

зависимости деформационно-прочностных свойств неориентированных пленок ПЭО от температуры прессования отражают, по всей вероятности, соответствующие структурные различия в пленках.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Todokoro H., Chatain Y., Yoshihara T., Tahara S., Murahashi S.* Makromolek. Chem., 1964, B. 73, S. 109.
2. Encyclopedia of Polimer-Science and Technology / Ed. Mark H. V. 6. N. Y.: John Wiley, 1967, p. 103.
3. *Takahashi Yasuhiro, Sumita Isao, Todokoro Hiroyuki.* J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1973, v. 11, p. 2113.
4. Годовский Ю. К., Слонимский Г. Л., Гарбар Н. М. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 4, с. 813.
5. *Mihailov M., Nedkov E., Goshev I.* J. Macromolec. Sci., 1978, v. 15, № 2, p. 313.
6. Дымент О. Н., Казанский К. С., Мироцников А. М. Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена. М.: Химия, 1976, с. 272.

Высший химико-технологический институт
им. проф. д-ра Ас. Златарова, Бургас

Поступила в редакцию
9.VIII.1982

Центральная лаборатория полимеров
Болгарской АН, София

УДК 541(64+14):547.39

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОТОИНИЦИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА α -ЦИАНАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

*Коршак В. В., Сайд-Галиев Э. Е., Ашихотова Л. М.,
Полякова А. М., Павлова С.-С. А.*

Этиловый эфир α -цианакриловой кислоты (ЭЦА) является одним из основных компонентов известного клея марки «Циакрин» [1]. Клеевые композиции медицинского назначения получают частичной радикальной сополимеризацией ЭЦА с другими мономерами [2], при этом в качестве инициатора разрешается применять только УФ-излучение. До настоящего времени вышло лишь одно сообщение, посвященное фотополимеризации ЭЦА [3], однако в нем не приводятся фотохимические константы процесса, что значительно снижает ценность опубликованной информации.

В настоящей работе изучены закономерности фотоинициирования полимеризации ЭЦА и определены его квантовые выходы.

Использовали ЭЦА Львовского завода «Реактив» – бесцветную прозрачную жидкость, содержащую, по данным хроматографического анализа («Цвет-104», колонка с $l = 2$ м, $d_{\text{вн}} = 0,003$ м, нержавеющая сталь, насадка ХЕ-60 (10%) на «Хроматоне П-AW», газ-носитель Не, $3,66 \cdot 10^5$ м³/с, катарометр, температура колонки 443 К, детектора – 493 К, испарителя – 483 К (температурный режим подбирали так, чтобы не допустить полимеризации мономера в процессе анализа)) и ПМР, 0,05–2,7 мол. % трудноотделимой примеси – этилцианацетата. Перед опытом ЭЦА фракционировали в вакууме при 332–335 К/500 Па в токе SO₂ с добавлением P₂O₅ и *n*-CH₃C₆H₄SO₃N в трикрезилфосфате для предотвращения анионной полимеризации. Полученный мономер содержал лишь следы этилцианацетата. Вычислено: % : С 57,6; Н 5,6; N 11,2; O 25,6. Найдено, % : С 57,7; Н 5,8; N 10,9; O 25,6. *n*_D²⁰ 1,4380 (по лит. данным 1,4391). Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре «SPECORD UV-VIS». ЭПР-спектры снимали на приборе РЭ-1306 при 293 К с одновременным облучением лампой ДРШ-1000 через стеклянные фильтры УФС-2 и БС-7 для выделения света с $\lambda = 366$ нм и через трехсекционный жидкостный фильтр, содержащий растворы сульфатов Cu, Ni, Co для света с $\lambda = 254$ нм. Интенсивность излучения, измеренная актинометром Хатчарда – Паркера [4], составляла $I_a^{366} = 2 \cdot 10^{-5}$, $I_a^{254} = 4,7 \cdot 10^{-5}$ Эйнштейн·л⁻¹·с⁻¹.

Поскольку в настоящее время нет никаких сведений о механизме фотоинициирования ЭЦА (из триплетного состояния, через образование эксиплексов, радикальными продуктами деструкции и др.), кинетические закономерности этой стадии фотополимеризации полезно исследовать с помощью разных длин волн.

В работе использовано излучение с длинами волн 254 и 366 нм.

Характеристики УФ-спектра поглощения ЭЦА в спирте приведены в табл. 1. Видно, что максимум поглощения лежит вне спектральных пре-

Таблица 1

**Характеристика электронного спектра поглощения ЭЦА
(растворитель EtOH)**

λ , нм	e , л/моль·см	Примечание
210	7600	Максимум полосы поглощения
254	100	Плечо полосы
366	0,03	Фронт полосы

делов коммерческих источников УФ-света ($\lambda > 248$ нм). Принимая во внимание значения коэффициента мольной экстинкции e , следовало ожидать достаточно малых скоростей инициирования.

Поскольку скорость фотополимеризации ЭЦА, как и других мономеров винильного ряда, составляет $\sim 1\%/\text{ч}$, стационарная концентрация полимерных радикалов $[R^*] \approx 10^{-8}$ моль/л [5] и измерить ее непосредственно невозможно. Поэтому для измерения скорости зарождения цепей мы применили косвенный метод, а именно метод ингибиторов.

К ингибитору в условиях эксперимента предъявляли следующие требования: высокая активность, известный стехиометрический коэффициент в реакции рекомбинации с полимерными радикалами, отсутствие функциональных групп основного характера, способных инициировать анионную полимеризацию.

Всем этим требованиям отвечает азотокислый радикал 2,2,6,6,-тетраметилпиридин-1-оксил ($\dot{\text{r}}$). Его стехиометрический коэффициент в реакции рекомбинации с полимерными радикалами равен единице [6]. Дополнительно необходимо было выяснить его устойчивость к УФ-свету рабочих длин волн.

Оказалось, что $\dot{\text{r}}$ устойчив к свету с $\lambda = 366$ нм и быстро исчезает под действием света с $\lambda = 254$ нм. Поэтому использование азотокислого стабильного радикала $\dot{\text{r}}$ для изучения стадии инициирования полимеризации, а также в качестве ингибитора в других химических реакциях под действием света с $\lambda = 366$ нм можно считать вполне корректным. Применение света с $\lambda = 254$ нм требует оценки вклада деструктивной реакции.

Известно, что в возбужденном состоянии $\dot{\text{r}}^*$ отрывает атом водорода от углеводородов, образуя гидроксиламин [7].

Очевидно, что возбужденный радикал $\dot{\text{r}}^*$ должен отрывать атом водорода и от мономера $\text{H}_2\overset{|}{\text{C}}=\text{C}-\text{COCO}_2\text{H}_5$. Скорость этой реакции $v_{\text{н}} \sim$

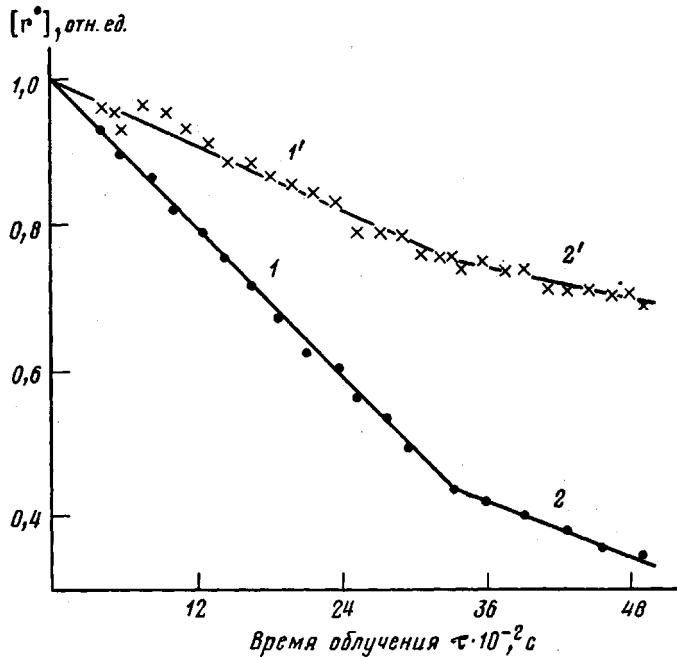


$$\sim [\dot{\text{r}}^*] \sim I_a.$$

Как следует из электронного спектра (табл. 1), ЭЦА, согласно закону Ламберта — Бера, полностью поглощает свет с $\lambda = 254$ нм в слое толщиной $l = D/e = 3/100 \cdot 8,33 = 36 \cdot 10^{-4}$ см. В таком слое поглощение $\dot{\text{r}}$

$$A = 1 - T \left(T = \frac{1}{ant \lg(ecl)} \sim 1 \right) \sim 0.$$

Таким образом, поглощением $\dot{\text{r}}$ в первом приближении можно пренебречь. Следовательно, можно считать, что $[\dot{\text{r}}^*] \sim 0$. Для невозбужденного



Изменение концентрации азотокисного радикала \dot{r} в ЭЦА от времени облучения УФ-светом с $\lambda=254$ (1, 2) и 366 нм ($1'$, $2'$) в ячейке резонатора ЭПР-спектрометра. $I_a^{254} = 4,7 \cdot 10^{-5}$,

$I_a^{366} = 1 \cdot 10^{-5}$ Эйнштейн/л·с. Прямые рассчитаны методом наименьших квадратов с помощью ЭВМ. $[\dot{r}]_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л

\dot{r} реакция $\dot{r} + RH \rightarrow \dot{r}H + R^\cdot$, где RH – молекула углеводорода, имеет энергию активации $E_a = 142$ кДж/моль [7]. При температуре инициирования (293 К) эту реакцию можно не учитывать. Поэтому использование света с $\lambda=254$ нм для изучения стадии инициирования ЭЦА кажется вполне допустимым.

Гибель азотокисного радикала при облучении УФ-светом его раствора в ЭЦА наблюдали по уменьшению интенсивности сигнала \dot{r} , помещая образец непосредственно в ячейку резонатора ЭПР-спектрометра (рисунок). Из рисунка видно, что полученная зависимость является прямой, состоящей из двух участков, имеющих разные углы наклона. На начальном этапе реакции при достаточно большом значении $[\dot{r}]$ (а у нас реализуется именно такая ситуация, так как $[\dot{r}]/[R^\cdot] = 10^4$) преобладает линейный обрыв по уравнению



где R^\cdot – полимерный радикал, Rr – нейтральная макромолекула. На графике этому этапу реакции соответствуют участки 1 и $1'$. Концентрация полимерных радикалов на этих участках описывается уравнением $d[R^\cdot]/dt = v_a - k_2[R^\cdot][\dot{r}]$, где k_2 – константа скорости реакции (1), v_a – скорость инициирования, $v_a = \beta I_a$, β – квантовый выход инициирования, равный $d[R^\cdot]/dt/dI_a/dt$.

Расход \dot{r} в цепных реакциях $d[\dot{r}]/dt = -k_2[R^\cdot][\dot{r}]$ [8]. При достаточно большой величине $[\dot{r}]$ стационарная концентрация полимерных радикалов $[R^\cdot]_c = \frac{v_a}{k_2[\dot{r}]}$. При этом скорость расходования \dot{r} равна скорости за-

Таблица 2

Параметры инициирования фотополимеризации ЭЦА и некоторых других мономеров *

Мономер	$\lambda, \text{ нм}$	$v_i \cdot 10^4, \text{ моль/л}\cdot\text{с}$	$I_a \cdot 10^4, \text{ Эйнштейн/л}\cdot\text{с}$	$\beta \cdot 10^3$
ЭЦА	254	1,70	0,48	$0,36 \pm 0,05$
	366	0,65	0,10	$0,60 \pm 0,08$
Метилметакрилат	253—265	—	—	100 (1)
	303—313	—	—	1
Стирол	303—313	—	—	1
	366	—	—	80
Изопрен	290—366	—	—	$0,10—0,01$

* По данным работы [5].

рождения цепей $-d[\dot{r}]/dt = v_i$. С уменьшением концентрации стабильного радикала на линейном участке $[\dot{r}] = [\dot{r}]_0 - v_i t$ v_i достигает такого значения при котором включается второй механизм обрыва, а именно квадратичный обрыв по реакции $R^\cdot + R^\cdot \rightarrow RR$, и оба типа обрыва протекают одновременно [9]. Этому этапу на рисунке соответствуют участки прямых 2 и 2'. Скорость расходования \dot{r} на указанном отрезке прямой $d[\dot{r}]/dt < v_i$. Поэтому для определения v_i мы использовали участки 1 и 1'. Скорость инициирования вычисляли по наклону прямой $v_i = \tan \alpha \cdot t$, где α — угол наклона прямой на участке 1, t — отношение масштабов осей y и x .

Для фотополимеризации скорость инициирования $v_i = \beta I_a$ [5]. Поэтому абсолютной характеристикой инициирования является только квантовый выход β . Скорости и квантовые выходы реакции инициирования фотополимеризации ЭЦА приведены в табл. 2. Для сравнения приведены аналогичные сведения для других полимеров [5]. Из таблицы следует, что квантовые выходы фотополимеризации ЭЦА в отсутствие вещественных инициаторов очень малы и по порядку величины сравнимы с изопреном, метилметакрилатом и стиролом (для случая ближнего УФ-излучения). Наблюдается слабая зависимость величины квантового выхода инициирования от длины волны УФ-света, что отмечалось ранее [5], и, по-видимому, связано с различными скоростями дезактивации возбужденных состояний.

В заключение авторы выражают признательность Р. Г. Гасанову за снятие спектров ЭПР и полезное обсуждение.

ЛИТЕРАТУРА

- Коршак В. В., Полякова А. М., Сучкова М. Д., Магер К. А. Вестн. машиностроения, 1978, № 5, с. 69.
- Коршак В. В., Полякова А. М., Магер К. А., Семанцев В. Н. Пат. 2542288 (ФРГ). — Опубл. в Chem. Abstrs, 1976, т. 85, P178652.
- Yamada B., Yoshioka M., Otsu T., 26-th Internat. Simp. IUPAC on Macromolecules. — MAINZ, 1979, v. 1, p. 97. (Preprints short commun).
- Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. М.: Мир, 1968, с. 625.
- Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966, с. 16, 60.
- Бучаченко А. Л., Вассерман А. М. Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973, с. 376.
- Богатырева А. И., Бучаченко А. Л. Успехи химии, 1975, т. 44, № 12, с. 2172.
- Эмануэль Н. М., Кнопре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1969, с. 313.
- Рубан Л. В., Бучаченко А. Л., Нейман М. В., Коханов Ю. В. Высокомолек. соед. А, 1966, т. 8, № 9, с. 1642.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
АН СССР

Поступила в редакцию
30.VIII.1982