

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В СТЕКЛООБРАЗНОЙ СМЕСИ С МЕТИЛОВЫМ СПИРТОМ

*Сергеев В. Г., Барановский В. Ю., Луковкин Г. М.,
Кабанов В. А.*

В последнее время показано, что химические реакции постфото- и пострадиационного хлорирования и гидробромирования в твердых слоях соответствующих реагентов при 4,2–77 К могут быть вызваны механическими напряжениями [1], приводящими к механическому разрушению замороженных слоев [2–4]. Авторы работы [3] связывают эти реакции с образованием трещин и структурных дефектов в ходе превращений. Твердофазное инициирование и рост цепей, как известно, могут протекать и под влиянием высокоэнергетических механических воздействий, таких, как вибрационное диспергирование [4, 5] или сдвиг при высоком давлении [6, 7].

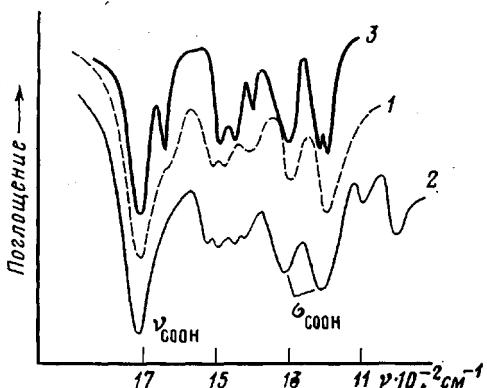
В настоящей работе показана возможность химических реакций в системе метакриловая кислота (МАК) – метиловый спирт при быстром переохлаждении стеклообразной смеси.

В работе в качестве растворителя использовали метиловый спирт марки х.ч. и МАК дважды перегнанную, n_D^{20} 1,4250 (лит. данные: n_D^{20} 1,4320). Растворы, содержащие 10–15 мол.% МАК, освобождали от растворенных газов многократным вакуумированием до давления 0,8 Па. Вакуумированные образцы охлаждали в шарообразном сосуде при 77 К погружением в жидкый азот. Толщину образующегося стеклообразного слоя варьировали от 1 до 5 мм. Образцы выдерживали в жидком азоте в течение 5 мин, а затем нагревали до 298 К со скоростями 100 и 10 град/мин. О глубине протекания полимеризации судили по изменению концентрации двойных связей в системе, которую определяли методом бромометрического титрования [8].

В размороженных образцах степень конверсии двойных связей составляла ~10% и не зависела от скорости нагревания в указанных выше пределах. Двойные связи в данном случае в основном расходуются на образование низкомолекулярных продуктов и олигомеров. Однако из реакционной смеси удается обычными методами осаждения выделить и высокомолекулярную

ИК-спектры ПМАК (1, 2) и МАК [9] (3). 1 – получена после размораживания из метилового спирта, 2 – получена радикальной полимеризацией в бензоле

полиметакриловую кислоту (выход ~0,5%), ИК-спектр которой идентичен ИК-спектру ПМАК, полученной радикальной полимеризацией в бензоле (рисунок).



ЛИТЕРАТУРА

1. Бендерский В. А., Мисочки Е. Я., Овчинников А. А., Филиппов П. Г. Письма в Ж. эксперим. и теор. физ., 1980, т. 32, № 6, с. 429.
2. Занин А. М., Кирюхин Д. П., Баркалов И. М., Гольданский В. И. Письма в Ж. эксперим. и теор. физ., 1981, т. 33, № 6, с. 336.
3. Занин А. М., Кирюхин Д. П., Баркалов И. М., Гольданский В. И. Докл. АН СССР, 1981, т. 26, № 6, с. 1171.
4. Каргин В. А., Платэ Н. А., Ван Цуэ-Чжу. Докл. АН СССР, 1962, т. 142, № 6, с. 1312.
5. Платэ Н. А., Прокопенко В. В., Каргин В. А. Высокомолек. соед., 1959, т. 1, № 11, с. 1713.

6. Капустян В. И., Жаров А. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1968, т. 179, № 3, с. 627.
7. Жаров А. А., Казакевич А. Г., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1976, т. 230, № 2, с. 354.
8. Кричфилд Ф. В кн.: Анализ основных функциональных групп в органических соединениях. М.: Химия, 1965.
9. Попова Г. С., Таругина Л. И., Пирожная Л. Н., Фрадкина Г. Н., Сперанская Т. А., Позднякова Ф. О., Крейцер Т. В., Гольдберг А. Л., Зюзина Л. И. В кн.: Инфракрасные спектры поглощения полимеров и вспомогательных веществ. Л.: Химия, 1969, с. 159.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
4.IX.1982