

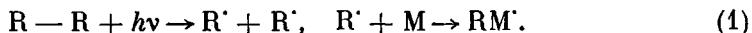
541. 64 + 678.744

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ

VIII. ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ
ДИАЦЕТИЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВИДИМОГО СВЕТА*Г. П. Гладышев, С. Р. Рафиков*

Использование сенсибилизирующих добавок, поглощающих в видимой или длинноволновой УФ-области спектра, дает возможность проводить реакции фотополимеризации за счет излучения, по отношению к которому чистый мономер не активен. Если сенсибилизатор* распадается с высоким квантовым выходом, то уже незначительное его количество в мономере обуславливает высокие скорости инициирования.

Так, диацетил в среде некоторых мономеров распадается под действием видимого света с квантовым выходом, достаточным для протекания реакции полимеризации или окисления с большой скоростью [1, 2]. В общем случае процесс фотоинициирования в присутствии сенсибилизирующей добавки протекает по схеме:



Следует, однако, отметить, что иногда инициирование реакции полимеризации в присутствии диацетила протекает по иному механизму, чем описываемый уравнениями (1).

Инициирующее действие диацетила наблюдалось многими авторами [1]. Однако кинетика реакций, протекающих под действием видимого света, не изучена.

В настоящей работе исследовалась полимеризация метилметакрилата (ММА) в присутствии диацетила под действием видимого света.

Экспериментальная часть

ММА очищали от стабилизатора 4-кратным взбалтыванием с 5%-ным раствором щелочи. Затем мономер промывали водой, сушили хлористым кальцием и дважды перегоняли при пониженном давлении. Перегнанный MMA хранили в холодильнике при $-5\text{---}7^\circ$ и перед употреблением проверяли на отсутствие перекисей йодометрическим методом. Диацетил марки «чистый» дважды перегоняли под атмосферным давлением. Константы обоих веществ совпадали с литературными.

Установка для исследования фотополимеризации была собрана на оптической скамье по схеме, подобно той, которая приведена в монографии Уоллинга [3]. В качестве ячейки использовали стеклянную кювету объемом 10 мл. Источником света служила лампа ПРК-2, питаемая через стабилизатор. Реакцию проводили при облучении светом ртутной линии 436 мк, которую выделяли специальным фильтром. Интенсивность облучения для большинства опытов, измеренная с помощью уранилоксалатного актинометра, равнялась $0,13 \cdot 10^{17}$ квант/мин·см². Кислород воздуха, растворенный в мономере, удаляли продуванием последнего при 0° 50-кратным объемом чистого аргона. Реакцию проводили до глубины превращения 2—3%.

Фотополимеризацию изучали при 30, 0 и -50° . В опытах, проводимых при 30 и 0° , температуру в термостате поддерживали с точностью $\pm 0,01^\circ$. В случае исследо-

* Термин «сенсибилизатор», употребляемый в данной серии работ, не совпадает с аналогичным термином, используемым в классической фотохимии.

вания при -50° эта точность составляла $\pm 0,5^\circ$. Концентрация диацетила равнялась $0,03-0,01\%$. Скорость полимеризации измеряли дилатометрически. Изменение объема в процессе реакции при 30 и 0° контролировали в термостате, в котором проводили облучение. В опытах при -50° для измерения сжатия дилатометр переносили из поля облучения в термостат, температура в котором поддерживалась 0° с точностью $\pm 0,01^\circ$.

На основании определения времени жизни кинетических цепей методом прерывистого освещения (вращающийся сектор) вычисляли отношение элементарных констант реакции k_p/k_0 . Во всех опытах периоды затемнения и освещения были равны. Все расчеты выполнены по способу, приводимому в ряде работ [4, 5].

Полученные результаты и их обсуждение

Предварительными опытами было установлено, что для данной системы в изучаемом пределе концентраций диацетила удовлетворительно выполняется закон пропорциональности скорости полимеризации от квадратного корня из интенсивности облучения. Время жизни радикалов τ при 30 и 0° практически одинаково.

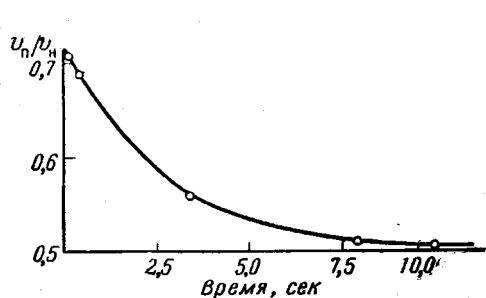


Рис. 1. Зависимость v_p/v_n от интервала a между периодами освещения при 30°

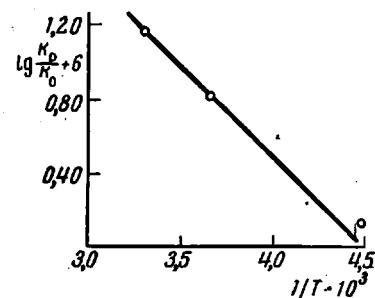


Рис. 2. Зависимость $\lg k_p/k_0$ от $1/T$

На рис. 1 представлена зависимость v_p/v_n (где v_p — скорость реакции при прерывистом освещении, v_n — при непрерывном) от интервала между периодами освещения при 30° . Сравнение экспериментальной кривой с теоретической, рассчитанной обычным способом, дает для нашего случая среднее время жизни радикалов, равное 2,5 сек.

Из уравнения $(k_p M)/(k_0 v) = \tau$ (k_p , k_0 — константы скоростей роста и обрыва, M — концентрация мономера, v — скорость полимеризации) находили отношение k_p/k_0 . Получены следующие величины: $(k_p/k_0)_{30^\circ} = 14 \cdot 10^{-6}$ и $(k_p/k_0)_0^\circ = 6,5 \cdot 10^{-6}$. Допустив, что τ_{-50° равно τ_0° и что коэффициент поглощения раствора диацетила в MMA в изученном интервале температур мало зависит от температуры, получим $(k_p/k_0)_{-50^\circ} = 1,3 \cdot 10^{-6}$. На рис. 2 изображена зависимость $\lg k_p/k_0$ от $1/T$. Из данных, приводимых на рисунке, следует, что в интервале температур $0-30^\circ$ ($E_p - E_0 = 4,3$ ккал/моль). Это значение совпадает с литературными данными [4].

Из зависимости $\lg v$ от $1/T$ найдена величина кажущейся энергии активации E :

$$E = \frac{1}{2}E_{\text{ин}} + (E_p - \frac{1}{2}E_0) = 4,1 \text{ ккал/моль}$$

($E_{\text{ин}}$, E_p , E_0 — энергии активации реакций инициирования, роста и обрыва соответственно).

В нашем случае $E_{\text{ин}} = 0$, $E_p - \frac{1}{2}E_0 = 4,1$ ккал/моль. Это значение в пределах ошибки опыта совпадает с величиной $E_p - \frac{1}{2}E_0$, найденной при полимеризации MMA в присутствии перекиси бензоила и динитрила азоизомасляной кислоты и с данными о фотохимическом инициировании [4].

В интервале температур $0-40^\circ$ молекулярный вес образующегося полимера увеличивается с повышением температуры. Этот факт согласуется с общим представлением о том, что в отсутствие передачи цепи

степень фотополимеризации увеличивается с температурой, так как

$$d \ln \bar{x}_n / dT = (E_p - E_0) / RT^2 > 0,$$

где \bar{x}_n — коэффициент полимеризации. Однако молекулярный вес полимера, полученного при -50° , больше, чем соответствующая величина для образцов, синтезированных при 30 и 0° . На это указывает характеристическая вязкость полимеров (бензол, 20°), равная $5,0$, $4,2$ и $3,4$ дл/г для полимеров, полученных при $-50, 0$ и 30° соответственно. Этот интересный факт, который не может быть объяснен с обычной точки зрения, согласуется с представлениями о коллективном взаимодействии [6].

Выводы

1. Исследована кинетика фотополимеризации метилметакрилата под действием света $\lambda = 436 \text{ м} \mu$ в присутствии диацетила при трех температурах. Методом вращающегося сектора определено среднее время жизни полимерных радикалов и вычислены значения k_p/k_0 и $(E_p - E_0)$.

2. Установлено, что молекулярный вес полимера, полученного при -50° , больше, чем молекулярные веса образцов, синтезированных при 30 и 0° .

Институт химических наук АН КазССР
Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
28 X 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Delzenne, Ind. chim. Belge, 24, 739, 1959.
2. С. Р. Рафиков, Г. П. Гладышев, Высокомолек. соед., 4, 1345, 1962.
3. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворах, Изд. ин. лит., 1960, 163.
4. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, М., 1959.
5. З. А. Синицына, Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 32, 1319, 1958.
6. Н. Н. Семенов, Химия и технология полимеров, № 7—8, 1960.

STUDIES IN POLYMER SYNTHESSES. VIII. PHOTOPOLYMERIZATION BY VISIBLE LIGHT OF METHILMETHACRYLATE IN THE PRESENCE OF DIACETYL

G. P. Gladyshev, S. R. Raftkov

Summary

The photopolymerization kinetics of methylmethacrylate under the influence of light of $\lambda = 436 \text{ m} \mu$ in the presence of diacetetyl have been investigated at $30, 0$ and -50° . The mean lifetime of the radicals was determined by the rotating sector method and values for K_p/K_0 and $(E_p - E_0)$ were calculated. The molecular weight of the polymer obtained at -50° is higher than that of the 30° and 0° polymer. This is in accord with the collective interaction concept.