

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том III

СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1961

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ СИСТЕМЫ ОРГАНИЧЕСКАЯ КИСЛОТА — ДИМЕТИЛАНИЛИН. II

*М. Ф. Маргаритова, С. Д. Евстратова*

Как указывалось ранее [1], нами было замечено влияние света на процесс полимеризации метилметакрилата (ММА) в присутствии системы бензойная кислота (БК) — диметиланилин (ДМА). В данной работе велись исследование полимеризации при облучении ультрафиолетовым светом.

Дополнительно проверялась эффективность инициирующей системы полимеризаций MMA в эмульсиях.

### Экспериментальная часть

Изучение кинетики фотополимеризации эмульсионной полимеризации проводили дилатометрическим методом. На рис. 1 представлены дозировочная гребенка 1 и дилатометры 3, 4.

Кинетику фотополимеризации исследовали в дилатометре 4, представляющем собой кварцевый шар диаметром в 2 см, соединенный при помощи шлифа со стеклянной капиллярной трубкой диаметром 1,2—1,4 мм. В одну из ампул на шлифе 5 дозировали мономер с растворенным в ней ДМА, а другую — с растворенной БК; количество мономеров в обеих ампулах соответствовало объему данного дилатометра.

Источником света служила ртутно-кварцевая лампа ПРК-2. Систематические опыты по фотополимеризации MMA проводили при облучении системы светом с длиной волны  $\lambda = 380—400 \text{ мкм}$ .

При полимеризации в эмульсиях применяли дилатометр 3. Образование стойкой эмульсии осуществлялось при помощи магнита, врачающего «мешалку» 6 внутри дилатометра. В одну из ампул 5 помещали MMA с обими компонентами инициирующей системы (БК и ДМА), в другую — 2%-ный водный раствор мерзолята (натриевая соль сульфокислоты). Соотношение органической и водной фаз равнялось 1 : 2. Все опыты проводили в условиях, исключающих попадание в систему воды и кислорода; колебание температуры допускалось в интервале  $\pm 0,2^\circ$ .

Во всех случаях предварительно достигали воспроизведимости полученных результатов. Расхождение между результатами параллельных опытов не превышало 2%.

### Результаты опытов

Фотополимеризация MMA при  $50^\circ$ , инициированная системой БК + ДМА. При рассмотрении спектров поглощения MMA, также растворов БК и ДМА в MMA на спектрофотометре СФД-1 было обнаружено, что MMA полностью поглощает ультрафиолет с длиной волны  $\lambda$  до 300 мкм и не поглощает в зоне  $\lambda = 350 \text{ мкм}$  и выше (рис. 2). Как указывалось выше, систематические опыты проводили при облучении системы светом  $\lambda = 380—400 \text{ мкм}$ .

Фотополимеризация MMA в присутствии БК + ДМА при эквимолекулярных их соотношениях. Опыты проводили при эквимолекулярных соотношениях компонентов инициирующей системы в области концентраций от 0,05 до 0,5 моль/л. Результаты этих опытов показали, что с увеличением концентрации компонентов системы скорость фотополимеризации MMA увеличивается. Было найдено, что порядок реакции  $n$  равен 0,5, т. е. скорость фотополимериза-

ции MMA при эквимолекулярных соотношениях БК и DMA описывается таким же уравнением, как и в случае «темновой» (см. сообщение I) полимеризации:

$$w_{\Phi} = k_{\Phi} [\text{DMA}]^{1/2} = k_{\Phi} [\text{БК}]^{1/2}.$$

Фотополимеризация MMA при постоянной концентрации БК и меняющихся концентрациях DMA. Был проведен ряд опытов по фотополимеризации MMA при постоянной концентрации БК (0,3 моль/л) и концентрациях DMA, изменяющихся от 0,05 до 0,6 моль/л. Результаты представлены на рис. 3, где

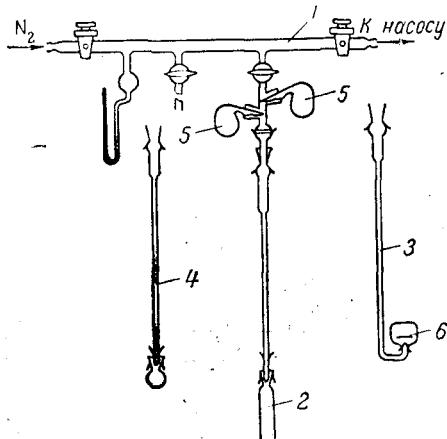


Рис. 1

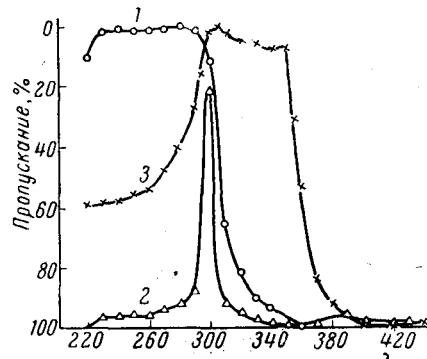


Рис. 2

Рис. 2. Спектры пропускания MMA, растворов БК и DMA в MMA  
1 — MMA; 2 — [БК] = 0,3 моль/л; 3 — [DMA] = 0,3 моль/л

видно, что с увеличением концентрации DMA скорость фотополимеризации возрастает.

Фотополимеризация MMA при постоянной концентрации DMA и меняющихся концентрациях БК. Опыты проводили при постоянной концентрации DMA (0,3 моль/л) и изменяющихся концентрациях БК (от 0,1 до 0,5 моль/л). Из рис. 3 видно, что скорость фотополимеризации MMA увеличивается с увеличением концентрации БК. Фотополимеризацию MMA в присутствии  $\text{БК} + \text{DMA}$  проводили при 25, 40 и 50° и концентрации  $\text{БК} = \text{DMA} = 0,3$  моль/л. Общая энергия активации фотополимеризации MMA в присутствии  $\text{БК} + \text{DMA}$  оказалась равной  $6,4 \pm 0,5$  ккал/моль.

Сравнивая результаты, полученные при исследовании «темновой» полимеризации (см. сообщение I) и фотополимеризации MMA в «массе» в присутствии  $\text{БК} + \text{DMA}$ , можно видеть, что в обоих случаях соблюдаются общие закономерности (порядок реакции при эквимолекулярных соотношениях БК и DMA  $n = 0,5$ , увеличение скорости с повышением концентрации компонентов инициирующей системы). Однако абсолютное значение скорости фотополимеризации значительно больше значения скорости «темновой» полимеризации ( $E_{\text{фото}} = 6,4$ ;  $E_{\text{темн}} = 13,2$  ккал/моль), что, очевидно, объясняется более благоприятными условиями для инициирования полимеризации.

Полимеризация MMA в эмульсиях в присутствии системы  $\text{БК} + \text{DMA}$  при 30°. С целью оценки эффективности инициирующей системы  $\text{БК} + \text{DMA}$  был поставлен ряд опытов по полимеризации MMA в эмульсиях. Результаты этих опытов показали (рис. 4), что уже при 30° полимеризация идет с достаточной скоростью и с увеличением концентрации компо-

нентов системы при их эквимолекулярных соотношениях в пределе от 0,05 до 0,3 моль/л скорость полимеризации MMA возрастает. Результаты опытов по полимеризации MMA в присутствии БК и DMA при различных значениях pH среды (3,97; 7,05; 9,24) показали, что с увеличением щелочности среды скорость полимеризации MMA уменьшается, что, вероятно, связано с частичной нейтрализацией бензойной кислоты щелочью.

Опыты проводили при 30, 35, 40, 45 и 50°. Во всех опытах концентрации БК и DMA были равны 0,3 моль/л. Общая энергия активации реакции полимеризации MMA в присутствии БК и DMA в эмульсиях оказалась равной  $10,1 \pm 0,5$  ккал/моль.

Большая скорость полимеризации MMA в эмульсии по сравнению

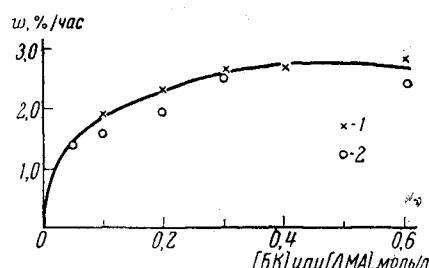


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость начальной скорости фотополимеризации MMA от концентрации одного из компонентов при 50°:

1 — [DMA] = 0,3 моль/л = const; 2 — [БК] = 0,3 моль/л = const

Рис. 4. Полимеризация MMA в эмульсии в присутствии эквимолекулярных количеств БК и DMA при 30°:

1 — [БК] = [DMA] = 0,3 моль/л; 2 — [БК] = [DMA] = 0,1 моль/л; 3 — [БК] = [DMA] = 0,05 моль/л

со скоростью полимеризации этого мономера в массе при прочих равных условиях, очевидно, объясняется катализирующим действием поверхностных слоев эмульгатора.

Сополимеризацией стирола и акрилонитрила в 2%-ном растворе мерзолята в присутствии системыmonoхлоруксусная кислота (МХУ) — диметиланилини (DMA) был получен образец СНК-26. Результаты физико-механических испытаний образца показали, что по свойствам он не уступает обычному серийному СНК-26, являясь в то же время более эластичным.

### Выводы

1. Проведена полимеризация метилметакрилата (MMA) в присутствии бензойной кислоты (БК) и диметиланилина (DMA) как при облучении системы светом с длиной волны  $\lambda = 380-400 \text{ мкм}$ , так и в эмульсии. Установлено, что скорость полимеризации MMA возрастает в ряду: «темновая» < фотополимеризация < в эмульсиях.

2. Результаты опытов фотополимеризации метилметакрилата в присутствии системы бензойная кислота — диметиланилин подтвердили возможный механизм иницирования, предложенный ранее.

3. Эмульсионная полимеризация метилметакрилата в присутствии системы бензойная кислота — диметиланилин уже при 30° идет со значительной скоростью.

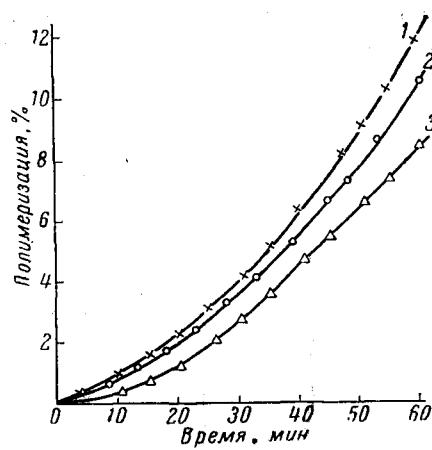


Рис. 4

4. Показано, что скорость полимеризации метилметакрилата в присутствии БК + DMA в эмульсиях зависит от pH среды: с уменьшением pH скорость полимеризации увеличивается.

Московский институт  
тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
7 VII 1960

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Маргаритова, С. Д. Евстратова, Высокомолек. соед., 3, 390, 1961.

#### POLYMERIZATION OF METHYLMETHACRYLATE IN THE PRESENCE OF THE SYSTEM: ORGANIC ACID — DIMETHYLANILINE II.

*M. F. Margaritova, S. D. Evstratova*

#### Summary

General correlations of the «dark» and ultraviolet induced polymerization of methyl methacrylate (MMA) in the presence of benzoic acid (BA) and dimethylaniline (DMA) have been elucidated. The emulsion polymerization of MMA in the presence of BA + DMA proceeds at considerable speed already at 30°. Increase in pH of the medium lowers the emulsion polymerization velocity.