ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том III *1961* *№ 8*

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ

III. ФОТООКИСЛИТЕЛЬНАЯ АКТИВАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ВИДИМОЙ ОБЛАСТЬЮ СПЕКТРА

Г. П. Гладышев, С. Р. Рафиков

Ранее в работах [1, 2] для проведения раздельной полимеризации метилметакрилата (ММА) были использованы перекисные соединения, образующиеся в процессе облучения мономера ионизирующими излучениями или УФ-светом в присутствии кислорода. Было показано, что после удаления кислорода из реакционной среды ММА способен полимеризоваться со значительной скоростью при низких температурах.

Видимая область спектра, так же как и УФ-свет, вызывает гомолитический распад некоторых молекул (диацетил, галогены и др.) с образованием свободных радикалов, которые способны в соответствующих условиях инициировать реакцию полимеризации и окисления.

Представлялось интересным проверить возможность использования видимой области спектра для осуществления фотоокислительной активации ММА и последующей раздельной полимеризации при низких температурах. В качестве сенсибилизирующей добавки к ММА был взят йод, который, как известно, относительно трудно присоединяется к двойной связи в темноте и легко распадается на свободные атомы при облучении видимым светом. Естественно ожидать, что атомарный йод будет инициировать окисление ММА с образованием перекисных соединений, в том числе свободнорадикальной природы.

$$J_2 + h\nu \rightarrow 2J^{\cdot}$$

$$CH_2=\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}-COOCH_3 + J^{\cdot} \rightarrow CH_2J-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle \cdot}{|}}{C}}-COOCH_3$$

$$CH_2J-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle \cdot}{|}}{C}}-COOCH_3 + O_2 \rightarrow CH_2J-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle O}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle O}{|}}{C}}}-COOCH_3 \qquad \text{и т. д.}$$

Для исследования использовали тщательно очищенный от стабилизатора и перегнанный (при 100—120 *мм*) ММА. Облучение мономера проводили при 20° в пробирке из обычного стекла. Для опытов брали по 10 *мл* ММА. Источником света служила лампа накаливания мощностью 300 *вт*. Все опыты были проведены при постоянной интенсивности освещения. Лучистый поток, падающий на площадку в 1 *см*^{2}, находящуюся на уровне ячейки, равнялся $0{,}74 \cdot 10^{-2}$ *вт*. Во время облучения мономер перемешивали прыгающей магнитной мешалкой. Объем поглощенного кислорода контролировали специальным манометром. Определение перекисных соединений в активированном мономере проводили методом потенциометрического титрования в атмосфере чистого углекислого газа.

На рис. 1 представлены результаты измерений объема поглощенного кислорода (на 10 *мл* мономера) в зависимости от продолжительности облучения для образцов мономера, содержащих различное количество йода. Точки, нанесенные на оси абсцисс, относятся к чистому мономеру и показывают, что в отсутствие йода термическое окисление ММА при 20° протекает со скоростью, практически равной нулю. Введение небольших количеств йода вызывает энергичное поглощение кислорода, которое продолжается до полного исчезновения свободного йода. Практически во всех исследованных случаях максимальное поглощение достигалось в течение 10—20 мин. фотоокисления. Количество поглощенного кислорода зависит от исходной концентрации йода.

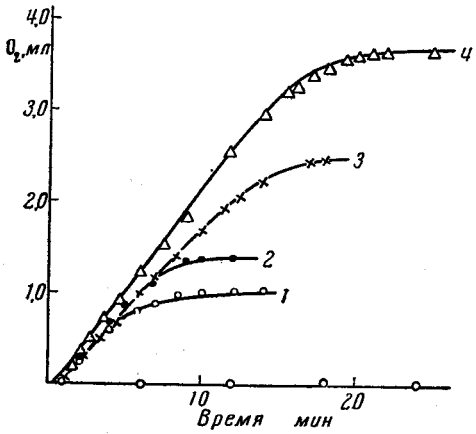

Рис. 1

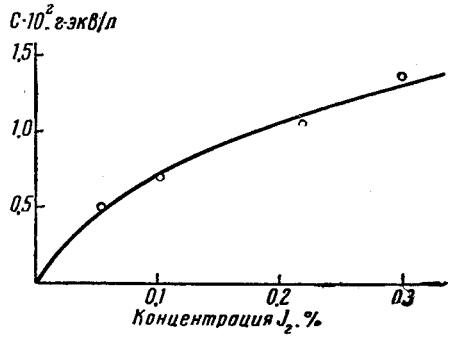

Рис. 2

Рис. 1. Зависимость расхода кислорода от времени облучения. Добавлено йода: *1* — 0,053%; *2* — 0,10%; *3* — 0,215%; *4* — 0,300%

Рис. 2. Зависимость концентрации перекисей от концентрации растворенного в мономере йода

Концентрация перекисей в облученном ММА в зависимости от концентрации растворенного йода приведена на рис. 2. Определения перекисных соединений во всех опытах проводили после исчезновения свободного йода. Как видно из рисунка, относительная концентрация образовавшихся перекисей на единицу количества взятого йода значительно выше в случае малых концентраций последнего. Это явление, по-видимому, связано с тем, что при малых концентрациях йода и постоянной концентрации кислорода вероятность обрыва цепи вследствие присоединения йода к радикалу $CH_2\dot{J}C(CH_3)COOCH_3$ значительно меньше. При относительно высоком содержании йода более вероятным становится образование дийодпроизводного ММА. Следует отметить, что в изученных условиях в виде перекисей определяется 55—65% от общего количества поглощенного кислорода, тогда как в случае инициирования УФ-светом [2] аналогичная величина составляет ~80%.

Для проведения кинетических исследований по полимеризации 1—2 *мл* активированного фотоокислением мономера заливали в дилатометр [3], который после двукратного замораживания и откачки до остаточного давления $2—3 \cdot 10^{-2}$ *мм* заполняли ртутью и помещали в термостат, температура в котором поддерживалась с точностью ±0,2°. Кинетику полимеризации изучали при трех температурах. Ошибка измерения составляла ±0,5%.

Приводимые ниже результаты относятся к полимеризации в ртутном дилатометре, который в данном случае имеет ту специфичность, что свободный йод, образующийся в результате термического разложения йодпроизводных мономера, взаимодействует с ртутью на ее поверхности, об-

разуя нерастворимые йодистые соединения. При полимеризации активированного мономера в запаянных ампулах в отсутствие ртути наблюдается значительный индукционный период, по-видимому, связанный с обрывом кинетических цепей йодом, выделяющимся за счет термического разложения.

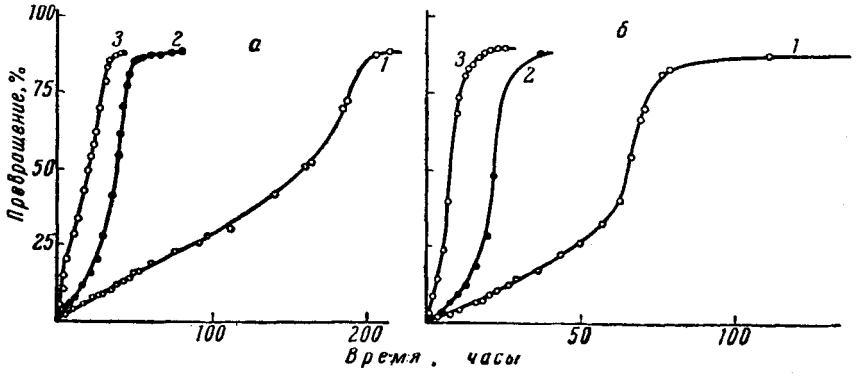

Рис. 3. Полимеризация ММА, облученного в присутствии йода. Концентрация перекиси равна:

а — $0{,}71 \cdot 10^{-2}$ *г-экв/л*, *1*—20°, *2*—40°, *3* — 60°; *б*—$1{,}36 \cdot 10^{-2}$ *г-экв/л*, *1*—20°, *2*—40°, *3*—60°

На рис. 3, *а* представлены кинетические кривые полимеризации ММА, содержащего $0{,}71 \cdot 10^{-2}$ *г-экв/л* перекисей, при различных температурах. На рис. 3, *б* приведены аналогичные кривые для мономера, содержащего $1{,}36 \cdot 10^{-2}$ *г-экв/л* перекисных соединений. Особенностью полученных кинетических кривых, как и в случае радиационной активации и активации УФ-светом, является то, что «гель-эффект» наблюдается при значительно больших степенях превращения, чем при полимеризации в присутствии перекиси бензоила и многих других инициаторов. Степень превращения к концу стационарного периода реакции в этом случае достигает величины 87—89%.

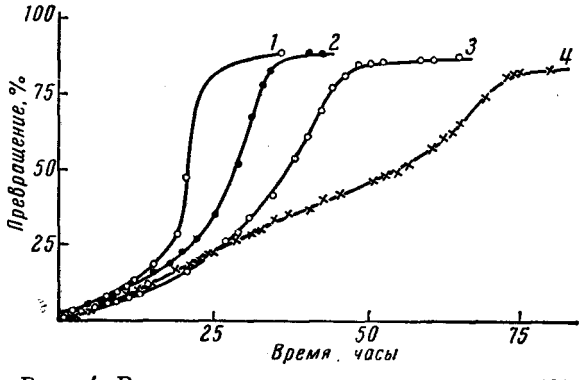

Рис. 4. Влияние концентрации перекисных соединений на ход кинетических кривых полимеризации ММА при 40°. Концентрация перекисей в монолите

1—$1{,}36 \cdot 10^{-2}$; *2*—$1{,}05 \cdot 10^{-2}$; *3*—$0{,}71 \cdot 10^{-2}$; *4*—$0{,}51 \cdot 10^{-2}$ *г-экв/л*

Интересно отметить, что начальная скорость полимеризации окисленного мономера в пределах ошибки опыта не зависит от концентрации перекисей, тогда как скорость при степенях превращения > 15—20% обнаруживает значительную концентрационную зависимость (рис. 4).

Энергия активации процесса, рассчитанная по начальным скоростям реакции в интервале температур 20—40°, равна 6,5 ± 1 *ккал/моль*. Вычисленная из этих данных энергия активации реакции инициирования равна всего 3,2 *ккал/моль*. Такое низкое значение $E_{ин}$ в 6—7 раз меньше, чем энергия активации распада перекиси бензоила [4]. Это, по-видимому, связано с тем, что значительная часть образующихся в процессе фотоокисления перекисей находится в виде перекисных свободных радикалов, что подтверждается интенсивным взаимодействием активированного мономера с дифенилпикрилгидразином — за 30 мин. определяемая концентрация радикалов имеет порядок 10^{17}—10^{18} *рад/г*.

Таким образом, фотоокислительная активация видимой областью спектра в присутствии йода является эффективным путем для проведения полимеризации ММА при низких температурах без применения общепринятых инициаторов. Благодаря отсутствию «гель-эффекта» на ранних стадиях реакции данный метод позволяет получить крупноблочные изделия.

Выводы

1. Изучена фотоокислительная активация метилметакрилата в присутствии йода при облучении видимым светом и дальнейшая раздельная полимеризация облученного мономера.

2. Установлено, что облучение метилметакрилата в присутствии йода в атмосфере кислорода видимой областью спектра приводит к быстрому накоплению перекисных соединений.

3. Активированный мономер полимеризуется со значительной скоростью при низких температурах после удаления из системы кислорода. Гель-эффект наблюдается при бо́льших степенях превращения, чем при полимеризации в присутствии перекиси бензоила, и многими другими инициаторами.

Институт химических наук АН КазССР
Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
13 X 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Л. Цетлин, В. А. Сергеев, С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, П. Я. Глазунов, Л. Д. Бубис, Докл. АН СССР, **126**, 123, 1959.
2. С. Р. Рафиков, Г. П. Гладышев, Высокомолек. соед., **3**, 1034, 1961.
3. Б. Н. Морыганов, Л. И. Ефимов, В. В. Любимова, Труды по химии и технологии полимеров, вып. 2, Горький, 1958, 368.
4. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, М., Изд. АН СССР, 1959.

STUDIES IN POLYMER SYNTHESIS. III. PHOTOOXIDATIVE ACTIVATION OF METHYL METHACRYLATE IN THE VISIBLE REGION

G. P. Gladyshchev, S. R. Rafikov

Summary

The photooxidative activation of methyl methacrylate in the presence of iodine by irradiation with visible light has been investigated with the objective of subsequent polymerization of the activated monomer. Irradiation of methyl methacrylate in the presence of oxygen and iodine leads to peroxides, including free peroxide radicals, capable of initiating polymerization after removal of oxygen from the system. The polymerization kinetics of the activated monomer have been determined, using a mercury dilatometer. The apparent activation energy of the reaction over the temperature range 20—40° is 6.5±1 kcal/mole. The «gel effect» is observed at larger degrees of conversion than in the case of polymerization induced by the common initiators. As a result large block articles may be obtained. The irradiation after-effect in methyl methacrylate allows the irradiation and polymerization processes to be separated and the polymerization to be carried out at low temperatures.