

## ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ

VI. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, АКТИВИРОВАННОГО  
ФОТООКИСЛЕНИЕМ В ПРИСУТСТВИИ СЕНСИБИЛИЗАТОРОВ*С. Р. Рафиков, Г. П. Гладышев*

Как было установлено ранее [1—3], для инициирования полимеризации метилметакрилата (ММА) могут быть использованы перекисные соединения, образующиеся при окислении мономера молекулярным кислородом под действием ионизирующих излучений или света.

В работе [3] было показано, что непродолжительное облучение MMA видимым светом в присутствии кислорода и малых количеств йода приводит к образованию значительного количества перекисных соединений. Однако полимеризация активированного в присутствии йода мономера в блоке протекает с небольшой скоростью в связи с обрывом кинетических цепей йодом, выделяющимся за счет термического разложения йодприводных MMA.

Известно, что некоторые непредельные соединения полимеризуются под действием видимого света в присутствии вицинальных соединений [4—6]. Можно было ожидать, что использование последних в качестве сенсибилизирующих добавок даст возможность проводить окислительную активацию MMA и осуществить последующую полимеризацию мономера.

Для исследования этого явления нами был взят тщательно очищенный от стабилизатора и перегнанный в вакууме MMA. В качестве сенсибилизирующих добавок были выбраны диацетил и бензил. Облучение мономера проводили в ячейке емкостью 12,5 мл с параллельными стенками из обычного стекла. Ячейку помещали в водяной терmostат с плоской стенкой, температура в котором поддерживалась с точностью  $\pm 0,1^\circ$ . Источником света служила ртутная лампа ПРК-2; для фотоактивации использовали ртутную линию 4358 Å, выделяемую специальным фильтром. Лампа питалась через стабилизатор напряжения (режим контролировался ваттметром), что позволяло поддерживать постоянную интенсивность облучения.

Реакционный сосуд предварительно заполняли 0,01 M раствором уранилсульфата в 0,05 M щавелевой кислоте и облучали определенное время [6]. По результатам титрования щавелевой кислоты раствором перманганата определяли количество световой энергии, поглощенной актинометром. Измеряя коэффициент поглощения раствора уранила ( $\lambda = 4358 \text{ Å}$ ), можно вычислить полное количество световой энергии, падающей в ячейку (поглощенной раствором и прошедшей через реакционный сосуд). При выбранном режиме лампы полная доза составляла  $5,0 \cdot 10^{17}$  квантов в минуту.

В опытах по прямой фотополимеризации смесь мономера и сенсибилизирующей добавки предварительно продували аргоном особой чистоты.

При раздельной полимеризации мономера проводили предварительное фотоокисление кислородом воздуха в присутствии диацетила или бензила. В ячейку, соединенную с обратным холодильником, вводили капилляр, через который пропускали кислород с такой скоростью, чтобы мономер постоянно был насыщен газом.

Для исходного раствора и растворов, взятых через определенное время облучения, определяли коэффициенты поглощения. Далее, путем интегрирования находили количество световой энергии (дозу), поглощенной сенсибилизирующей добавкой.

Используя величину дозы в случае диацетила, по результатам колориметрического анализа рассчитывали квантовый выход распада сенсибилизатора. (Исчезновение бензила в результате облучения дозой  $3 \cdot 10^{19}$  квантов по данным колориметрического анализа обнаружить не удалось).

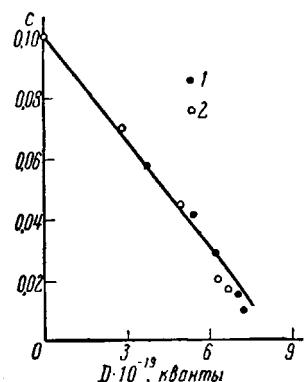


Рис. 1. Уменьшение концентрации диацетила (в среде метилметакрилата, насыщенного кислородом) в зависимости от дозы ( $D$ ):

1— $30,5^\circ$ ; 2— $39,1^\circ$

мономером или с продуктами его окисления. Квантовые выходы рассчитывали на основании количества перекисных соединений, определяемых йодистым калием через определенное время их взаимодействия (все данные в статье относятся к концентрации перекисей, определяемых после 60-минутного взаимодействия с КJ при комнатной температуре).

Для проведения кинетических исследований активированный мономер полимеризовали в ртутном дилатометре, помещенном в термостат. Ошибка измерения степени превращения составляла  $\pm 0,5\%$ .

Молекулярные веса полимеров вычисляли из измерений вязкости растворов в бензоле. Для вычислений пользовались формулой [8]:  $[\eta] = 8,35 \cdot 10^{-5} M^{0,73}$ .

Опыты по облучению ММА видимым светом с  $\lambda = 4358 \text{ \AA}$  в присутствии диацетила и бензила показали возможность проведения реакции полимеризации в блоке. Так, при  $20^\circ$  в присутствии 0,18% диацетила после четырехчасового облучения степень превращения мономера составляла 22,6%, а молекулярный вес полимера равнялся 76500. При облучении мономера с бензилом в аналогичных условиях степень превращения достигла лишь 1,54%, а молекулярный вес равнялся 331000.

Расчет по этим данным дает значение эффективности фотохимического инициирования ( $\beta$ ) для случаев диацетила и бензила 0,22 и 0,017 соответственно. Эти цифры имеют тот же порядок, что и соответствующие величины  $\beta$  при фотополимеризации ММК под действием УФ-света [9]. Облучение мономера в присутствии диацетила в течение 18–20 час. дает возможность проводить реакцию до степени превращения 75–80%.

На рис. 1 представлена зависимость уменьшения концентрации диацетила в среде ММА от поглощенной дозы. Наклон прямой отвечает квантовому выходу распада диацетила, равному 0,9. Соответствующая величина квантового выхода распада йода при окислении мономера [2] также равнялась 0,9.

На рис. 2 приведены кривые накопления перекисных соединений в зависимости от дозы при облучении ММА в присутствии диацетила. По

мере облучения диацетил распадается; его концентрация уменьшается, а следовательно, уменьшается и коэффициент поглощения. Таким образом, для поглощения системой единицы дозы через некоторый период после начала облучения требуется гораздо большее время, чем в начальный момент. К тому же со временем в MMA накапливаются перекисные соединения, которые ускоряют автоокисление мономера, причем скорость реакции растет с температурой. Все это обусловливает отклонение хода кривых рис. 2

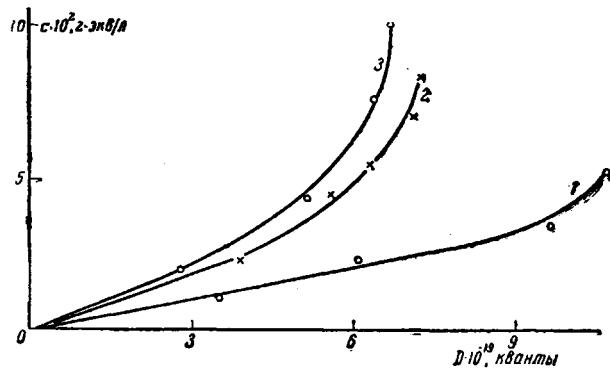


Рис. 2. Накопление перекисных соединений в зависимости от дозы ( $D$ ). Сенсибилизирующая добавка — диацетил:

1—20,0°; 2—30,5°; 3—39,1°

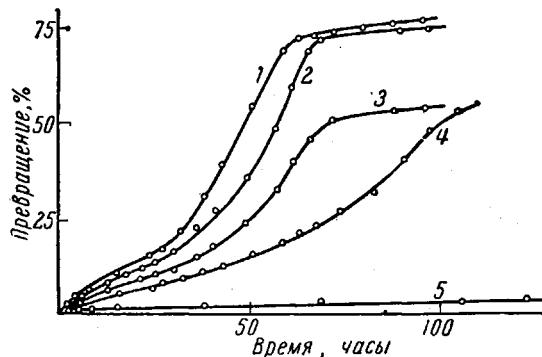


Рис. 3. Кинетика полимеризации облученного метилметакрилата при 20,3°.

Концентрация перекисей  $c \cdot 10^2$ , г-экв/л: 1—5,07; 2—3,81; 3—2,53; 4—1,27; 5—0,00 (иницирование в результате замораживания)

от прямолинейного. Кажущаяся энергия активации реакции фотоокисления, полученная по данным, приведенным на рис. 2 (в интервале доз 0— $3 \cdot 10^{19}$  квантов), равна 8 ккал. Квантовый выход перекисных соединений при дозах 0— $3 \cdot 10^{19}$  квантов и 20,0; 30,5 и 39,1° равен 1,2; 2,1 и 2,8, соответственно; аналогичная величина для интервала доз 7— $8 \cdot 10^{19}$  квантов при 39,1° равна 17. Эти величины близки к значениям квантового выхода перекисных соединений, полученных при фотоокислении MMA с йодом и бензилом (20°). В этих случаях квантовые выходы равны 4,3 и 1,8, соответственно.

На рис. 3 представлены кинетические кривые полимеризации активированного мономера, содержащего различное количество перекисных соединений при 20,3°. Для сравнения на рисунке приведена также кривая полимеризации MMA, инициированного за счет замораживания [10].

На рис. 4 приведены кривые полимеризации в зависимости от темпера-

туры. Полученные кинетические кривые, как и кривые, снятые в случае радиационной активации [1], активации УФ-светом [2] или видимым светом в присутствии йода [3], имеют ту особенность, что «гель-эффект» гораздо менее выражен, чем при полимеризации в присутствии перекиси бензоила и других инициаторов. При  $40^\circ$  и концентрации перекиси  $5,1 \cdot 10^{-2}$  г-экв/л через 85 час. степень превращения приближалась практически к 100%.

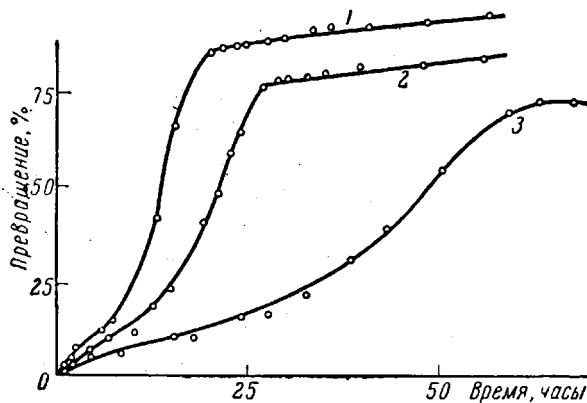


Рис. 4. Кинетические кривые полимеризации при различных температурах.

Концентрация перекиси  $5,07 \cdot 10^{-2}$  г-экв/л: 1 —  $40,0^\circ$ ; 2 —  $30,5^\circ$ ; 3 —  $20,3^\circ$

Энергия активации полимеризации, рассчитанная по начальным скоростям реакции, равна 11,8 ккал. Вычисленная по этим данным энергия активации реакции инициирования равна 13,8 ккал. Найденная величина хорошо совпадает со значением энергии активации инициирования, полученной при облучении ММА ионизирующими излучениями и УФ-светом.

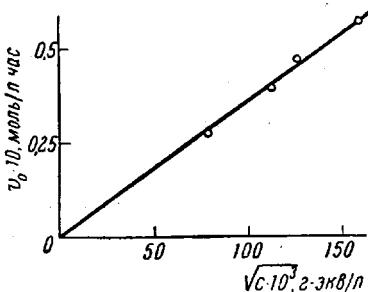


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость начальной скорости полимеризации активированного мономера от корня квадратного из концентрации перекисных соединений

Рис. 6. Зависимость приведенной вязкости от концентрации для растворов полиметилметакрилата в бензоле

Концентрация перекисей  $c \cdot 10^{-2}$ , г-экв/л: 1 — 5,07 (а —  $20^\circ$ , б —  $30^\circ$ , в —  $40^\circ$ ); 2 — 3,81; 3 — 2,53; 4 — 1,27

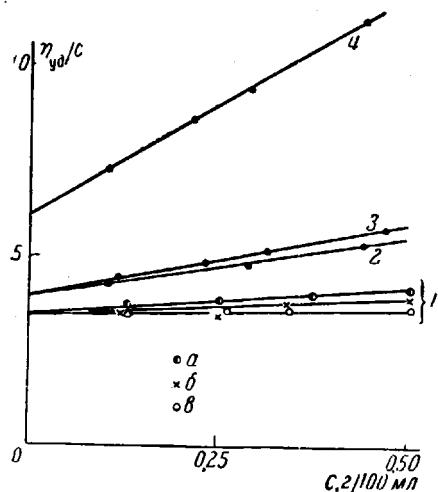


Рис. 6

На рис. 5 представлена зависимость начальной скорости полимеризации от корня квадратного из концентрации перекисных соединений. По-

лученная прямая, как и в ранее изученных случаях [1, 2], указывает на радикальный характер реакции.

Введение дифенилциркогидразила (ДФПГ) в облученный мономер указывает на наличие свободных радикалов в последнем. За первые 30 мин. взаимодействия ДФПГ с активированным мономером в атмосфере аргона определяемая концентрация равна  $10^{16}$  радикалов/г, а через 500—1000 мин., за промежуток времени 30 мин. с ДФПГ реагирует только  $10^{15}$  радикалов/г (по колориметрическим данным).

На рис. 6 представлена зависимость вязкости растворов от концентрации полимера для различных образцов полиметилметакрилата. При уменьшении концентрации перекисных соединений в активированном мономере увеличиваются молекулярный вес получаемого полимера и наклон кривых концентрационной зависимости вязкости

$c \cdot 10^3, \text{ г-экв/л} \dots \dots \dots$	5,1	3,8	2,5	1,3
Мол. вес . . . . .	364 000	447 000	457 000	1 000 000

Интересно отметить, что молекулярный вес образующегося полимера в интервале температур 20—40° практически не зависит от температуры; только незначительно меняется константа Хаггинса [11] в уравнении:

$$\eta_{\text{уд}} / c = [\eta] + K' [\eta]^2 c.$$

Таким образом, использование фотоокислительной активации видимой областью света в присутствии диацетила и бензила дает возможность проводить раздельную полимеризацию ММА при низких температурах со значительными скоростями. Благодаря мало выраженному «гель-эффекту» метод позволяет получать крупноблочные изделия.

### Выводы

1. Изучена фотоокислительная активация метилметакрилата в присутствии диацетила и бензила при облучении видимым светом и последующая полимеризация облученного мономера.
2. Показано, что облучение метилметакрилата в присутствии диацетила и бензила светом с длиной волны 4358 Å в атмосфере инертного газа вызывает полимеризацию мономера. Облучение в присутствии кислорода способствует накоплению перекисных соединений.
3. Активированный мономер полимеризуется со значительной скоростью в отсутствие кислорода при низких температурах. Благодаря мало выраженному «гель-эффекту» метод позволяет получать крупноблочные изделия.

Институт химических наук  
АН КазССР

Поступила в редакцию  
24 V 1961

### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Л. Цетлин, В. А. Сергеев, С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, П. Я. Глаузунов, Л. Д. Бубис, Докл. АН СССР, 126, 123, 1959.
2. С. Р. Рафиков, Г. П. Гладышев, Высокомолек. соед., 3, 1034, 1961.
3. Г. П. Гладышев, С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., 3, 1187, 1961.
4. С. L. Agee, Пат. США 2367660, Chem. Abstrs., 39, 3703, 1945.
5. S. G. Cohen, B. E. Ostberg, D. B. Sparrow, E. R. Blout, J. Polymer Sci., 3, 264, 1948.
6. Каталитические, фотохимические и электролитические реакции, Изд. ин. лит., М., 1960, стр. 272.
7. Н. А. Бах, Сб. работ по радиационной химии, АН СССР, 1955, стр. 145.
8. Г. Батдер, Введение в химию высокомолекулярных соединений, Изд. ин. лит., М., 1960, стр. 175.
9. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, АН СССР, М., 1959, стр. 61.
10. Г. П. Гладышев, С. Р. Рафиков, Докл. АН СССР, 137, 113, 1961.
11. M. Huggins, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2616, 1942.

**STUDIES IN POLYMER SYNTHESIS. VI. POLYMERIZATION OF METHYL  
METHACRYLATE ACTIVATED BY PHOTOOXIDATION IN THE PRESENCE  
OF SENSITIZERS*****S. R. Rafikov, G. P. Gladyshev*****S u m m a r y**

The photooxidative activation of methyl methacrylate by visible light in the presence of diacetil and benzil and subsequent polymerization of the irradiated monomer have been investigated. Polymerization is induced by irradiation of methyl methacrylate, in the presence of diacetil and benzil at a wavelength of 4358 Å in an atmosphere of inert gas. Irradiation in the presence of oxygen promotes accumulation of peroxides. The efficiency of the photochemical initiation and the quantum yields of the peroxides have been calculated. The activated monomer polymerizes with considerable speed at low temperatures in the absence of oxygen. The activation energy of the reaction is 11.8 kcal. Due to the weakness of the «gel-effect» the method allows large block articles to be obtained.