

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:542.952:547.391.3

СТЕНОЧНЫЙ ЭФФЕКТ ПРИ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

А. А. Качан, А. А. Дегтярева, В. А. Шрубович

Ранее было показано [1], что поверхность твердого тела и, в частности, стеклянных стенок реакционного сосуда катализирует процесс полимеризации метилметакрилата (ММА). Представляло интерес выяснить, происходит ли вообще инициирование полимеризации MMA под действием света с $\lambda \geq 303-313 \text{ мкм}$ за пределами собственной полосы поглощения мономера без участия стенок реакционного сосуда.

С этой целью была создана циркуляционная установка, позволившая в сопоставительных условиях производить облучение мономера в свободно падающей струе и в струе, стекающей по поверхности стекла. Схема установки представлена на рисунке. Тщательно очищенный по методике [1] и дезаэрированный MMA конденсировали в тренированный при 10^{-4} мм реакционный сосуд из пиrexового стекла, после чего сосуд отпаивали от вакуумной установки. При помощи насоса мономер непрерывно подавали в верхнюю часть сосуда, откуда он струей, не касаясь стенок кюветы, возвращался в начальное положение. Весь сосуд, кроме окошка кюветы, через которое осуществляли освещение MMA, был закрыт от попадания света. Облучение мономера производили лампой ДРШ-250, расположенной на расстоянии 18 см от струи MMA. В этих опытах образование полимера не обнаруживалось, либо появлялись только его следы, по-видимому, вследствие инициирования процесса неконтролируемыми примесями. Совершенно иная картина наблюдалась, когда облучению подвергали струю мономера, стекающую по поверхности кварцевой трубки, вставленной внутрь реакционного сосуда. В этом случае после 75 мин. облучения из 20 мл раствора осаждалось метанолом 55-60 мг полиметилметакрилата (ПММА). Без облучения полимеризация не проходила.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что инициирование фотополимеризации ($\lambda \geq 303-313 \text{ мкм}$) MMA при отсутствии сенсибилизирующих реагентов добавок происходит на поверхности стенок реакционного сосуда, а затем процесс переходит в объем. Это дает основание считать, что фотополимеризация MMA протекает по гетерогенно-гомогенному механизму [2].

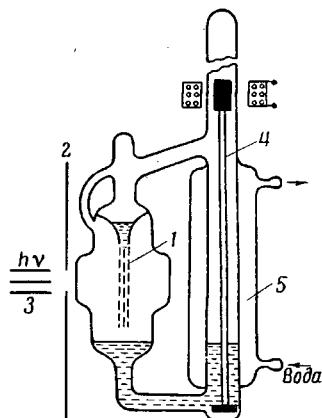


Схема установки для облучения дезаэрированного MMA в струе:
1 — струя мономера, 2 — диафрагма, 3 — поток света, 4 — насос, 5 — холодильник

Фотовозбуждение процесса могло проходить как за счет поглощения света сорбированными молекулами MMA, так и окислами, входящими в состав стекла. Нам не удалось обнаружить смещения УФ-полосы поглощения MMA в длинноволновую область спектра при сорбции MMA на тренированных на воздухе (4 часа при 500°) и в вакууме (4 часа при 400°) исследуемых окислах металлов (SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , ZnO , TiO_2)*.

Поэтому естественно было предположить, что свет с $\lambda \geq 310 \text{ мкм}$ поглощался поверхностью твердого тела. В этом случае элементарный фотохимический акт образования центров инициирования MMA может включать либо передачу энергии сорбированной молекуле MMA, либо активирование самой поверхности.

Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных системах, как известно, происходит путем различных видов излучательных и безызлучательных переходов, однако во всех случаях существенной является величина интеграла перекрывания, характеризуемая степенью наложения полосы излучения донора на спектр поглощения акцептора [3]. В наших условиях такое перекрывание спектров не наблюдалось. Поэтому центры инициирования фотополимеризации ($\lambda \geq 303$ — 313 мкм), вероятно, образуются на поверхности твердого тела без участия молекул мономера. Инициирование полимеризации при этом происходит за счет вторичных темновых процессов.

Выводы

Обнаружен стеночный эффект, ответственный за инициирование фотополимеризации метилметакрилата в длинноволновой ультрафиолетовой области за пределами области собственного поглощения мономера.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
1 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Качан, А. А. Дегтярева, В. А. Шрубович, Ж. теорет. и экспер. химии, 4, 634, 1968; Докл. АН УССР, 1968, серия Б, 133.
2. М. В. Поляков, Успехи химии, 17, 351, 1948.
3. Т. Fö rster, Z. Electrochem., 64, 157, 1960.

УДК 541.64:539(216.2+3)

ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ НА «ВРЕМЯ ЖИЗНИ» ПЛЕНКИ ПОЛИЭТИЛЕНА

*М. А. Багиров, А. Я. Джалилов, Ю. Н. Газарян,
В. П. Малин*

В работе [1] было установлено, что ориентация макромолекул полиэтилена (ПЭ), произведенная посредством вытяжки образца, приводит к анизотропии электрической прочности, а именно, в направлении, перпендикулярном оси вытяжки, электрическая прочность возрастает, а в направлении, параллельном оси вытяжки, уменьшается по сравнению с исходным неориентированным образцом. Наряду с электрической прочностью, т. е.

* Авторы выражают благодарность Е. И. Котову за предоставленную возможность снятия УФ-спектров поглощения MMA в сорбированном состоянии.