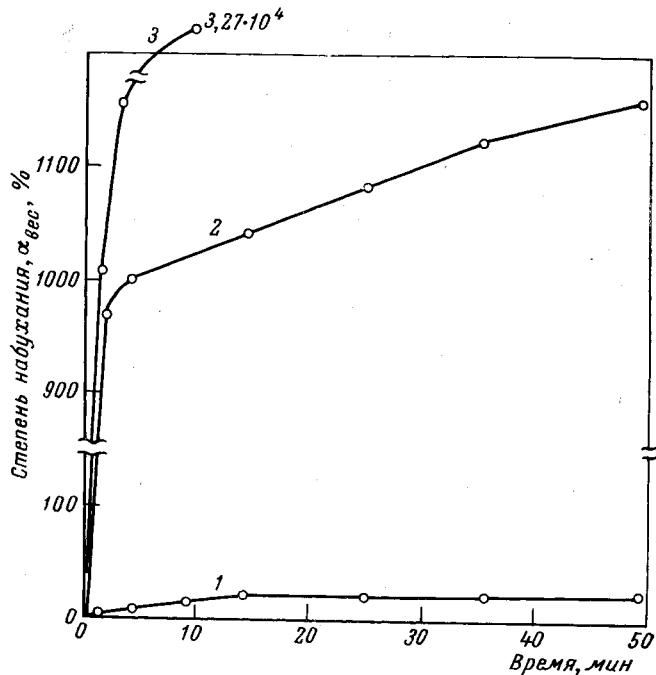


Рис. 3. Кинетика набухания в воде при 25°:
 1 — исходный полiamид; 2 — механосополимер, содержащий 30% привитой ПАК; 3 — механосополимер, содержащий 50% привитой ПАК

ровался, а при экстракции кипящей водой в течение 1 часа часть сополимерной смеси (примерно до 30%) диспергируется в воде, и центрифугированием может быть отделена гелеобразная непрозрачная масса, нерастворимая в воде. Диспергируемая в воде часть полученного продукта является не гомополимером акриловой кислоты, а сополимером с содержанием азота до 1,2%. Гелеобразная нерастворимая в воде фракция сополимера составляет $\sim 70\%$ от общего количества исходного замороженного раствора,

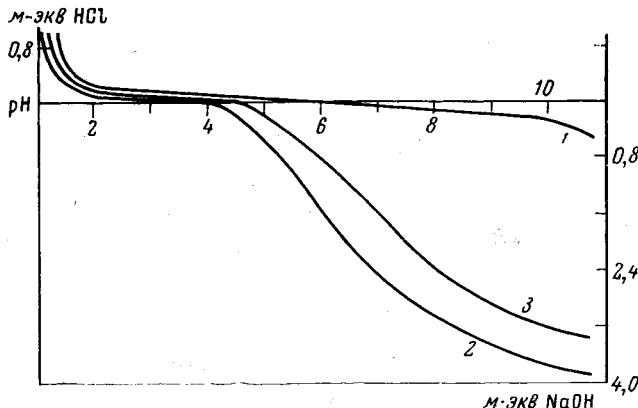


Рис. 4. Потенциометрическое титрование:
1 — исходный полiamид; 2 — ПАК; 3 — механосополимер

является более однородной и представляет наибольший интерес. Подробному исследованию была подвергнута именно эта фракция, которую в дальнейшем мы будем называть сополимером.

Сополимер образует в воде непрозрачный гель, но не является трехмерным, спиральным, так как он полностью растворим в муравьиной кислоте на холоду, а в диметилформамиде и этанольно-водной смеси растворяется при нагревании с образованием прозрачного однородного раствора.

Для подтверждения образования сополимера было также проведено турбидиметрическое титрование. Готовили растворы сополимера и отдельно смеси гомополимеров концентрации 2 г/л в этанольно-водной смеси (3 : 1). Осаждение в обоих случаях производили водой, которая является селективным осадителем для полiamидной части сополимера. Из рис. 2 видно, что кривая 1, соответствующая титрованию смеси, расположена ниже и ближе к оси ординат, чем кривая 2, соответствующая титрованию сополимера. Это объясняется тем, что при титровании смеси полiamид начинает выпадать при меньших количествах осадителя и дает осадок, объем которого соответствует его доле в смеси; полиакриловая кислота (ПАК) в этих условиях вообще не осаждается, а карбоксилированный сополимер, имея большую гидрофильность по сравнению с исходным полiamидом за счет связанный ПАК, выпадает при большей концентрации осадителя, давая при этом и большую степень помутнения, больший суммарный объем осадка.

Сополимер весьма гидрофилен: при 25° через 10 мин. степень набухания в воде $\alpha_{\text{вес}} = 3,27 \cdot 10^4\%$ (рис. 3).

Химическим анализом (определение азота по методу Кельдаля) было установлено, что в целом сополимерный продукт имеет состав, близкий к составу исходного замороженного раствора, что указывает на незначительные потери мономера при диспергировании.

Для определения размеров блоков или привитых ветвей ПАК мы применили метод кислотного гидролиза гетероцепочных блоков полiamида. В результате гидролиза полiamидных блоков в 6 н. HCl в осадок выпадает ПАК; после ее переосаждения молекулярный вес, определенный вискозиметрическим методом в 2 н. NaOH, оказался порядка 10^4 .

Наличие большого числа карбоксильных групп в сополимере было подтверждено также и потенциометрическим титрованием. Из рис. 4 видно, что полученный продукт обладает большей щелочной емкостью, чем исходный полиамид, т. е. по электрохимическим свойствам резко отличается от исходного полиамида и приближается к ПАК.

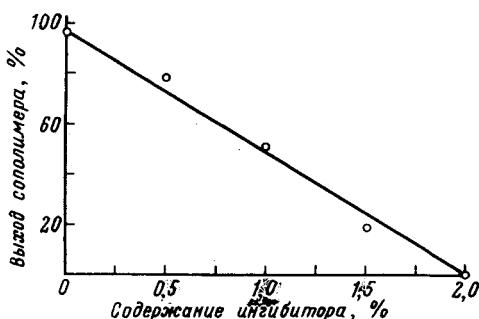


Рис. 5. Выход механосополимера полиамид — ПАК в зависимости от количества ингибитора в исходном растворе

Механизм образования сополимера, как мы уже указывали, вероятно, заключается в инициировании полимеризации замороженного мономера свободными макрорадикалами, образующимися при механокрекинге цепочек полиамида. Поскольку разрушение кристаллического мономера происходит в первую очередь по дефектам кристаллической структуры, можно считать, что более вероятным местом образования инициирующих свободных макрорадикалов являются эти дефекты.

В пользу свободнорадикального механизма говорит тот факт, что при введении в исходный замороженный раствор различных количеств ингибитора свободных радикалов (хинона) выход сополимеров резко понижается [9]. При концентрации хинона, равной 2%, степень превращения становится равной нулю (рис. 5).

Полученный продукт, вероятно, представляет собой смесь блок- и привитых сополимеров, так как инициирующий макрорадикал полиамида, возбуждая полимеризацию твердого мономера, наращивает блоки ПАК. Однако, вследствие имеющих место актов передачи цепи и образования макрорадикалов при механокрекинге блоков ПАК образующихся сополимеров, не исключена возможность и прививки.

Нельзя также однозначно утверждать, что данный процесс носит только свободнорадикальный характер. Так, нами было показано, что при диспергировании замороженного раствора капролактама в акриловой кислоте образуется гомополимер акриловой кислоты. Механизм данного процесса, вероятно, имеет ионный характер, аналогичный предложенному Каргиным с сотрудниками [7], так как капролактам, обладая слабо основными свойствами, по-видимому, образует с акриловой кислотой солеобразный продукт ионного типа, при механическом диспергировании которого и инициируется гомополимеризация акриловой кислоты. Образование аналогичного соединения, возможно, имеет место и в случае полиамида.

В связи с приведенными выше соображениями мы предполагаем, что наряду с преимущественным свободнорадикальным механизмом в процессе образования сополимера не исключается частично и ионный механизм.

Предложенный метод синтеза был опробован нами на некоторых других полимерах. Так, при диспергировании замороженного раствора полиметилметакрилата в акриловой кислоте и некоторых замороженных взвесей полимеров в акриловой кислоте, например, поливинилового спирта, также происходит образование сополимерных продуктов со столь же высокими скоростями. Этим мы хотим подчеркнуть известную общность данного метода механосополимеризации в структурированных системах.

Выводы

1. Показана возможность механосополимеризации при виброизмельчении замороженных растворов полимеров в мономерах.

2. Дано характеристика одного из сополимеров: полиамид — полиакриловая кислота и высказаны предположения о механизме его образования.

Московский технологический институт
легкой промышленности

Поступила в редакцию
23 II 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. D. J. Angier, W. F. Watson, *J. Polymer Sci.*, **20**, 235, 1956.
2. В. А. Каргин, Л. М. Голубенкова, Б. М. Коварская, М. С. Акутин, Г. Л. Слонимский, Докл. АН СССР, **112**, 485, 1957.
3. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, А. С. Добрынина, Коллоидн. ж., **20**, 332, 1958.
4. Н. К. Барамбайм, Механохимия полимеров, Ростехиздат, М., 1961.
5. А. А. Берлии, Е. А. Пенская, Г. И. Волкова, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция III, стр. 334.
6. Р. Переяза, Блок- и привитые сополимеры, Изд. Мир, 1964.
7. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, Н. Я. Рапорт-Молодцова, Высоко-молек. соед., **3**, 787, 1961.
8. П. Ю. Бутягин, Докл. АН СССР, **148**, 129, 1963.
9. Н. К. Барамбайм, Ю. С. Симаков, Научные труды Московского технологического ин-та легкой пром-сти, вып. 30, 1964, стр. 188.

MECHANO-CHEMICAL SYNTHESIS OF COPOLYMERS IN FROZEN SOLUTIONS

N. K. Baramboim, Yu. S. Simakov

Summary

Mechanical desintegration of frozen solutions and dispersions of polymers in monomeric acrylic acid was carried out. It was established that mechanocopolymers are formed with high rates characteristic to processes in structured systems. The behavior of obtained polyamide — polyacrylic acid copolymer was studied and the free-radical mechanism of its formation was proposed.