

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XVII

1975

№ 4

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64:542.952

О ВОЗМОЖНОСТИ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ БЕЗОБРЫВНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЧИСТЫХ МОНОМЕРОВ

Ранее сообщалось о возможности протекания безобрывной ионной [1] и радикальной [2] полимеризации в смесях мономеров с различными добавками (катализаторами, модификаторами и пр.).

Нами обнаружен практически безобрывной процесс радикальной полимеризации чистого (без введения каких-либо добавок) винильного мономера — бутилметакрилата (БМА).

С целью осуществления безобрывной полимеризации предварительно дегазированный до 10^{-2} мм стеклообразный БМА облучали γ -лучами Co^{60} при -196° и затем медленно (со скоростью 1—3 град/час) размораживали до -20° . Дальнейший разогрев до комнатной температуры проводили быстро (за 20—40 сек). В результате образовывался полимер с выходом $\theta = 90 \pm 5\%$. Медленное размораживание γ -облученного БМА в присутствии радикального ингибитора (бензохинона) не приводит к образованию полимера, что указывает на радикальный механизм полимеризации исследуемого мономера.

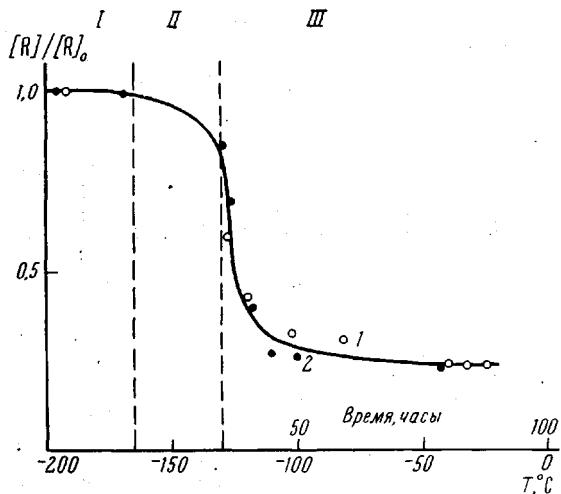
За активными центрами полимеризации БМА (рисунок) наблюдали с помощью ЭПР. Оказалось, что при температурах (-165 — -130°), близких к области температур расстекловывания БМА (-145 — -135°) [2], первичные радикалы, образованные при низкотемпературном (-196°) радиолизе мономера, превращаются в радикалы роста, как это наблюдалось и ранее [2]. При дальнейшем медленном повышении температуры γ -облученного БМА от -130 до -110° происходит частичная весьма медленная гибель радикалов роста БМА (за 10—20 час. концентрация радикалов [R] падает всего в 3—4 раза); при более высоких температурах (-110 — -20°) концентрация радикалов роста БМА практически не меняется.

При медленном разогреве γ -облученного БМА от -196 до -110° с последующим быстрым разогревом до комнатной температуры выход ПБМА не превышал $20 \pm 10\%$. Таким образом, основной вклад в общий выход полимеризации γ -облученного при -196° и медленно размораживаемого до -20° стеклообразного БМА вносит полимеризация, протекающая выше -110° при практически постоянной концентрации активных центров.

Ранее было показано, что без обрыва полимерных цепей может протекать пост-полимеризация мономеров в кристаллическом состоянии, но предельный выход полимеризации при этом из-за «застывания» цепей обычно существенно ниже 100% [3—5]. Было показано также, что в условиях постоянно действующего инициирования при высоких степенях превращения мономера в полимер в исследуемых системах могут образовываться достаточно стабильные радикалы. Однако получить заметное количество полимера после прекращения инициирования в этих системах также не представлялось возможным, так как указанные стабильные радика-

лы оказывались «захваченными», т. е. неактивными не только для взаимодействия друг с другом, но также и для присоединения молекул мономера [6].

В настоящей работе показано, что при достаточно медленном разогреве γ -облученного при 77° К чистого стеклообразного БМА весь полимер с выходом, близким к 100%, получается в результате



Температурная зависимость концентрации радикалов в ходе медленного размораживания γ -облученного при -196° стеклообразного БМА при дозе облучения 3,3 ($[R]_0 = 10^{18}$) (1) и 5 Мрад ($[R]_0 \cdot 1,5 = 10^{18}$ частиц/ см^3) (2):

I — область существования первичных радикалов БМА; II — перехода первичных радикалов в радикалы роста БМА и III — существования радикалов роста БМА

пост-полимеризации. При этом постоянный разогрев системы предотвращает «застывание» полимерных цепей, а малая скорость такого разогрева обеспечивает стабилизацию, причем не «захваченных», а активных макрорадикалов.

Авторы выражают благодарность В. И. Пергупову за помощь при выполнении ЭПР-спектроскопических измерений.

*A. M. Каплан, И. Л. Стояченко, В. Б. Голубев,
В. И. Гольданский*

Поступило в редакцию
30 I 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Шварц, Анионная полимеризация, «Мир», 1971.
2. Г. С. Георгиев, А. М. Каплан, В. П. Зубов, В. Б. Голубев, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., А14, 177, 1972.
3. А. М. Каплан, Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Докл. АН СССР, 190, 1387, 1970.
4. G. Adler, B. Baysal, Molec. cryst. and liquid cryst., 9, 361, 1969.
5. T. A. Fadner, H. Morawetz, J. Polymer Sci., 45, 475, 1960.
6. C. E. Бреслер, Э. И. Казбеков, Е. М. Саминский. Высокомолек. соед., 1, 132, 1959.