

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том IV

СОЕДИНЕНИЯ

1962

№ 9

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ

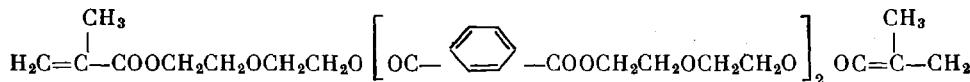
VII. О ФОТООКИСЛИТЕЛЬНОЙ АКТИВАЦИИ ОЛИГОМЕРНОГО ПОЛИЭФИРАКРИЛАТА ВИДИМОЙ ОБЛАСТЬЮ СПЕКТРА

Г. П. Гладышев, С. Р. Рафиков

За последние годы были предложены принципиально новые пути получения ненасыщенных олигомерных полиэфиров, нашедших применение для изготовления армированных пластиков, клеевых и лаковых композиций и т. д. [1]. В основе синтеза этих веществ лежит регулирование роста цепи при полизетерификации двух- или полиятомных спиртов ненасыщенными кислотами добавками акриловых кислот и их производных. Изменением соотношения компонентов можно получить олигомерные или полимерные полиэфиракрилаты с желательным молекулярным весом. Дальнейшая их полимеризация, протекающая обычно в присутствии инициаторов, приводит к образованию трехмерных полимеров, обладающих рядом технически ценных свойств.

Представлялось интересным проверить возможность использования метода фотоокислительной активации [2] для последующей раздельной полимеризации олигомерных полиэфиракрилатов в блоке.

Основным объектом исследования был выбран диметакрилатполи[(диэтиленгликоль)фталат] (МДФ-2). Технический олигомер предварительно очищали пропусканием его толуольного раствора через колонку с окисью алюминия. Толуол отгоняли в вакууме при 30–40°, затем образец откачивали 8–10 час. в вакууме при остаточном давлении 0,1 мм. Полученный продукт имел n_D^{20} 1,5118 и по элементарному составу близко подходил к индивидуальному олигомеру:



Безусловно, использованный нами олигомер мог содержать [3] примеси более низкомолекулярного и более высокомолекулярного полиэфиракрилата. Активацию мономера проводили в присутствии диацетила при облучении светом длиной волны 4358 Å. В процессе облучения через полиэфир непрерывно барботировали кислород. Все операции по фотоокислению, а также полимеризации и обработке результатов проводили по описанному ранее способу [4]. Активированный мономер полимеризовали в ртутном дилатометре при постоянной температуре.

Опыты по облучению полиэфира в присутствии диацетила и в отсутствие кислорода показали, что фотополимеризация МДФ-2 протекает со значительной скоростью. Облучение мономера в присутствии кислорода способствует быстрому накоплению в системе перекисных соединений, которые легко определяются йодометрическим методом.

На рис. 1 представлена зависимость концентрации перекисных соединений от дозы (концентрация диацетила в мономере 0,084 объемн. %). Расчет дает для интервала доз 0–0,5·10¹⁹ квантов значение квантового выхода перекисных соединений, определяемых после 60-минутного взаи-

модействия с КJ, равное 5,9. В интервале доз $3,5-4,5 \cdot 10^{19}$ квантов аналогичное значение равно 17. Следует указать, что величины квантовых выходов для перекисных соединений в изучаемом случае значительно

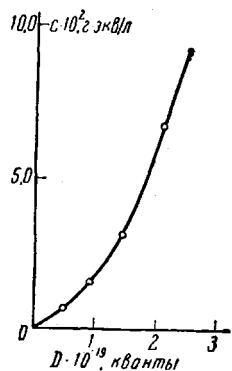


Рис. 1

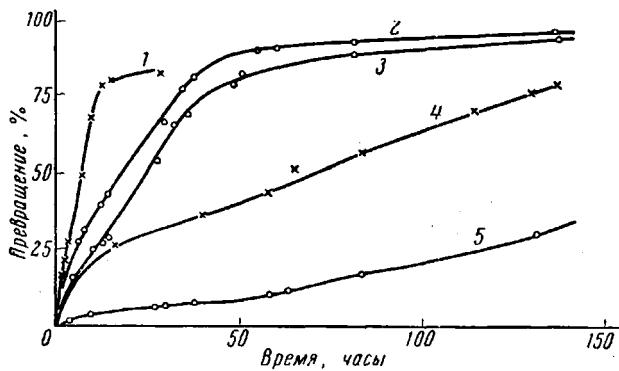


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость концентрации перекисных соединений от дозы (D) при 20°

Рис. 2. Кинетика полимеризации активированного полиэфиракрилата (МДФ-2) при 20° . Концентрация перекисей $\text{с} \cdot 10^2 \text{ экв/л}$: 1—18,8; 2—8,7 (перекись бензоила); 3—8,1; 4—6,2; 5—2,1

выше, чем при проведении активации ММА в тех же условиях [3]. Очевидно, это явление связано с большой вязкостью МДФ-2, которая способствует уменьшению обрыва кинетических цепей в процессе фотоокисления.

На рис. 2 приведены кинетические кривые полимеризации активированного олигомера, содержащего различные количества перекисных соединений. Как видно из рис. 2, ход кинетических кривых, полученных

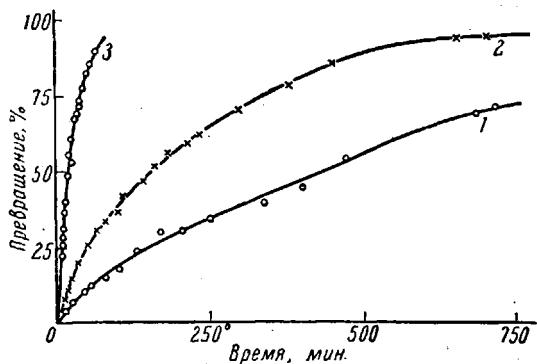


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации активированного полиэфиракрилата (МДФ-2) при разных температурах.

Концентрация перекисей $18,8 \cdot 10^{-2} \text{ г-экв/л}$: 1— 20° ; 2— 30° ; 3— 60°

при полимеризации активированного мономера, подобен ходу кривой, снятой для необлученного мономера, но содержащего перекись бензоила. Интересно то, что при низких температурах (20°) в присутствии перекисных соединений, полученных в результате фотоактивации (кривая 3), и в присутствии перекиси бензоила (кривая 2) процесс протекает с соизмеримыми скоростями.

На рис. 3. представлены аналогичные кривые, полученные при различных температурах, для образцов с одинаковым количеством перекисей.

Каждущаяся энергия активации полимеризации диметакрилатполи[(диэтиленгликоль)фталата], рассчитанная по начальным скоростям реакции в интервале температур 20—60°, равна 11,4 ккал. Эта величина хорошо совпадает со значениями энергии активации полимеризации MMA, активированного светом и ионизирующим излучением [3—5], и значительно ниже энергии активации полимеризации обычными инициаторами радикальной полимеризации.

Качественные опыты показали, что и другие олигомерные полиэфирыакрилаты могут быть активированы и полимеризованы описанным способом. Следует также отметить, что полимеризация полиэфиракрилатов легко инициируется малыми количествами (1—5%) активированного MMA, полученного фотоокислением мономера.

Таким образом, фотоокислительная активация видимым светом может быть с успехом использована для полимеризации полиэфиракрилатов при низких температурах.

В заключение авторы выражают благодарность А. А. Берлину и Т. Я. Кефели за предоставленные образцы полиэфиракрилатов.

Выводы

1. Изучена фотоокислительная активация олигомерного диметакрилатполи[(диэтиленгликоль)фталата] в присутствии диацетила при облучении светом с длиной волны 4358 Å и дальнейшая полимеризация активированного олигомера.

2. Показано, что облучение диметакрилатполи[(диэтиленгликоль)фталата] в присутствии диацетила и воздуха видимым светом приводит к накоплению перекисных соединений, которые после удаления кислорода способны инициировать полимеризацию олигомера.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
24 V 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Г. Л. Попова, Е. Ф. Исаева, Высокомолек. соед., 1, 951, 1959; А. А. Берлин, Г. Л. Попова, Е. Ф. Исаева, Высокомолек. соед., 1, 957, 1959; А. А. Берлин, Г. Л. Попова, Е. Ф. Исаева, Докл. АН СССР, 126, 83, 1959; А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Ю. М. Сивергин, Высокомолек. соед., 2, 411, 1960.
2. С. Р. Рафиков, Г. П. Гладышев, Высокомолек. соед., 3, 1034, 1961; Г. П. Гладышев, С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., 3, 1187, 1961.
3. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Л. Н. Пинкина, Ж. общ. химии, 14, 1003, 1944.
4. С. Р. Рафиков, Г. П. Гладышев, Высокомолек. соед., 4, 1345, 1962.
5. Б. Л. Цетлин, В. А. Сергеев, С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, П. Я. Глазунов и Л. Д. Бубис, Докл. АН СССР, 126, 123, 1959.

STUDIES IN POLYMER SYNTHESIS VII. THE PHOTOOXIDATIVE ACTIVATION OF POLYACRYLATE-ESTER OLIGOMER BY THE VISIBLE REGION OF THE SPECTRUM

G. P. Gladyshev, S. R. Rafikov

S u m m a r y

The photooxidative activation of the oligomer of poly(diethyleneglycol)phthalate dimethacrylate (MDF-2) in the presence of diacetetyl on irradiation with visible light and the subsequent polymerization of the activated oligomer have been investigated. Irradiation of MDF-2 in the presence of diacetetyl and air leads to accumulation of peroxides, which after removal of oxygen initiate the polymerization of the oligomer. The apparent activation energy of the polymerization process is 11.4 kcal.