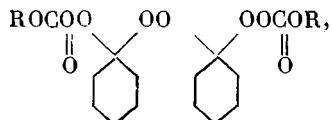


/моль в отсутствие ВХ). ИК-спектр полимера, содержащий полосы 1715 и 1750  $\text{cm}^{-1}$ , также подтверждает наличие индуцированного разложения перекиси 3 по уравнению (2).

### Выводы

Исследование кинетики полимеризации винилхлорида в присутствии бис-(1-алкил(арил)перкарбонатциклогексил)перекисей



где R =  $\text{CH}_3$  (1),  $-\text{C}_6\text{H}_{11}$  (2),  $-\text{C}_6\text{H}_5$  (3), и разложения перекисей в присутствии мономера, а также строения получаемого поливинилхлорида указывают на разложение перекисей в полимеризационных системах одновременно по спонтанному и индуцированному механизмам. Полимеризация винилхлорида осуществляется как при спонтанном, так и индуцированном разложении перекисей 1 и 2, в то время как в присутствии перекиси 3 инициирование полимеризации возможно только в случае индуцированного разложения перекиси, поскольку при спонтанном распаде образуется фенол, ингибирующий процесс полимеризации винилхлорида.

Поступила в редакцию  
25 VI 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Разуваев, А. И. Кириллов, В. С. Этлис, Ж. общ. химии, 33, 3989, 1963.
2. Г. А. Разуваев, А. И. Кириллов, В. С. Этлис, Ж. общ. химии, 33, 3998, 1963.
3. А. И. Кириллов, Ю. А. Зверева, Высокомолек. соед., Б11, 100, 1969.
4. Г. А. Разуваев, В. С. Этлис, А. И. Кириллов, Е. М. Самарина, Высокомолек. соед., 3, 1176, 1961.
5. Г. В. Ткаченко, Диссертация, 1951.
6. O. F. Olaj, I. W. Breitbach, I. W. Hofreiter, Makromolek. Chem., 91, 264, 1966.
7. H. S. Mickly, A. S. Michaels, A. L. Moore, J. Polymer Sci., 60, 121, 1962.
8. Х. С. Багдасарьян, В. П. Боровкова, Ж. физ. химии, 35, 2306, 1961.
9. D. H. Jansans, A. V. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc., 74, 938, 1952.
10. F. R. Mayo, R. A. Gregg, M. S. Matheson, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1691, 1951.

УДК 66.095.26

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ ИНИЦИРОВАНИЯ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТОДОМ «ФОТОИНГИБИРОВАНИЯ»

Г. В. Леплянин, Г. П. Гладышев

Из существующих в настоящее время способов определения скорости инициирования радикальной полимеризации наиболее простым является метод ингибиравания, который дает достаточно надежные результаты [1]. Однако он применим только на начальных стадиях превращения. Этот недостаток можно устранить использованием «фотоингибиторов», т. е. веществ, ингибирующих полимеризацию только при облучении полимеризующейся системы светом определенной длины волны.

В данной работе приводятся некоторые результаты определения скорости инициирования при полимеризации метилметакрилата (ММА) на различных глубинах превращения с использованием метода фотоингибиравания.

## Экспериментальная часть

В исследованиях использовали метод дилатометрии. Дилатометр из молибденового стекла помещали в проточную кварцевую кювету. Температуру воды в термостате поддерживали с точностью  $\pm 0,01^\circ$ . Источником облучения служила лампа ПРК-2. Для облучения использовали линию ртутного спектра 365 мк, выделяемую комбинацией фильтров УФС-2 и СС-4.

ММА очищали обычным способом [2]. Для полимеризации использовали фракцию с. т. кип.  $42,0^\circ/100$  мм. Дициклотексиптероксидикарабонат (ЦПК), перекись бензоила (ПБ), динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) многократно перекристаллизовывали из метанола и сушили в вакууме до постоянного веса; они имели следующие константы: ЦПК — т. разл.  $30-40^\circ$ , ПБ — т. пл.  $105,0^\circ$ , ДАК — т. пл.  $103,5^\circ$ .  $\alpha$ -Бутилнитрит перегоняли и собирали фракцию с т. кип.  $75,0^\circ$ .

Чистоту MMA и  $\alpha$ -бутилнитрита контролировали хроматографически.

Скорость фотолиза  $\alpha$ -бутилнитрита определяли с помощью газожидкостной хроматографии по уменьшению пика нитрита, не разложившегося после облучения. Фотолиз проводили в растворе в MMA при облучении смеси светом лампы ПРК-2 (фильтры УФС-2 и СС-4), т. е. в условиях полимеризации.

## Результаты эксперимента и обсуждение

Ингибирующее действие некоторых веществ проявляется или резко усиливается при облучении системы светом. Скорость «темновой» химически инициированной полимеризации в присутствии этих веществ практически равна скорости неингибиированной реакции. Однако, если процесс проводить при облучении, то полимеризация сопровождается явно выраженным индукционным периодом. При применении периодического облучения (практически на любой степени превращения) продолжительность индукционного периода, определяемая как время, необходимое для достижения скорости, бывшей до облучения, может быть выражена как [3]

$$t_{\text{инд}} = t_{\text{обл}} \left( \frac{\mu v_{\text{обр}}}{v_{\text{ин}}} - 1 \right), \quad (1)$$

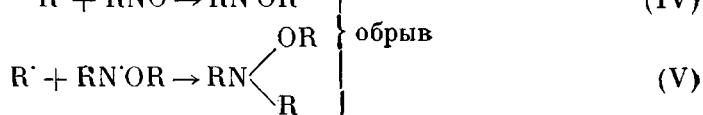
где  $t_{\text{инд}}$  — продолжительность индукционного периода,  $t_{\text{обл}}$  — время облучения,  $v_{\text{ин}}$  — скорость инициирования,  $v_{\text{обр}}$  — скорость образования ингибитора из неактивной молекулы при облучении,  $\mu$  — коэффициент, показывающий число обрываемых цепей, приходящихся на одну молекулу фотоингибитора.

Таким образом, зная механизм и скорость фотолиза фотоингибитора, а также механизм ингибирования полимеризации продуктами его разложения, определив время облучения и индукционный период, можно определять скорость инициирования практически при любой конверсии.

В данной работе в качестве фотоингибитора использовали  $\alpha$ -бутилнитрит, первичным процессом фотолиза которого является гомолитический распад по связи RO—NO [4]:



В среде мономера алкилоксирадикалы начинают новые цепи, а частицы NO при температуре опыта ( $40-60^\circ$ ) ингибируют полимеризацию (рис. 1, a). Наиболее вероятную общую схему всех процессов, происходящих с участием продуктов фотолиза, можно представить следующим образом:



Из приведенной схемы видно, что продукты фотолиза одной молекулы фотоингибитора начинают одну цепь и обрывают три. Таким образом, величина  $\mu$  в формуле (1) принимается равной двум.

Полученные значения скорости фотолиза *n*-бутилнитрита  $v_{\text{обр}}^{40^\circ} = 1,2 \cdot 10^{-5}$  моль/л·сек и  $v_{\text{обр}}^{60^\circ} = 1,8 \cdot 10^{-5}$  моль/л·сек находятся в противоречии с общеизвестным положением о том, что скорость фотохимической реакции не зависит от температуры. По всей вероятности, в данном случае на скорость фотораспада накладывается скорость термического разложения.

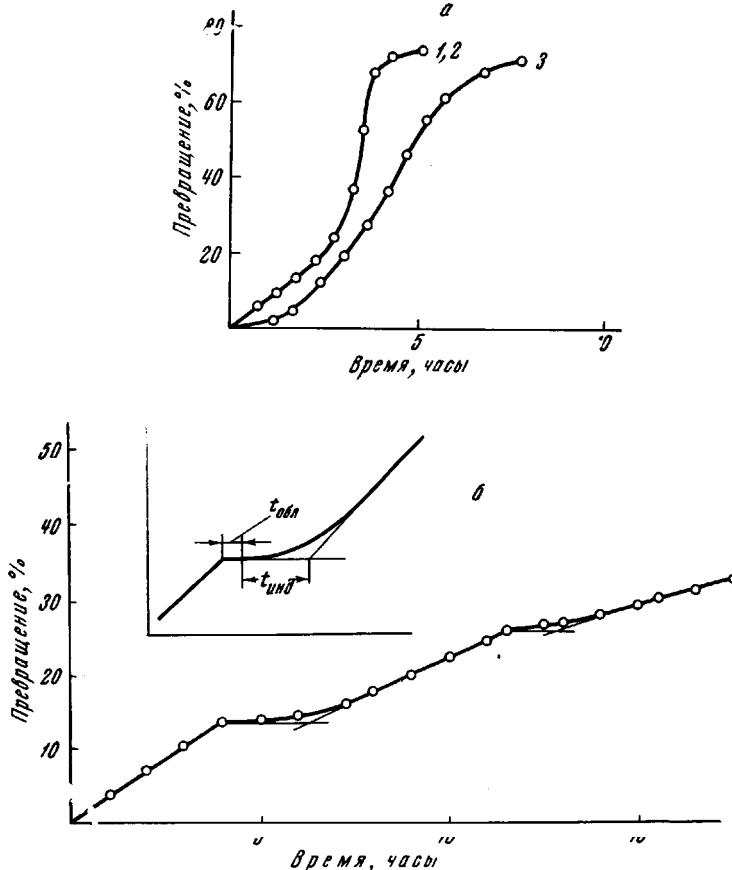


Рис. 1. Кинетика полимеризации ММА:

а — при  $60^\circ$  в присутствии  $5,7 \cdot 10^{-3}$  моль/л ДАК (1) и  $6,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л *n*-бутилнитрита (2 — без облучения, 3 — при облучении светом с длиной волны 366 мкм); б — при  $40^\circ$  в присутствии  $3,28 \cdot 10^{-3}$  моль/л ЦПК и  $4,55 \cdot 10^{-3}$  моль/л *n*-бутилнитрита при прерывистом облучении системы светом ( $\lambda = 365$  мкм)

Определение скорости инициирования проводили следующим образом. При достижении степени превращения, на которой желательно провести определение, полимеризующуюся систему (мономерно-полимерная смесь, инициатор, фотоингибитор) облучали светом строго определенное время ( $t_{\text{обр}}$ ). В момент включения света скорость полимеризации резко падает (в системе появляется сильный ингибитор) и после прекращения облучения постепенно нарастает, достигая прежней величины через момент времени  $t_{\text{инд}}$  (рис. 1, б). Определив  $t_{\text{инд}}$  по графику, рассчитываем по формуле (1) значение  $v_{\text{ин}}$ . Повторяя измерения при других степенях превращения получаем зависимость скорости инициирования от глубины превращения. Некоторые результаты подобных измерений приведены в таблице и на рис. 2.

Из приведенных данных видно, что скорость инициирования изменяется с глубиной превращения в сторону уменьшения. Естественным объяснением этой зависимости является диффузионный контроль реакции инициирования цепей.

**Скорость инициирования на различных степенях превращения при полимеризации ММА, инициированной  $3,28 \cdot 10^{-3}$  моль/л ЦПК при  $40^\circ$**   
**(Фотоингибитор *n*-бутилнитрит,  $4,52 \cdot 10^{-3}$  моль/л)**

Степень превращения, %	Время облучения, сек.	Индукционный период, мин.	Скорость инициирования $\cdot 10^3$ , моль/л·сек
1,22	15	2	1,2
5,48	20	3	0,9
14,9	20	6	0,6
28,50	20	9	0,4
41,00	20	13	0,3
52,10	28	20	0,2

Предлагаемый метод дает возможность определять скорость инициирования практически при любых степенях превращения. Метод прост и не требует специальной аппаратуры, точность определяется точностью дила-

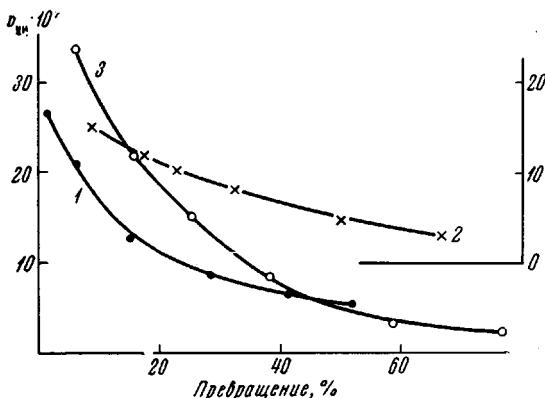


Рис. 2. Зависимость скорости инициирования от глубины превращения при полимеризации ММА в присутствии:

1 —  $3,28 \cdot 10^{-3}$  моль/л ЦПК,  $40^\circ$ ;  
 2 —  $3,86 \cdot 10^{-3}$  моль/л ПБ,  $60^\circ$ ; 3 —  $2,85 \cdot 10^{-3}$  моль/л ДАК,  $40^\circ$ ; фотоингибитор — *n*-бутилнитрит —  $4,52 \cdot 10^{-3}$  моль/л (масштаб скорости инициирования в присутствии ПБ указан справа).

На осях ординат вместо 10, 20, 30 следует читать 0,5; 1,0; 1,5

тометрических измерений. К недостаткам метода следует отнести невозможность определять скорость фотоинициирования при тех длинах волн, которые вызывают фотолиз фотоингибитора.

### Выводы

1. Предлагается метод определения скорости инициирования цепной полимеризации при глубоких степенях превращения с использованием фотоингибиции.

2. Определена скорость инициирования при полимеризации метилметакрилата в присутствии дециклогексилпероксидикарбоната, перекиси бензоила и динитрила азоизомасляной кислоты при различных степенях превращения.

3. Показано, что скорость инициирования уменьшается с глубиной превращения.

Институт химических наук  
АН КазССР

Поступила в редакцию  
25 VI 1968

### ЛИТЕРАТУРА

- Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966.
- Мономеры, Сб. статей, т. I, Изд-во иностр. лит., 1951.
- Г. П. Гладышев, Г. В. Лепляинин, Высокомолек. соед., А9, 2438, 1967.
- G. R. McMillan. J. Phys. Chem., 67, 931, 1963.