

ИЗУЧЕНИЕ СКОРОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

О. А. Гундер, В. С. Коба, В. Д. Тицкая

В процессе разработки изготовления пластмассовых сцинтилляторов (ПС) на основе полиметилметакрилата (ПММА) с активным наполнителем — нафталином вопрос о выяснении влияния последнего на скорость блочной полимеризации. В связи с тем, что качество ПС зависит от технологии их получения (температуры полимеризации и природы

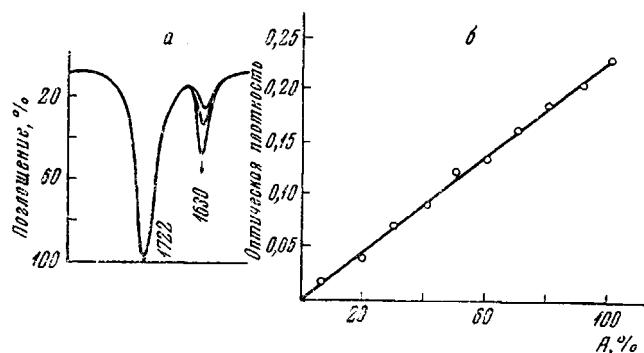


Рис. 1. а — Изменение интенсивности полосы поглощения 1630 см^{-1} в зависимости от концентрации мономера; б — калибровочный график, характеризующий зависимость оптической плотности от содержания мономера. A — Содержание мономера

инициатора) авторами была поставлена задача исследовать вышеупомянутые факторы, оказывающие действие на кинетику полимеризации метилметакрилата (ММА) на глубоких стадиях превращения.

Работы, в которых рассматривается влияние строения поликонденсированных ароматических углеводородов на процесс ингибиции полимеризации винильных мономеров, в основном посвящены изучению кинетики на начальной стадии превращения. Так Багдасарьяном и Синицыной [1] установлено, что нафталин не является эффективным ингибитором при термической полимеризации MMA до 10%-ного превращения.

В недавно вышедшей работе Рафикова [2] подробно изучено влияние антрацена на процесс полимеризации MMA в области гель-эффекта при фотополимеризации.

Для исследования кинетики полимеризации MMA на глубоких стадиях превращения нами был избран метод ИК-спектроскопии. В MMA наиболее характерной полосой, изменяющейся в процессе полимеризации, является полоса, обусловленная валентным колебанием $C=C$ -связи. Это объясняется несимметричностью мономерной молекулы по отношению к двойной связи и сопряжению последней с двойной связью карбонила [3].

Благодаря установленной для данного случая справедливости закона Бугера — Ламберта — Беера, концентрацию мономера на каждой стадии процесса полимеризации определяли по изменению оптической плотности полосы поглощения связи $C=C$, равной 1630 см^{-1} .

На рис. 1 представлены указанная полоса поглощения и калибровочный график. Калибровочную кривую строили по эталонным образцам, представляющим собой искусственно приготовленную смесь переосажденного полимера ПММА с введением определенным весовым количеством мономера.

Измерения проводили на спектрофотометре UR-10. Толщину исследуемого образца подбирали экспериментально, так чтобы поглощение ее не выходило за пределы 20–80% пропускания, и на протяжении всех измерений она составляла 0,0064 см. Точность показания пропускания $\pm 1\%$. Внутренним эталоном являлась полоса поглощения группы C=O с частотой 1720 см^{-1} . Установлено, что поглощение нафталина в области 1600 см^{-1} при исследуемой концентрации и толщине кюветы не оказывает влияния на интенсивность полосы поглощения C=C-связи MMA.

Исследование кинетики полимеризации как чистого MMA, так и в присутствии нафталина (2,8 и 15%) проводили при 20, 35 и 70° с применением инициаторов: перекиси бензоила (ПБ), циклогексилпероксикарбамата (ЦПК) и динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) (концентрации 0,1 и 0,01 %).

Полимеризацию проводили в запаянных ампулах в атмосфере азота. Пробы отбирали через определенные промежутки времени. ИК-спектры поглощения снимали в 1,2-дихлорэтане с постоянной навеской реагирующей массы (точность взвешивания $\pm 0,01 \text{ г}$). Для каждого случая определяли оптическую плотность полосы поглощения двойной связи, и по калибровочной кривой проводили пересчет на содержание мономера.

Экспериментальные данные подвергали математической обработке и строили кинетические кривые.

На начальной стадии полимеризации нафталин не оказывает влияния на кинетику полимеризации, а поэтому кинетические кривые чистого MMA и MMA с различным содержанием нафталина совпадают, что видно из рис. 2.

Кинетические кривые на начальной стадии полимеризации подчиняются уравнению первого порядка на основании линейной зависимости логарифма концентрации мономера от времени, выведенной по методу наименьших квадратов (рис. 3). Для данного случая рассчитаны константы скорости реакции, которые как для чистого MMA, так и для MMA с нафталином имеют практически одинаковые значения ($k_{\text{MMA}} = 2,4 \cdot 10^{-3}$; $k_{\text{MMA+15\%,H}}^* = 2,02 \cdot 10^{-3}$).

Выше 30%-ного превращения мономера (рис. 2) на кинетических кривых появляется почти горизонтальный участок (2), за которым следует резкий подъем (3). Величина отрезка (2) и наклон кривой (3) возрастают с повышением концентрации нафталина. Таким образом, наличие нафталина замедляет начало наступления гель-эффекта и скорость его прохождения.

Как известно [4, 5], гель-эффект наступает вследствие повышения вязкости полимеризующейся системы, в результате чего значительно уменьшается скорость реакции обрыва цепи из-за малой подвижности и вероятности столкновения макрорадикалов. Подвижность мономера остается постоянной и скорость роста макромолекул практически не изменяется. Таким образом, скорость роста цепи и скорость инициирования почти не зависят от вязкости системы.

Замедление начала гель-эффекта в присутствии нафталина можно объяснить действием последнего как растворителя, понижающего вязкость системы. Скорость реакции роста цепи на участке (2) незначительно превышает скорость обрыва цепи. При достижении определенной вязкости соотношение скоростей начинает резко изменяться. Однако присутствие нафталина обусловливает ощутимое значение реакции обрыва цепи, что и объясняется наличием более пологого участка (3) на кривых II, III, IV.

Затем наступает период, когда скорость образования полимера уменьшается, что проявляется в появлении плавного перехода в верхней части кинетической кривой. При переходе системы в стеклообразное состояние

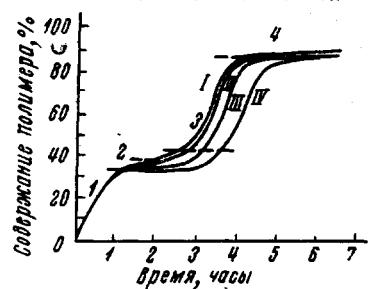


Рис. 2. Кинетические кривые MMA и MMA с нафталином при 70° в присутствии 0,1% ПБ:
I — чистый MMA; II—IV — MMA с 2 (II); 8 (III) и 15% нафталина (IV)

* H — нафталин.

прекращается образование полимера, содержание остаточного мономера в котором составляет $\sim 2-3\%$.

Так как гель-эффект сопровождается интенсивным выделением тепла [6], отвод его при высокотемпературной полимеризации затруднен, что приводит к получению ПС с дефектами.

Мы исследовали влияние температурного режима на кинетику полимеризации ММА. Сопоставление скорости реакции в зависимости от тем-

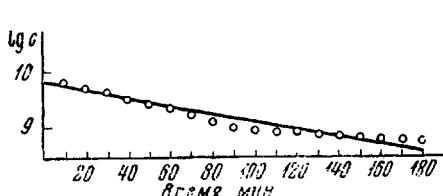


Рис. 3. Зависимость $lg c$ (концентрация мономера) от времени на начальной стадии полимеризации

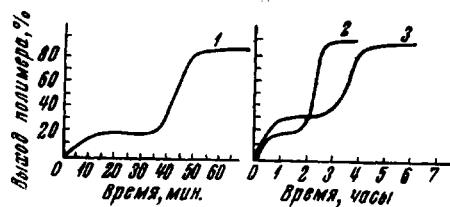


Рис. 4. Кинетические кривые ММА при 70° в присутствии инициаторов:
1 — 0,1% ЦПК, 2 — 0,1% ДАК, 3 — 0,1% ПБ

пературы (70 и 35°) проводили на смесях ММА с 8% нафталина в присутствии 0,1% ПБ. Скорость реакции при 35° по сравнению со скоростью при 70° уменьшается примерно в 50 раз, что неприемлемо с технологической точки зрения. Поэтому кроме вышеуказанного инициатора были опробованы также ДАК и ЦПК. Сопоставление относительного влияния ПБ, ДАК и ЦПК указывает на максимальную скорость реакции полимеризации в присутствии ЦПК как при 70° (рис. 4), так и при более низких температурах (30 и 20°). При 35° начало гель-эффекта у чистого ММА наступает через 6 час. после начала полимеризации. Таким образом, скорость реакции в присутствии ЦПК уменьшается всего в 10 раз. Проведение полимеризации в присутствии ЦПК при более низких температурах, чем в присутствии других инициаторов, облегчает отвод тепла от реагирующей массы, что обусловливает получение бездефектных образцов.

Выходы

Применен метод ИК-спектроскопии для изучения кинетики блочной полимеризации метилметакрилата в присутствии нафталина как на малых, так и на глубоких стадиях превращения.

Выяснено, что на глубоких стадиях превращения присутствие нафталина замедляет начало гель-эффекта и скорость его прохождения.

Высказано предположение, что нафталин, играя роль разбавителя, понижает вязкость системы; при этом скорость реакции обрыва цепи уменьшается не так резко, как при полимеризации чистого метилметакрилата.

Определена температурная зависимость скорости реакции блочной полимеризации от природы инициатора.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт монокристаллов

Поступила в редакцию
9 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

- З. А. Синицына, Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, **32**, 2663, 1958.
- Т. Я. Смирнов, С. Р. Рафиков, Г. П. Гладышев, Докл. АН СССР, **170**, 118, 1966.
- Л. И. Ефимов, Труды по химии и химической технологии, **7**, 167, 1959.
- R. Norrish, E. Brookman, Proc. Roy. Soc., A171, 147, 1939.
- Е. В. Мелехина, Е. В. Кувшинский, Ж. физ. химии, **32**, 1016, 1958.
- С. С. Медведев, О. М. Корицкая, Е. Н. Алексеева, Ж. физ. химии, **17**, 391, 1943.