

УДК 66.095.26

О МЕХАНИЗМЕ МЕХАНО-ХИМИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО НАТРИЯ

Н. А. Платэ, Л. Д. Ужинова

В настоящее время известен ряд работ [1—4] по инициированию как жидкокапельной, так и твердофазной полимеризации интенсивным механическим диспергированием ионных солей типа NaCl в присутствии виниловых мономеров. Основываясь на результатах влияния гидрохинона на полимеризацию при диспергировании NaCl и на том факте, что в этих условиях полимеризуются мономеры как с электроположительными (стирол), так и электроотрицательными заместителями (метилметакрилат), в этих работах была выдвинута гипотеза о ион-радикальном характере активных частиц, ведущих реакцию.

Настоящая работа предпринята с целью выяснения природы активных центров, ответственных за полимеризацию на NaCl, для чего изучены особенности совместной полимеризации стирола (Ст) и метилметакрилата (ММА) в присутствии кристаллов NaCl. Как известно [5], составы сopolимеров Ст и MMA резко различаются в зависимости от механизма реакции, что удобно для исследования.

Экспериментальная часть*

Навеску стирола и метилметакрилата, хранимых над гидридом кальция и перегнанных непосредственно перед опытом (т. кип. стирола 45° / 15 мм, $n_D^{20} = 1,5439$; т. кип. MMA 30 / 15 мм, $n_D^{20} = 1,4172$), в суммарном объеме 5 мл помещали в стеклянную ампулу, где находились 1 г NaCl (х. ч.) (предварительно высушенного при 200°) и стеклянные шары диаметром 5 мм. После эвакуирования воздуха запаянную ампулу помещали в лабораторное электромагнитное вибрационное устройство, аналогичное описанному в работе [2], где ампула подвергалась вибрации с частотой 100 гц и амплитудой 2 мм в течение 10 часов при комнатной температуре.

Состав выделенных и переосажденных сopolимеров при конверсии не более 2—3% определяли спектрофотометрически (прибор СФ-4А) в растворах хлороформа, пользуясь интенсивностью поглощения от ароматических ядер стирола при трех длинах волн — 267, 268 и 270 мк. Калибровка спектрофотометрических кривых была проведена по сopolимерам Ст и MMA известного состава, рассчитанного по формуле, предложенной Тобольским [6] (рис. 1). Эти сopolимеры готовили сopolимеризацией Ст и MMA в присутствии 0,5 вес. % перекиси бензоила в гомогенной системе и при

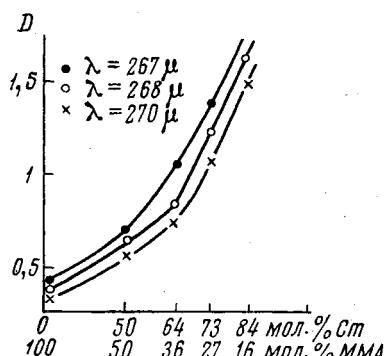


Рис. 1. Зависимость оптической плотности растворов (D) сopolимеров, полученных радикальной сopolимеризацией, от состава сopolимеров

* В экспериментальной части работы принимала участие Н. В. Хрусталева.

расчете были принятые следующие значения r_1 и r_2 : $r_1 = 0,52$ (для стирола) и $r_2 = 0,46$ (для метилметакрилата) [6]. Состав сополимеров для калибровочных кривых проверяли кроме того независимым образом по данным микроанализа, и было получено хорошее совпадение рассчитанных и экспериментальных величин содержания звеньев того или иного компонента.

Микроструктуру синтезированных сополимеров Ст и MMA оценивали по спектрам ЯМР на приборе типа JEOL-C-60 с использованием растворов 5%-ной концентрации в хлороформе и дихлорэтане.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены кривые зависимости состава сополимеров от состава исходной смеси мономеров в объеме при сополимеризации на NaCl. Как видно, эти сополимеры при любом исходном соотношении стирола и

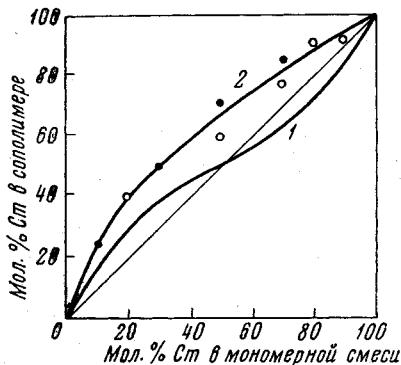


Рис. 2

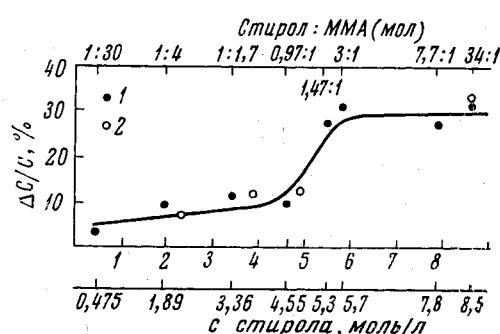


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость состава сополимеров от состава исходной смеси мономеров для сополимеров, полученных радикальной сополимеризацией с ПБ (1) и NaCl (2). Точки — результаты разных серий опытов

Рис. 3. Зависимость убыли относительной концентрации стирола в объеме ($\Delta c / c$) раствора от исходной концентрации стирола (c) в смеси с MMA после встряхивания с NaCl:

1 — адсорбция; 2 — десорбция

MMA слегка обогащены стиролом. Если сравнить эти сополимеры по составу с сополимерами, полученными по катионному, анионному или радикальному механизмам, то строго говоря, эти результаты не укладываются ни в один из этих механизмов. Заметим, что при катионном процессе сополимеры также обогащены стиролом, но в этом случае уже при 50% содержании его в мономерной смеси последние должны состоять почти из чистого полистирола.

Введение 1 вес.% гидрохинона (от общего веса мономеров) в систему сводит на нет полимеризационный эффект. Эти данные заставляют предположить радикальный механизм реакции, протекающей по-видимому, с некоторыми особенностями в присутствии твердого хлористого натрия.

Одной из причин обогащения сополимеров стиролом могла быть предпочтительная адсорбция этого мономера на поверхности NaCl. Результатом этого является повышение микроконцентрации стирола вблизи активных центров по сравнению со средней концентрацией его в объеме, принятой для расчетов.

Аналогичные явления наблюдал один из нас совместно с Каргиным и Патрикеевой [7] при изучении гетерогенной сополимеризации акрилата калия и акриламида в присутствии твердой перекиси магния. В такой системе преимущественная адсорбция акрилат-иона на твердой поверхности, являющейся одновременно и инициатором радикальной полимеризации,

привела к обогащению сополимера звеньями акрилата по сравнению с гомогенной сополимеризацией этих же мономеров.

Для проверки предположения об адсорбции стирола на поверхности NaCl было спектрофотометрически определено изменение относительной концентрации Ст в объеме из смесей различного состава Ст и MMA после выдерживания и встряхивания в стеклянной ампуле над мелкодисперсным NaCl. Соответствующие данные на рис. 3 свидетельствуют о заметной преимущественной адсорбции Ст из его смесей с MMA, в особенности при мольных соотношениях Ст : MMA > 1.

Совпадение кривой адсорбции с кривой десорбции (в последнем случае бралось исходное соотношение Ст : MMA = 34 : 1 и система последовательно разбавлялась MMA с измерением убыли концентрации Ст в объеме) указывает на динамический характер такой адсорбции и на достаточную подвижность адсорбционного слоя. Таким образом, градиент микроконцентрации Ст вблизи активных центров может явиться одной из причин кажущегося изменения относительной реакционной способности мономеров.

Если только в этом причина изменения состава сополимера при полимеризации на NaCl, то изменения состава реакционной смеси в объеме, можно добиться получения сополимера Ст и MMA в соотношении 1 : 1, и его микроструктура и характер распределения звеньев не должны отличаться от таковых в случае сополимера того же состава, но полученного радикальной гомогенной сополимеризацией. Пользуясь кривыми состава сополимеров, приведенными на рис. 2, мы синтезировали сополимер состава 50 : 50 радикальной сополимеризацией в присутствии перекиси бензола и сополимер Ст и MMA состава 52 : 48 (мольные соотношения) при инициировании хлористым натрием. Оба образца были исследованы при помощи метода ЯМР. Соответствующие ЯМР-спектры приведены на рис. 4, из которых следует, что эти образцы при одинаковом составе характеризуются различной микроструктурой.

Для оценки микроструктуры сополимеров мы воспользовались данными по форме и положению пиков ядерного магнитного резонанса протонов метоксигруппы — OCH_3 . Эти сигналы чувствительны к конфигурации триад сополимерной цепочки, содержащих звено метилметакрилата [10]. При переходе от гомополимера MMA к сополимеру со стиролом имеет место расцепление единого пика группы — OCH_3 на несколько пиков, интенсивность которых определяется относительной концентрацией триад [CMC], [CMM] и [MMM] (С — звено стирола, а М — звено метилметакрилата).

Известно [10], что химический сдвиг резонансного поглощения протонов группы $\text{O} - \text{CH}_3$ в триаде [MMM] наименьший по отношению к эталону тетраметилсилану по сравнению с триадами [CMM] и [CMC]. Исходя из этого три пика поглощения в группе сигналов ЯМР на спектрах рис. 4 можно отнести к следующим комбинациям звеньев Ст и MMA: пики

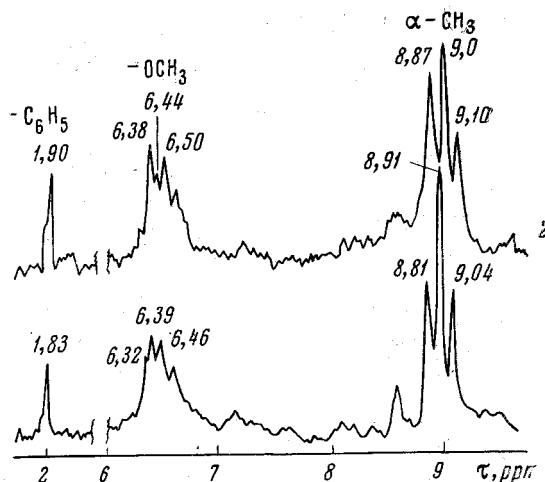


Рис. 4. Спектры ЯМР сополимеров, полученных:
1 — радикальной полимеризацией с ПБ (мольного состава 50 : 50); 2 — при диспергировании NaCl (мольного состава PS : MMA = 52 : 48)

при 6,32 *ppm* характеризуют триады [МММ], пики при 6,39 (6,44) *ppm* характеризуют триады [СММ], пики при 6,46 (6,50) *ppm* — триады [ССС], а площади, ограниченные каждым из пиков, пропорциональны мольным долям последовательностей звеньев каждого типа.

Пользуясь расчетами, предложенными Харвудом [8, 9] для количественной оценки микроструктуры сополимера из звеньев *A* и *B*, можно определить величину *R*, характеризующую число однородных блоков в сополимере в расчете на 100 звеньев цепи. Эта величина *R*, специфичная для сополимера с данным распределением последовательности звеньев, связана с относительными реакционными способностями мономеров следующим соотношением:

$$R = 200 \left/ \left(2 + \frac{r_1[C]}{[M]} + \frac{r_2[M]}{[C]} \right) \right., \quad (1)$$

где *[M]* и *[C]* — концентрации звеньев MMA и Ст в сополимере. Такой расчет для сополимера 50 : 50, полученного радикальной сополимеризацией, при значениях *r*₁ = 0,52 и *r*₂ = 0,46 дает величину *R* = 67.

Экспериментальное определение величины *R*, исходя из данных по спектрам ЯМР для того же сополимера, используя доли триад *f*_[СММ], *f*_[ССС] и *f*_[МММ] и соответствующие уравнения [8, 9]:

$$\begin{aligned} f_{[МММ]} &= \left(\%M - \frac{R}{2} \right)^2 / (\%M)^2; \quad f_{[СММ]} = R \left(\%M - \frac{R}{2} \right) / (\%M)^2; \quad (2) \\ f_{[ССС]} &= R^2 / 4 (\%M)^2, \end{aligned}$$

дало величину 63, т. е. хорошо совпадающую с теоретически рассчитанной.

Соответствующий расчет *R* по формулам (2), используя ЯМР-спектры сополимера Ст и MMA состава 52 : 48, полученного на NaCl, привел к следующим величинам:

$$\begin{aligned} f_{[МММ]} &= 0,214; \quad R = 53 \\ f_{[СММ]} &= 0,525; \quad R' = 48 \\ f_{[ССС]} &= 0,261; \quad R'' = 45 \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} R = 49 \\ \end{array} \right\}$$

Таким образом, два сополимера одинакового среднего состава, но полученные разными способами, характеризуются различной микроструктурой цепи, в частности, различным распределением последовательностей звеньев стирола и метилметакрилата.

Для полученного на NaCl сополимера Ст и MMA состава 58 : 42, определенная из ЯМР-спектров, величина *R* равна 49, т. е. существенно меньше теоретически рассчитанной исходя из известных величин *r*₁ и *r*₂ (в этом случае для сополимера такого состава *R* = 65).

Уменьшение *R* с 63 до 49 однозначно свидетельствует о том, что сополимер, полученный на NaCl, характеризуется более блочным распределением звеньев по сравнению со статистическим сополимером, полученным гомогенной ра-

Рис. 5. Графический расчет констант сополимеризации стирола и MMA при механико-химическом инициировании на NaCl

дикальной полимеризацией. Последнее означает, по существу, что изменение состава сополимера при полимеризации на NaCl по сравнению с гомогенной радикальной полимеризацией объясняется не только преимущественной адсорбцией стирола на поверхности NaCl, приводящей к иной,

чем в объеме микроконцентраций вблизи активных центров, но и является следствием, по-видимому, фактического изменения реакционной способности мономеров в данной системе.

Графическое решение уравнения Майо — Льюиса для сополимеров (рис. 5) привело к следующим значениям относительных реакционных способностей r_1 и r_2 в случае сополимеризации Ст и MMA на NaCl: $r_1 = 1,40$; $r_2 = 0,30$.

Учитывая различную микроструктуру сополимеров Ст и MMA среднего состава 1 : 1, полученных гомогенной полимеризацией и реакцией в присутствии NaCl, следует допустить, что последние значения r_1 и r_2 имеют физический смысл, а не просто являются эквивалентными величинами. Возрастание почти в 3 раза величины r_1 для стирола при незначительном уменьшении значения r_2 для метилметакрилата может означать только относительное увеличение константы реакции k_{CC} по сравнению с k_{CM} . По-видимому, может иметь место как возрастание активности мономерного стирола за счет его адсорбции на NaCl и предупорядочения таких молекул непосредственно перед реакцией, так и увеличение активности стирольного радикала по отношению именно к мономерному стиролу. Последнее может иметь место при взаимодействии стирольного радикала с поверхностью NaCl, содержащей анионную вакансию, которая образовалась при ионизации F-центра [2, 4]. В этом случае произойдет некоторое смещение электронной плотности в сторону такой ваканси, и растущий радикал приобретет «псевдокатионный» характер, что, естественно, приведет к преимущественному присоединению стирола к цепи по сравнению с метилметакрилатом. Заметим, что экспериментальная кривая состава сополимера при полимеризации на NaCl (рис. 2) как раз характеризуется псевдокатионным характером.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты позволяют считать, что при сополимеризации стирола и метилметакрилата на NaCl активными частицами, ведущими реакцию, являются макрорадикалы, и при этом возможно изменение реакционной способности этих радикалов за счет взаимодействия с твердой поверхностью ионной соли.

Выводы

1. Изучена сополимеризация стирола и метилметакрилата при механико-химическом инициировании реакции за счет дробления кристаллического хлористого натрия и показано, что сополимер обогащен стиролом при любом соотношении исходных мономеров в объеме ($r_1 = 1,40$; $r_2 = 0,30$).

2. Сравнение микроструктуры сополимера состава 1 : 1, полученного на NaCl, и сополимера, полученного гомогенной радикальной полимеризацией, показало блочный характер распределения звеньев в первом из них.

3. Реакция сополимеризации на NaCl осуществляется по радикальному механизму, но с изменением реакционной способности стирола. Высказан предположительный механизм такого изменения реакционной способности, связанный как с фактом преимущественной адсорбции мономерного стирола из смеси на поверхности NaCl, так и с особенностями электронного взаимодействия стирольного радикала с хлористым натрием.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
24 X 1966

ЛИТЕРАТУРА

- Н. А. Платэ, В. В. Прокопенко, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 1, 1713, 1959.
- В. А. Каргин, Н. А. Платэ, И. А. Литвинов, В. П. Шибаев, Е. Г. Лурье, Высокомолек. соед., 3, 1091, 1961.

3. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, Ван Цуэ-Чжу, Докл. АН СССР, **142**, 1312, 1962.
4. Н. А. Платэ, В. А. Каргин, J. Polymer Sci., **C1**, 1027, 1963.
5. H. Walling, E. Briggs, J. Amer. Chem. Soc., **72**, 48, 1950.
6. A. V. Tobolsky, A. Eisenberg, K. O'Driscoll, Analyt. Chem., **31**, 203, 1959.
7. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, Т. И. Патрикеева, Высокомолек. соед., **6**, 2040, 1964.
8. H. Harwood, W. Ritchey, J. Polymer Sci., **B2**, № 6, 1954.
9. H. Harwood Angew. Chemie., **77**, 405, 1965.
10. A. Nishioka, Bull. Chem. Soc. Japan. **37**, 1630, 1964.

TO THE MECHANISM OF MECHANO-CHEMICAL POLYMERIZATION
IN PRESENCE OF SODIUM CHLORIDE

N. A. Plate, L. D. Uzhinova

Summary

It has been studied copolymerization of styrene with methylmethacrylate initiated by mechanical grinding of sodium chloride crystals. At all compositions of feed mixture in volume copolymer is enriched with styrene units. The values of r_1 and r_2 are found to be 1,40 and 0,30 (M_1 is styrene). Comparison of microstructure of the copolymer with one of the same composition but prepared by homogeneous radical copolymerization as determined by means of NMR has shown that the first one possesses tendency of block distribution of the monomer units. The results obtained are interpreted in term of change of styrene reactivity owing to its preferential adsorption on NaCl surface and peculiarities of electronic interaction of styrene radical with NaCl.