

УДК 541.64:539.37

**О МЕХАНИЗМЕ ИНИЦИРОВАНИЯ, СТЕРЕОРЕГУЛИРОВАНИЯ
И РОСТА ЦЕПИ ПРИ МЕХАНО-ХИМИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО НАТРИЯ**

**Н. А. Платэ, Л. Б. Стrogанов, Л. Д. Ужинова,
В. Б. Голубев, П. М. Недорезова**

Известно, что механическое диспергирование солей типа NaCl в присутствии некоторых виниловых мономеров приводит к полимеризации последних без введения специальных катализаторов и инициаторов [1]. Недавно было высказано предположение о том, что для этого типа реакций характерно специфическое взаимодействие мономера с твердой поверхностью ионного кристалла, приводящее к образованию макромолекул с отличающейся от случая обычных радикальных реакций микроструктурой цепи [2].

Настоящая работа посвящена изучению природы физических процессов, происходящих при разрушении кристаллов NaCl и выяснению механизма полимеризации, а также более подробному исследованию микроструктуры цепи сополимеров стирола с метилметакрилатом (ММА) по сравнению с таковой для случая радикальной полимеризации.

Экспериментальная часть

Мономеры (стирол и MMA) подвергали специальной очистке и непосредственно перед опытом перегоняли в вакууме (т. кип. стирола $45^\circ / 15 \text{ мм}$, $n_D^{20} 1,5439$; т. кип. MMA $30^\circ / 15 \text{ мм}$, $n_D^{20} 1,4127$). NaCl (х.ч.) предварительно прокаливали при 200° в вакууме. Кристаллы NaCl диспергировали в стеклянных ампулах стеклянными шарами при частоте 50 гц по методике [1, 2]. Пост-полимеризацию проводили в вакуумированных ампулах специальной конструкции, позволявшей после прекращения диспергирования сразу же вводить мономеры. ЭПР-измерения до и после диспергирования проводили при комнатной температуре в вакуумированных ампулах на приборе JES-P-10. Методика синтеза сополимеров при механическом диспергировании NaCl описана нами ранее [2]. Свободно-радикальные сополимеры получали в 30%-ном бензольном растворе в атмосфере аргона при 60° , в качестве инициатора использовали динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК). Степень превращения не превышала 2—3%. ЯМР-измерения проводили, используя 5—10%-ные растворы сополимеров в четыреххлористом углероде при 75° на приборе С-60 НЛ. В качестве внутреннего эталона использовали октаметилпиклопентасилоксан. Оценку композиционной однородности сополимеров стирола с MMA проводили методом тонкослойной хроматографии по уже описанной методике [3].

Результаты и их обсуждение

В опубликованных нами ранее работах [1, 2] было высказано предположение, что при механическом разрушении кристаллов NaCl возникают и существуют на их поверхности активные центры радикальной или ионной природы, способные реагировать с окружающими молекулами мономеров, вызывая их полимеризацию. При таком подходе естественно было допустить, что в условиях твердой фазы кристаллов, когда затруднена подвижность этих центров и возможная их рекомбинация, может иметь место пост-полимеризация, аналогичная той, что происходит при радиационном облучении ионных кристаллов [4] за счет образования электрон-

ных дефектов в структуре твердого тела [5]. Однако предварительное механическое разрушение кристаллов NaCl в тех же условиях, что и полимеризация, но без мономеров не привело к обнаружению пост-полимеризации ни стирола, ни MMA. Эффективная полимеризация всегда наблюдалась только в процессе диспергирования соли в присутствии мономеров. Последнее, по существу, означает, что для инициирования полимеризации необходима непрерывная генерация активных центров, а не сами по себе статические дефекты структуры, возникшие в процессе раскалывания кристаллов.

Разрушение кристаллов твердого тела, в частности NaCl, может сопровождаться электронной эмиссией [6]. Для выяснения возможной роли именно этого процесса было осуществлено диспергирование в специальной ячейке для лабораторной вибромельницы, снабженной чувствительной фотопленкой, изолированной плотной черной бумагой от порошка NaCl [7]. В отдельных опытах вместо фотопленки использовали кристаллический метакриламид, способный к твердофазной полимеризации под влиянием электронного облучения [4].

Засвечивание фотопленки в местах отверстий в прокладке и полимеризация метакриламида (выделен и идентифицирован полиметакриламид с коэффициентом полимеризации 6) без непосредственного контакта с диспергируемым веществом в течение 1 часа может служить указанием на факт электронной эмиссии при разрушении кристаллов NaCl. Возникновение потока электронов в данном случае может быть связано с механически активированной ионизацией электронных дефектов структуры кристаллов [1].

Другим доказательством электронного потока при механическом разрушении кристаллов NaCl является образование парамагнитных частиц, возникающих при совместном диспергировании соли с диамагнитными веществами типа *n*-бензохинона и фторанила. В результате такого совместного диспергирования в течение 10 час. наблюдается образование частиц радикальной природы, ЭПР-спектры которых аналогичны описанным в литературе сигналам от семихинонных радикалов *n*-бензохинона и фторанила [8]. Образование радикалов такой структуры требовало восстановления исходных молекул *n*-бензохинона и фторанила, которое могло иметь место только в результате переноса электронов от NaCl.

Далее, диспергирование NaCl совместно с кристаллами KMnO₄ (10^{-3} % KMnO₄, введено при кристаллизации NaCl из водного раствора) приводит к пятикратному увеличению сигнала ЭПР (после 10 час. диспергирования), характерного для ионов Mn²⁺ (рис. 1). Такое изменение концентрации Mn²⁺ после дробления с NaCl могло явиться только результатом восстановления Mn⁷⁺ в Mn²⁺ за счет электронного переноса (небольшое количество Mn²⁺ в исходных кристаллах объясняется частичным восстановлением KMnO₄ в ходе кристаллизации с NaCl).

Таким образом, следует полагать, что при механическом диспергировании кристаллов типа NaCl мы действительно имеем дело с эмиссией электронов, которая, по-видимому, и ответственна за инициирование полимеризации виниловых мономеров. Существенным является то обстоятельство, что статические дефекты поверхности NaCl, даже если они образуются

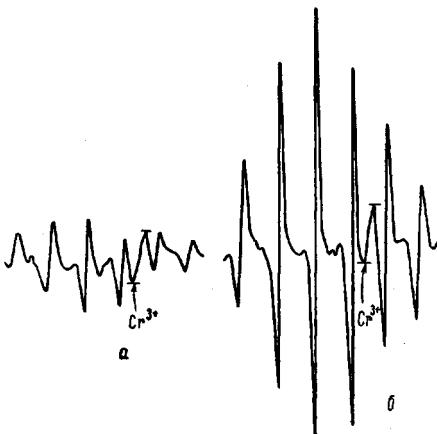


Рис. 1. ЭПР-спектры NaCl с примесью KMnO₄ до диспергирования (а) и после диспергирования (б)

как следствие механического разрушения кристаллов, не вносят существенного вклада в процесс инициирования, для которого нужна непрерывная генерация активных центров.

Какова дальнейшая судьба потока электронов, если он возникает в присутствии мономеров? Ввиду экспериментальной трудности изучения первичных процессов взаимодействия молекул мономеров с электронным потоком мы обратились к подробному исследованию не стадии инициирования, а стадии роста полимерной цепи — на примере классической сополимеризационной системы стирол — MMA. Состав и микроструктура цепей сopolимера стирола с MMA чувствительны к малейшему изменению механизма реакции, и, изучая эти свойства с помощью ЯМР-спектроско-

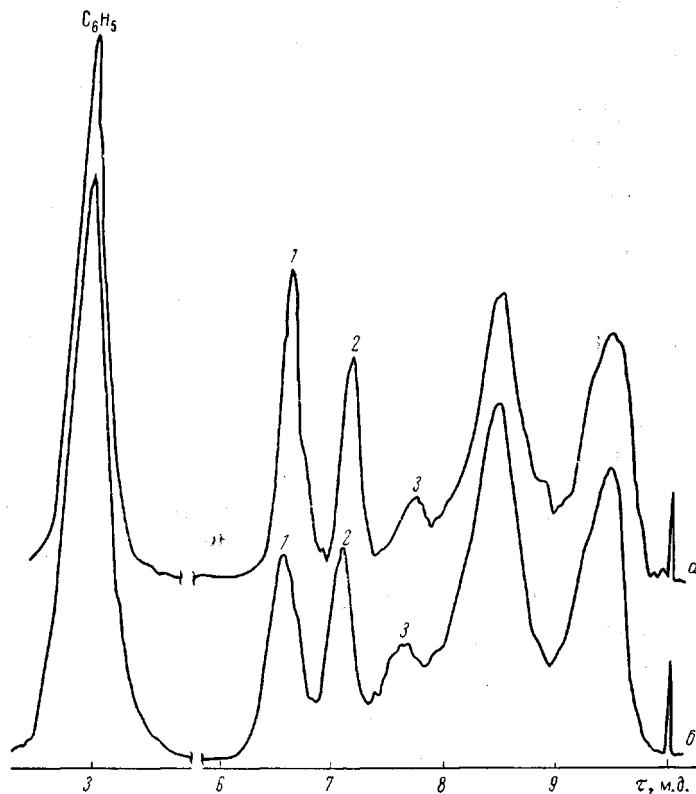


Рис. 2. ЯМР-спектры сopolимеров стирола с MMA состава 1:1, полученных в присутствии хлористого натрия (а) и с ДАК в качестве инициатора (б)

ции высокого разрешения, можно было бы выяснить механизм роста цепи при такой механо-химической полимеризации в присутствии NaCl.

В работе [2] было показано, что полимеризация стирола и MMA ингибируется классическими ингибиторами радикальных реакций, т. е. процесс носит радикальный характер, хотя значения относительных реакционных способностей стирола и MMA оказались слегка отличными для таких для заведомо радикальной сополимеризации.

Типичные ЯМР-спектры сopolимеров стирола с MMA, полученных в присутствии NaCl и ДАК, приведены на рис. 2 *. Из отношений площадей фенильного пика (пик C_6H_5 , рис. 2) к площади всего спектра [9—11]

* В работе [2] нами были приведены ЯМР-спектры сopolимеров, оказавшиеся при последующем изучении неточными. Следует рассматривать как более правильные спектры сopolимеров, имеющиеся в настоящей статье.

были рассчитаны мольные доли стирола в сополимерах $f_{\text{ст}}$. Константы сополимеризации рассчитывали методом, предложенным ранее [12]. Значения констант сополимеризации и их среднеквадратичных ошибок приведены ниже. Сополимеризация с ДАК: $r_1 = 0,54$, $\Delta r_1 = \pm 0,03$, $r_2 = 0,42$, $\Delta r_2 = \pm 0,02$; сополимеризация при диспергировании NaCl: $r_1 = 0,51$, $r_2 = \pm 0,05$, $r_2 = 0,47$, $\Delta r_2 = \pm 0,03$ *. Константы сополимеризации стирола и MMA в случае обычной радикальной сополимеризации и для случая сополимеризации при диспергировании NaCl близки по значениям друг к другу и совпадают с опубликованными ранее для радикального процесса [9–11].

Таким образом, изучение зависимости состава сополимеров от состава исходной мономерной смеси приводит к предположению об идентичности механизма роста цепи макромолекул в сравниваемых нами условиях сополимеризации.

Для более детальной характеристики механизма роста цепи сополимеров в исследуемых случаях были рассмотрены зависимости относительных площадей пиков метоксильных протонов из спектров ЯМР от состава сополимеров. В работах [9–11] было показано, что расщепление сигнала метоксильных протонов сополимеров стирола с MMA, приводящее к возникновению пиков 1–3 (рис. 2), объясняется наличием в цепи сополимера звеньев MMA в различном окружении, а площади этих пиков P_1 , P_2 , P_3 определяются относительными концентрациями триад (MMM), ($M\bar{M}C$) и ($C\bar{M}C$) [10] в различных конфигурациях. Таким образом, различным тройкам чисел P_1 , P_2 , P_3 соответствуют сополимеры различной микроструктуры, т. е. сополимеры с различным распределением блоков по длинам α и (или) с различным распределением диастереопоследовательностей β . Величины P_i рассчитывали следующим образом:

$$P_1 = A_1/A_{\text{OCH}_3}; \quad P_2 = A_2/A_{\text{OCH}_3}; \quad P_3 = 1 - P_1 - P_2, \quad (1)$$

где A_i — площадь пика i (рис. 2); A_{OCH_3} — суммарная площадь всех пиков метоксильных протонов сополимеров, рассчитанная по уравнению

$$A_{\text{OCH}_3} = \left(\frac{3}{8} \sum_{i=1}^6 A_i - \frac{3}{5} A_{\text{C}_6\text{H}_5} \right) \quad (2)$$

На рис. 3 приведены зависимости P_i от $f_{\text{ст}}$ для обоих исследуемых нами случаев. Из рис. 3 видно, что микроструктура сополимеров, полученных

* r_1 , r_2 — константы сополимеризации стирола и MMA соответственно; Δr_1 , Δr_2 — среднеквадратичные ошибки определения r_1 и r_2 соответственно.

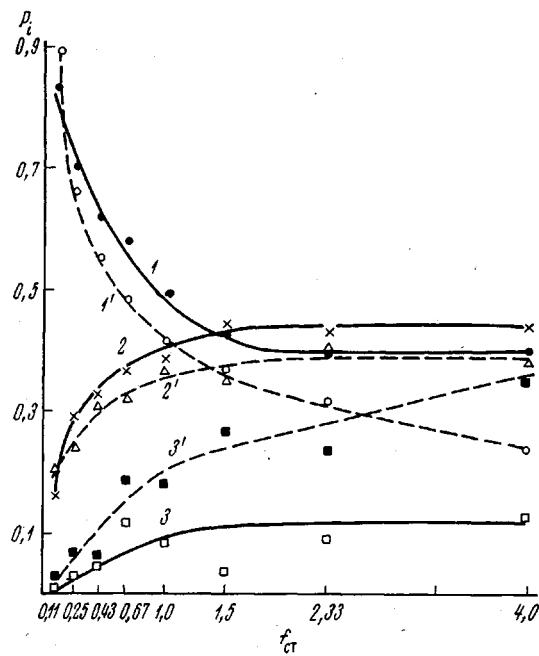


Рис. 3. Зависимость площадей пиков метоксильных протонов метилметакрилатных звеньев от состава сополимеров:

1–3 — сополимеры, полученные методом радикальной сополимеризации; 1' – 3' — сополимеры, полученные при диспергировании NaCl; 1, 1' – P_1 , 2, 2' – P_2 , 3, 3' – P_3

с различным распределением блоков по длинам α и (или) с различным распределением диастереопоследовательностей β . Величины P_i рассчитывали следующим образом:

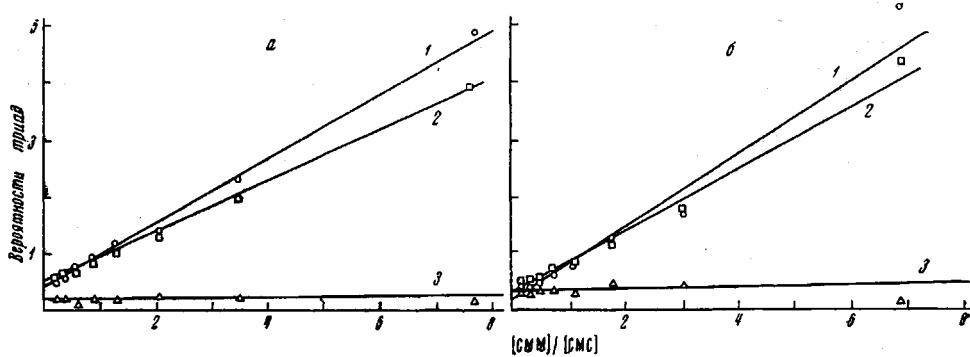


Рис. 4. Зависимость вероятности триад от $(CMM) / (CMC)$:
1 — $P_1 = (MMM)/(CMC)$; 2 — $P_2/(CMC)$; 3 — $P_3/(CMC)$

при диспергировании NaCl и свободно-радикальных, имеющих тот же состав (f_{ct}), различна во всем интервале составов, что должно свидетельствовать об изменении механизма роста α и (или) β при механо-химическом инициировании полимеризации.

Далее, если принять предположения, сделанные Бови [9] и Харвудом [11], то зависимость P_1, P_2, P_3 от концентрации различных типов триад мономерных звеньев выражается следующим уравнением:

$$P_i = x_i(CMC) + y_i(CMM) + z_i(MMM), \quad (3)$$

где x_i, y_i — постоянные, определяемые распределением диастереоизомеров смешанных триад (MMC) и (CMC), причем $z_1 = 1; z_{2,3} = 0$;

$$\sum_{i=1}^3 x_i = 1; \quad \sum_{i=1}^3 y_i = 1$$

$$\text{В координатах } \frac{P_1 - (MMM)}{(CMC)} = \frac{(CMM)}{(CMC)}; \quad \frac{P_i}{(CMC)} = \frac{(CMM)}{(CMC)}; \quad i = 2, 3$$

уравнение (3) преобразовывается следующим образом:

$$\frac{P_1 - (MMM)}{(CMC)} = x_1 + y_1 \frac{(CMM)}{(CMC)}; \quad \frac{P_i}{(CMC)} = x_i + y_i \frac{(CMM)}{(CMC)}; \quad i = 2, 3 \quad (4)$$

Выражения (4) представляют собой линейные зависимости с угловыми коэффициентами y_i и отрезками x_i , отсекаемыми на оси ординат. Если процесс роста α описывается уравнениями классической радикальной copолимеризации («концевая» модель) [10], то, вычисляя (CMC), (CMM) и (MMM) из r_1, r_2 и f_{ct} , можно проверить, будут ли экспериментальные точки ложиться на прямые, соответствующие уравнению (4).

На рис. 4 представлены зависимости (4) для свободно-радикальных сополимеров и сополимеров, полученных при диспергировании соли. В таблице приведены значения x_i, y_i для обоих сравниваемых нами случаев, а также их среднеквадратичные ошибки ($\Delta x_i, \Delta y_i$), рассчитанные по методу наименьших квадратов. Для сравнения приведены значения x_i, y_i , полученные Бови [9]: $x_1 = 0,35; x_2 = 0,45; x_3 = 0,20; y_1 = 0,55, y_2 = 0,45; y_3 = 0$ и Харвудом [11]: $x_1 = 0,36; x_2 = 0,48; x_3 = 0,20; y_1 = 0,47; y_2 = 0,48; y_3 = 0$. Анализ данных таблицы и рис. 4 показывает, что величины x_i, y_i для свободно-радикальных сополимеров совпадают в

Значения x_i , y_i для сравниваемых сополимеризационных систем

Сополимеризация с ДАК						Сополимеризация с NaCl					
x_1	Δx_1	x_2	Δx_2	x_3	Δx_3	x_1	Δx_1	x_2	Δx_2	x_3	Δx_3
0,37	0,02	0,45	0,01	0,17	0,03	0	0,15	0,15	0,12	0,48	0,07
y_1	Δy_1	y_2	Δy_2	y_3	Δy_3	y_1	Δy_1	y_2	Δy_2	y_3	Δy_3
0,57	0,01	0,43	0	0	0,008	0,72	0,04	0,65	0,03	0	0,19

пределах ошибки опыта с результатами Бови и Харвуда. Величины x_i , y_i (а следовательно, и распределение конфигураций в последовательностях (MMC) и (CMC) различны для случаев радикальной сополимеризации и механо-химического процесса, что может явиться следствием различия в механизмах стереорегулирования при росте полимерной цепи.

В работе Бови [13] была построена простая модель стереорегулирования при сополимеризации. В рамках этой модели концентрации различных стереоизомеров интересующих нас триад были выражены через два параметра — вероятность соизотактического присоединения MMA к стиролу σ , и, наоборот, стирола к MMA — ($\sigma(MC)$ и $\sigma(CM)$). Ито и Ямашита [14] осуществили экспериментальную проверку частного случая этой модели при $\sigma(MC) = \sigma(CM) = \sigma$, так что в предлагаемом ими механизме (« σ -модели») распределение конфигураций последовательностей (MMC) и (CMC) управляется единственным параметром σ . На основании отнесения линий, предложенного в этой же работе, авторы получили следующие выражения для P_i :

$$\begin{aligned} P_1 &= (MMM) + (1 - \sigma)(MMC) + (1 - \sigma)^2(CMC) \\ P_2 &= \sigma(MMC) + 2\sigma(1 - \sigma)(CMC); \quad P_3 = \sigma_2(CMC) \end{aligned} \quad (5)$$

Сравнение уравнений (3) и (5) показывает, что подход Ито и Ямашита [14] по смыслу совпадает с подходом Харвуда [11], но при этом величины x_i , y_i уравнений Харвуда конкретизируются авторами в рамках σ -модели и предложенного ими отнесения линий.

Величины σ , рассчитанные из x_i , y_i (таблица), соответствующие сравниваемым нами системам, а также значение σ , полученное в [14] из зависимости P_i от f_{cr} , приведены ниже.

Рассчитано из	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2
радикал	0,39	0,50	0,41	0,43	0,43
σ_{NaCl}	1,00	0,92	0,69	0,28	0,65

Значение σ для радикального процесса составляет 0,48. Для обычной радикальной сополимеризации с ДАК значения σ , вычисленные из x_i , y_i , близки к величине 0,48, полученной в [14], что подтверждает правильность отнесения линий [10].

Различие значений σ для сравниваемых нами сополимеризационных систем, очевидно, и является следствием различия x_i , y_i (таблица), а большой разброс значений σ , определенных из различных x_i , y_i для случая механо-химического инициирования, ставит под сомнение применимость σ -модели в данном процессе сополимеризации.

Особенностью изложенного выше подхода к интерпретации экспериментальных данных является то, что процесс роста цепи α — процесс, регулирующий (MMM), (MMC) и (CMC), и процесс стереорегулирования β , управляющий распределением конфигураций смешанных триад (MMC) и (CMC), учитывается в явном виде, так что измеряемые на опыте P_i зависят от σ ; r_1 ; r_2 ; F_{cr} ; f_{cr} , а отклонения P_i от рассчитанных значений

включают в себя как ошибки экспериментального определения этих величин, так и ошибки, возникающие при расчете из-за возможной неадекватности модели.

Другая возможность интерпретации экспериментальных данных заключается в том, что, выбирая целый класс моделей роста α , из модельных соображений получают соотношения между (MMM) , (CMM) и (CMC) . Используя то или иное отнесение линий и уравнения, связывающие концентрации триад, можно получить зависимости между P_i , в которые, вообще говоря, могут входить характеристики процесса α и некоторые параметры процесса β , входящие в уравнения связи между концентрациями триад. Полученные соотношения между P_i можно сравнить с реально наблюдаемыми.

Так, если процесс роста α моделировать цепью Маркова с двумя вероятностями перехода $P_{M/C}$ и $P_{c/M}$, то следуя [10]

$$\begin{aligned} (MMM) &= (M)(1 - P_{M/C})^2 \\ (MMC) &= 2(M)P_{M/C}(1 - P_{M/C}) \\ (CMC) &= (M)P_{c/M}, \text{ так как } (C)P_{c/M} = (M)P_{M/C} \end{aligned} \quad (6)$$

и тогда уравнения (5) после исключения $\sigma P_{M/C}$ дают

$$\begin{aligned} P_2 &= 2(\sqrt{P_3} - P_3) \\ P_2 &= 2(\sqrt{P_1} - P_1) \end{aligned}$$

Нормирование $\sum_{i=1}^3 P_i$ к единице дает возможность для экспериментальной проверки уравнений (7) воспользоваться треугольной диаграммой, каждой точке которой соответствует тройка чисел P_1 , P_2 , P_3 при условии

$$\sum_{i=1}^3 P_i = 1.$$

На рис. 5 приведена кривая, описываемая уравнениями (7), а также точки, соответствующие обеим сравниваемым нами системам сополимеризации.

Отклонение экспериментальных точек, соответствующих механо-химическому инициированию, от кривой, рассчитанной для α -модели, позволяет сделать вывод об отличии процесса стереорегулирования в случае сополимеризации при диспергировании NaCl от α -модели.

Характерной чертой предлагаемого подхода является то, что он пригоден для исследования процесса стереорегулирования в случае любых сополимеров, триадный состав которых описывается уравнениями (7).

Таким образом, несмотря на близкие значения r_1 и r_2 , микроструктура сополимеров стирола и MMA, полученных в сравниваемых нами условиях, различна.

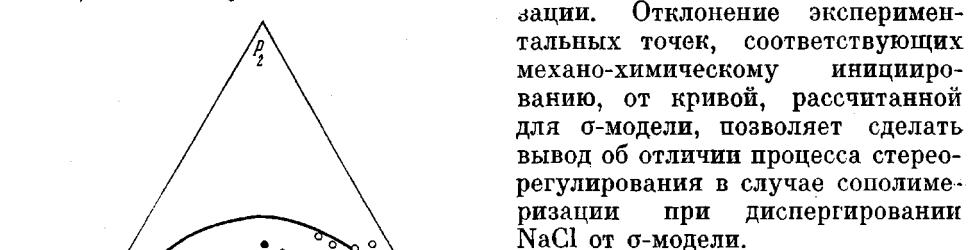


Рис. 5. Кривая, описываемая уравнениями (7) для радикальных сополимеров (1) и для сополимеров, полученных при диспергировании NaCl (2)

Следует полагать, что различный механизм стереорегулирования при росте полимерной цепи в присутствии NaCl связан с эффектами взаимодействия мономеров и растущих полимерных радикалов с дефектной поверхностью кристаллов соли.

Какова физическая природа такого взаимодействия и возможный механизм инициирования полимеризации и роста цепи при механическом диспергировании NaCl?

Наличие электронной эмиссии в процессе разрушения кристаллов и рост цепи по радикальному механизму заставляют предположить следующую схему процесса.

Молекулы мономера захватывают вылетающие электроны, превращаясь в ион-радикалы $\bar{e} + M \rightarrow \bar{M}$, которые и ведут полимеризационный процесс по радикальному механизму. Ионные концы растущих цепей, по-видимому, дезактивируются из-за нуклеофильных примесей в реакционной системе (например воды). Недавно было показано, что дезактивация анионных центров при радиационно-химическом инициировании полимеризации стирола происходит при концентрации примесной воды даже порядка 10—100 м.д., и в этом случае наблюдается тоже радикальный механизм роста полимерной цепи [15]. Малое абсолютное количество генерируемых при диспергировании NaCl активных центров (по данным ЭПР-спектроскопии их число можно приближенно оценить как 10^{15} спин/г) делает концентрацию ион-радикалов соизмеримой с концентрацией примесей, результатом чего может быть дезактивация ионных концов и сохранение только макрорадикалов, что и наблюдается в действительности.

Почему же микроструктура цепи сополимера стирола с MMA, несмотря на близость величин r_1 и r_2 , отличается от таковой для заведомо радикальной сополимеризации? Причину следует искать в том, что растущий макрорадикал какое-то время проводит вблизи поверхности NaCl, где, как было нами ранее показано [2], существует градиент микроконцентрации стирола вследствие преимущественной адсорбции стирола из его смеси с MMA на поверхности хлористого натрия. Если бы реакция развивалась только в поверхностном слое, отличались бы не только микроструктура, но и составы сополимеров. Тот факт, что составы сополимеров стирола с MMA весьма близки к составам сополимеров, полученным при инициировании ДАК, и то обстоятельство, что преимущественная адсорбция стирола носит обратимый динамический характер [2], указывают на протекание реакции не только в поверхностном слое, но и в объеме.

Если это так, то сополимеры, полученные при диспергировании соли, должны характеризоваться большей композиционной неоднородностью, чем в условиях классической гомогенной радикальной полимеризации. Действительно, как следует из рис. 6, сополимеры, полученные при диспергировании NaCl, существенно композиционно неоднородны*, что может служить подтверждением предполагаемой схемы сложного процесса механо-химической полимеризации при диспергировании NaCl.

Выходы

1. При механическом диспергировании кристаллов NaCl имеет место электронная эмиссия, ответственная за последующую полимеризацию окружающих мономеров. Возникающие статические дефекты поверхности кристаллов NaCl сами по себе не вносят существенного вклада в инициирование полимеризации.

* Авторы признательны Б. Г. Беленькому (ИВС АН СССР) за советы при оценке композиционной неоднородности сополимеров.



Рис. 6. Хроматограмма сополимеров стирола с MMA состава 1 : 1:
1, 2 — сополимеры, полученные с ДАК; 3 — сополимер, полученный при диспергировании NaCl

2. На примере сополимеризации стирола с метилметакрилатом (ММА) в присутствии NaCl показано, что рост полимерной цепи происходит по радикальному механизму; высказаны предположения по поводу причин этого явления и оценены значения r_1 и r_2 , оказавшиеся близкими к значениям, типичным для радикальных процессов.

3. На основе сравнительного анализа с помощью ЯМР-спектроскопии микроструктуры цепей сополимеров стирола с MMA, полученных в присутствии NaCl и по заведомо радикальному механизму, сделаны выводы о различии в механизме стереорегулирования в этих двух типах процессов и о неприменимости концевой σ -модели для механо-химической полимеризации. Предложен простой способ оценки стереорегулирования в случае сополимеризации двух мономеров, ЯМР-спектры которых поддаются расшифровке в отношении их триадного состава.

4. Предложена схема возможного механизма полимеризации при механическом разрушении кристаллов NaCl.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
17 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., 1, 230, 1959; Н. А. Платэ, В. В. Прокопенко, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 1, 1713, 1959; В. А. Каргин, Н. А. Платэ, J. Polymer Sci., C1, 1027, 1963.
2. Н. А. Платэ, Л. Д. Ужинова, Высокомолек. соед., A9, 409, 1967.
3. Б. Г. Беленский, Э. С. Ганкина, Л. Д. Туркова, Лекции 2-й школы по методам очистки и оценки степени чистоты мономеров и полимеров, Черноголовка, 1968.
4. В. И. Гольданский, Н. А. Платэ, В. Б. Рапорт, А. А. Шахмалиев, Высокомолек. соед., B10, 646, 1968.
5. Н. Pick, Nuovo Cimento, 7, 498, 1958.
6. Н. А. Кротова, В. В. Каравеев, Докл. АН СССР, 93, 777, 1953.
7. Ю. С. Симаков, Н. К. Барамбайм, Высокомолек. соед., B9, 567, 1967.
8. А. Э. Калмансон, И. Г. Харитоненков, А. Г. Четвериков, Л. А. Блюменфельд, Биофизика, 8, 722, 1963; 9, 172, 1964.
9. F. A. Boveu, J. Polymer Sci., 62, 197, 1962.
10. K. Ito, Y. Yamashita, J. Polymer Sci., B3, 2165, 1965.
11. J. H. Nagwood, W. M. Ritchey, J. Polymer Sci., B3, 419, 1965.
12. А. И. Езрилев, Э. Л. Брохина, Е. С. Роскин, Высокомолек. соед., A11, 1670, 1969.
13. Ф. Бови, Сб. Химия и технол. полимеров, 1964, № 7, стр. 3.
14. K. Ito, Y. Yamashita, J. Polymer Sci., B3, 625, 1965.
15. K. Hayashi, K. Ueno, S. Okamura, Polymer, 7, 431, 1966.

ON THE MECHANISM OF CHAIN INITIATION, STEREOREGULATION AND PROPAGATION DURING MECHANO-CHEMICAL POLYMERIZATION IN THE PRESENCE OF SODIUM CHLORIDE

N. A. Plate, L. B. Stroganov, L. D. Uzhinova, V. B. Golubev,
P. M. Nedorezova

Summary

Mechanical grinding of sodium chloride crystals is accompanied by electron emission, which is responsible for polymerization of surrounding monomers. The static defects arising on the surface of NaCl crystals do not contribute significantly to initiation of polymerization. It is shown, as exemplified by copolymerization of styrene with methyl methacrylate (MMA) in the presence of NaCl, that the chain propagation proceeds by the radical mechanism. The values of r_1 and r_2 have been estimated. On the basis of a comparative analysis by NMR-spectroscopy of the microstructure of the chains of styrene-MMA copolymers obtained by radical polymerization and reaction in the presence of NaCl, it is concluded that the stereoregulation mechanism in these two kinds of processes is different and that the terminal « σ -model» is inapplicable to mechano-chemical polymerization. A simple method is proposed for assessment of stereoregulation in the case of copolymerization of two monomers when the NMR-spectra of the copolymers obtained can be interpreted in terms of their triad composition. A scheme is suggested of a possible polymerization mechanism during mechanical destruction of sodium chloride crystals.