

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Краткие сообщения

Том (Б) XIV

1972

№ 8

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64 : 546.185 : 547.391

**ДОЛГОЖИВУЩИЕ РАДИКАЛЫ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ**

Глубокоуважаемый редактор!

При радикальной полимеризации в гомогенной жидкой фазе на ранних стадиях превращения время жизни активных центров обычно составляет 1—5 сек. Нами обнаружено, что при полимеризации метилметакрилата (ММА) в присутствии ортофосфорной кислоты при обычных температурах возникают долгоживущие радикалы, ведущие процесс фактически по механизму «живых цепей», причем система остается квазигомогенной.

При исследовании фотоинициированной полимеризации в системах MMA — H₃PO₄ состава 1:0,3 и 1:6 при 25° обнаружено, что после выключения источника УФ-света реакция не затухает, а продолжается с постоянной, несколько меньшей, чем световая, скоростью вплоть до практически полного исчерпания мономера в течение 10—20 час. (полимеризация без предварительного освещения УФ-светом не происходит). Минимальная степень превращения, после которой удается зарегистрировать незатухающий пост-эффект, равна ~ 0,5 %. При исследовании зависимости скорости послесветовой полимеризации от глубины конверсии, достигнутой при непрерывном фотоинициировании, оказалось, что с увеличением глубины превращения при освещении отношение скорости пост-полимеризации к скорости полимеризации в момент выключения УФ-света растет, стремясь к пределу, равному 0,35. Это может означать, что в ходе световой полимеризации возникают и накапливаются долгоживущие активные центры, которые и ведут затем послесветовой процесс.

Начиная уже с малых конверсий (~ 3 %), молекулярные веса полученного полиметилметакрилата (ПММА) растут с глубиной конверсии, причем в ходе пост-полимеризации молекулярные веса растут быстрее, чем при непрерывном фотоинициировании. В целом же молекулярные веса полученного в этих опытах ПММА примерно на два порядка выше, чем при полимеризации MMA в отсутствие фосфорной кислоты. Предварительный анализ молекулярно-весовых распределений продуктов полимеризации показал, что с ростом конверсии при пост-полимеризации молекулярно-весовое распределение сужается.

Процессы зарождения и превращения радикалов в системе MMA — H₃PO₄ изучались при помощи метода ЭПР и калориметрии в ходе низкотемпературной пост-полимеризации, инициированной γ-лучами. Было обнаружено, что при размораживании облученной системы MMA — H₃PO₄ выше температуры стеклования смеси (—90°) начинается быстрая пост-полимеризация, инициированная накопленными при облучении радикалами, при которой концентрация макрорадикалов остается постоянной, т. е. гибель активных центров отсутствует. Кинетическим следствием этого должна быть обратная пропорциональность между молекулярным весом образующегося полимера и числом радикалов. Рассчи-

танные и экспериментально определенные молекулярные веса хорошо совпадают, что является подтверждением радикальной природы процесса.

Экспериментальные данные по низкотемпературной пост-полимеризации в системе ММА — H_3PO_4 хорошо коррелируют с данными по фотоподвергнувшейся пост-полимеризации в жидкой фазе: и в том, и в другом случае введение H_3PO_4 приводит к практическому исчезновению реакции гибели макрорадикалов при сохранении способности участвовать в реакции роста цепи. Механизм этого явления может быть связан с изменением конформационных свойств макрорадикалов ПММА и их ассоциацией в результате комплексообразования H_3PO_4 .

Е. С. Гарина, Е. Г. Лагуткина,
В. П. Зубов, В. А. Кабанов

Поступило в редакцию
7 X 1971

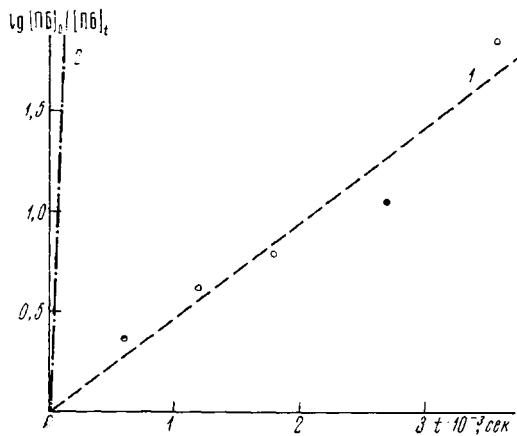
УДК 541.64 : 547.582.3

О ВЛИЯНИИ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА СКОРОСТЬ РАСПАДА ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ

Глубокоуважаемый редактор!

При нагревании перекиси изобутирила в изооктане под давлением (50°) наблюдалось ускорение реакции ее распада, причем приблизительно до давления 2000 кГ/см^2 логарифм константы скорости разложения линейно зависит от давления [1].

Мы обнаружили, что в полиметилметакрилате (ПММА), содержащем 1,8 вес. % перекиси бензоила (ПБ), при давлении 10^4 кГ/см^2 и температуре 150° имеет место обратный эффект, т. е. замедление реакции распа-



Логарифм отношения начальной концентрации ПБ к ее концентрации после распада во время t в зависимости от времени при 150° и давлении 10^4 кГ/см^2 в среде ПММА (1) и при давлении 1 кГ/см^2 и температуре 80° в среде бензола (2) [2]

да. При атмосферном давлении скорость распада ПБ в ПММА при 150° настолько велика, что экспериментально не удается ее измерить обычными методами. Полуколичественную оценку этого замедляющего эффекта высокого давления на распад ПБ можно осуществить сравнением констант скорости разложения при одинаковой температуре. Константа скорости, определенная из полученных нами экспериментальных данных по уравнению для мономолекулярной реакции, имеет величину $1,1 \pm 0,2 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$. В то же время известно, что соответствующий кинетический параметр для температуры 150° и атмосферного давления в случае распа-