

УДК 541(64+14) : 547.245

**ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ
В ПРИСУТСТВИИ КРЕМНИЙ- И ГЕРМАНИЙСОДЕРЖАЩИХ
ПЕРОКСИДОВ**

*Разуваев Г. А., Троицкий Б. Б., Троицкая Л. С.,
Зверева Е. В., Стирилонова М. И., Маргаев А. А.,
Бревнова Т. Н., Семенов В. В., Чеснокова Т. А.,
Басова Г. В.*

Изучены закономерности фотополимеризации виниловых мономеров в присутствии кремний- и германийсодержащих пероксидов разного строения в растворе в бензоле при 303 К при интенсивности падающего света $1,2 \cdot 10^{16} \text{ hv/cm}^2 \cdot \text{s}$ с длиной волны 320—400 нм. Исследованы электронные спектры поглощения пероксидов, их смесей с мономерами. Скорость фотополимеризации мономеров в присутствии исследованных пероксидов мало отличается от скорости фотополимеризации, инициированной органическими пероксидами. Фотополимеризация мономеров с кремнийорганическими пероксидами подчиняется закономерностям радикальной полимеризации. ПММА, полученный фотополимеризацией мономера с триметилкумилпероксисиланом, по термостабильности превосходит образцы полимеров, полученные с ди-(трит-бутил)пероксидом. Термостабильность ПММА еще более возрастает при проведении полимеризации в присутствии триметилкумилпероксисилана с добавками трихлорсилана, являющегося хорошим передатчиком цепи.

Кремнийорганические пероксиды отличаются от органических пероксидов повышенной термической устойчивостью [1]. Поэтому термическая полимеризация виниловых мономеров в присутствии кремнийорганических пероксидов протекает только при повышенных температурах [1], что с некоторых точек зрения (трудность регулирования температуры, проведение полимеризации выше температуры кипения мономера) представляется неудобным. Между тем элементосодержащие пероксиды приводят к модификации свойств полимеров, поэтому представляет интерес изучение различных способов инициирования полимеризации виниловых мономеров в их присутствии.

В настоящей работе изучены некоторые закономерности фотополимеризации виниловых мономеров в присутствии кремнийорганических пероксидов, кремний- и германийсодержащих пероксиэфиров.

Метилметакрилат (ММА), бутилакрилат (БА) и стирол подвергали очистке по известным методикам [2]. Мономеры сушили гидридом кальция и перед использованием подвергали ректификации в вакууме. Чистоту мономеров определяли хроматографические. Пероксиды (табл. 1) синтезировали по методикам, описанным в работах [3—5]. Гидриды кремния синтезировали по методикам, приведенным в работе [6].

Кинетику фотополимеризации (до ~5%-ного превращения) изучали дилатометрически при $303 \pm 0,2$ К в бензольном растворе. Дилатометр был изготовлен из оптически прозрачного кварцевого стекла. Облучение проводили светом в области ближнего УФ-света (320—400 нм с максимумом интенсивности при 365 нм), который выделяли из полного излучения лампы ДРТ-220 комбинацией светофильтров БС-6 и УФС-6. Интенсивность излучения $1,2 \cdot 10^{16} \text{ hv/cm}^2 \cdot \text{s}$ (измерена с использованием в качестве актинометра ферриоксалата калия [7]). Полимеры высаживали и доводили до постоянного веса в вакууме. Характеристические вязкости образцов ПММА, ПБА и ПС определяли в бензоле [8]. Термораспад дважды переосажденных образцов ПММА проводили в эвакуированных (до $\sim 10^{-4}$ Па) ампулах при $523 \pm 0,5$ К с постоянным вымораживанием летучих продуктов, определяя гравиметрически их количество.

Таблица 1

Скорость фотополимеризации ММА и БА при 303 К в растворе в бензоле
в присутствии различных пероксидов
($C_{\text{п}} = 9,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л; объемное отношение мономер: бензол = 1:1)

Пероксид	Скорость фотополимеризации *, моль/л·с	
	БА ($v \cdot 10^4$)	ММА ($v \cdot 10^5$)
PhC(O)OO(O)CPh	—	11,8
<i>t</i> per-BuOO (<i>t</i> per-Bu) (I)	8,2	8,8
Me ₃ SiOO (<i>t</i> per-Bu)	6,0	8,2
Me ₂ Si (OO- <i>t</i> per-Bu) ₂	6,0	10,8
MeSi (OO- <i>t</i> per-Bu) ₃	5,6	—
Me ₃ SiOCMe ₂ (Ph) (II)	9,1	11,2
(<i>t</i> per-BuO) Me ₂ SiOSi(Me ₂)OO (<i>t</i> per-Bu) (III)	6,0	9,6
(<i>t</i> per-BuO) Me ₂ SiOO (<i>t</i> per-Bu) (IV)	5,2	8,8
Me ₃ SiOSi(Me ₂)OO (<i>t</i> per-Bu) (V)	6,0	9,0
(Bu) Me ₂ SiOSi(Me ₂)OO (<i>t</i> per-Bu)	6,2	8,4
(<i>втор</i> -Bu) Me ₂ SiOSi(Me ₂)OO (<i>t</i> per-Bu)	6,8	10,0
(Bu) Me ₂ SiOSi(Bu) (Me)OO (<i>t</i> per-Bu) (VI)	6,0	9,6
(Me ₃ SiO) ₂ MeSiOO (<i>t</i> per-Bu) (VII)	5,2	10,2
(Me ₃ SiO) ₃ SiOO (<i>t</i> per-Bu) (VIII)	4,2	7,4
(PhMe ₂ SiO) ₂ MeSiOO (<i>t</i> per-Bu) (IX)	3,6	7,4
Et ₃ Ge (CH ₂) ₄ C(O)OO (<i>t</i> per-Bu)	4,6	7,0
Et ₃ Ge (CH ₂) ₃ C(O)OO (<i>t</i> per-Bu) (X)	5,0	8,4
Et ₃ Ge (CH ₂) ₂ C(O)OO (<i>t</i> per-Bu) (XI)	3,2	9,4
Bu ₃ Ge (CH ₂) ₂ C(O)OO (<i>t</i> per-Bu)	3,2	9,4
Et ₃ GeCH ₂ CH(CH ₃)C(O)OO (<i>t</i> per-Bu)	4,2	9,0
Et ₃ Si (CH ₂) ₂ C(O)OO (<i>t</i> per-Bu)	4,0	8,2
Me ₃ SiOC(O)CHCHC(O)OO (<i>t</i> per-Bu)	9,2	11,5
Me ₃ SiOC(O)CClCClC(O)OO (<i>t</i> per-Bu)	8,5	7,6
Me ₃ SiOC(O)CH ₂ CH ₂ C(O)OO (<i>t</i> per-Bu)	4,0	6,2
Me ₃ SiOC(O)C ₆ H ₄ C(O)OO (<i>t</i> per-Bu)	5,8	8,5

* Среднеквадратичная ошибка при определении скорости фотополимеризации БА составляет $\pm 0,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с, для ММА — $\pm 0,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с.

В табл. 1 приведены значения скоростей фотополимеризации ММА и БА в присутствии кремнийорганических пероксидов, кремний- и германийсодержащих пероксиэфирами различных строения, а также для сравнения и органических пероксидов. Из таблицы видно, что вариации в химическом строении пероксидов оказывают слабое влияние на скорость фотополимеризации мономеров. При фотополимеризации ММА с пероксидами разного строения скорости различаются не более чем в 1,7 раза, а при фотополимеризации БА не более чем в 2,2 раза.

Эфиры акриловой кислоты фотополимеризуются при данных условиях в присутствии пероксида со значительно большей скоростью (в 4–8 раз), чем эфиры метакриловой кислоты, последние в ~6 раз активнее стирола. Активность мономеров при фотополимеризации в присутствии кремний- и германийсодержащих пероксидов практически совпадает с их относительной активностью при радикальной полимеризации, инициированной термическим распадом пероксидов. При термической полимеризации отношения констант k_p^2/k_o при 303 К для стирола, ММА и БА соотносятся как 1 : 5 : 20 [9].

Фотополимеризации одних мономеров без пероксидов при условиях эксперимента практически не наблюдается. Это обусловлено тем, что коэффициент экстинкции мономеров при $\lambda=320$ –400 нм мал (рис. 1, *a*) и велика вероятность спонтанной и концентрационной дезактивации возбужденных молекул [9].

Как видно из рис. 1, *a*, пероксиды, как и мономеры, имеют максимумы поглощения при $\lambda < 230$ нм. Не наблюдается заметного батохромного (гипсохромного) сдвига полосы поглощения и появления новой полосы

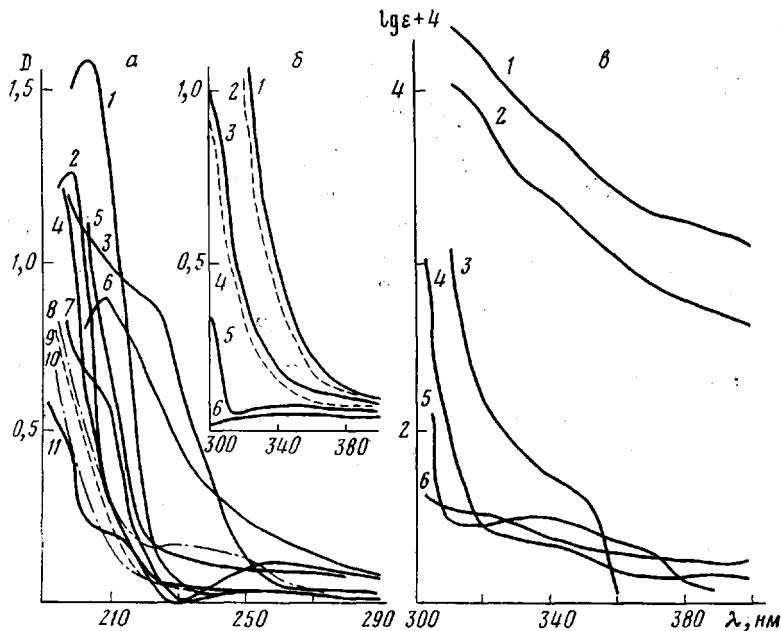


Рис. 1. Спектры поглощения пероксидов и виниловых мономеров в пентане при 293 К.
а: концентрация пероксидов, моль/л: 1 - MMA (10^{-4}); 2 - БА (10^{-5}); 3 - XI ($2 \cdot 10^{-4}$);
4 - X ($2 \cdot 10^{-4}$); 5 - III ($2 \cdot 10^{-4}$); 6 - I (10^{-3}); 7 - II ($2 \cdot 10^{-5}$); 8 - VIII (10^{-4}); 9 - VI,
IV или V (10^{-3}); 10 - IX (10^{-5}); 11 - VII ($6 \cdot 10^{-3}$); б: концентрация, моль/л: 1 -
MMA ($6,72$) + II ($0,33$); 2 - II ($0,33$); 3 - бензои (1,13) + II ($0,11$); 4 - II ($0,11$); 5 -
MMA ($6,72$); 6 - бензой (1,13); в: 1 - II; 2 - I; 3 - стирол; 4 - БА; 5 - MMA; 6 -
бензой

на спектральных кривых смеси пероксида с мономером по сравнению со спектрами мономера и пероксида (рис. 1, б), что свидетельствует об отсутствии сильного взаимодействия между ними.

Из рис. 1, в видно, что коэффициент экстинкции пероксидов при $\lambda = 340-360$ нм в ~40 раз больше, чем мономеров. Расчет показывает, что поглощенного пероксидом света вполне достаточно для возбуждения полимеризации исследованных мономеров с наблюдаемой скоростью. Повидимому, инициирование фотополимеризации виниловых мономеров осуществляется по следующей схеме:



Поскольку поглощение пероксидов разного строения при 320–400 нм примерно одинаково (рис. 1), то и скорости фотополимеризации в их

Таблица 2

Порядок реакции по инициатору, мономеру, интенсивности падающего света, значение k_p^2/k_o , величины энергии активации, ММ полимеров при фотополимеризации виниловых мономеров в присутствии кремнийорганических пероксидов

Мономер	Пероксид	Порядок реакции по			Энергия активации, кДж/моль	k_p^2/k_o	M_w
		мономеру	инициатору	интенсивности света			
БА	II	1,5	0,5	0,7	18,4	—	$3,5 \cdot 10^6$
	III	1,5	0,5	0,7	—	—	—
MMA	II	1,0	0,5	0,6	20,0	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^5$
	III	1,0	0,5	—	—	—	—
Стирол	II	1,2	0,5	0,6	20,4	—	$7,0 \cdot 10^4$

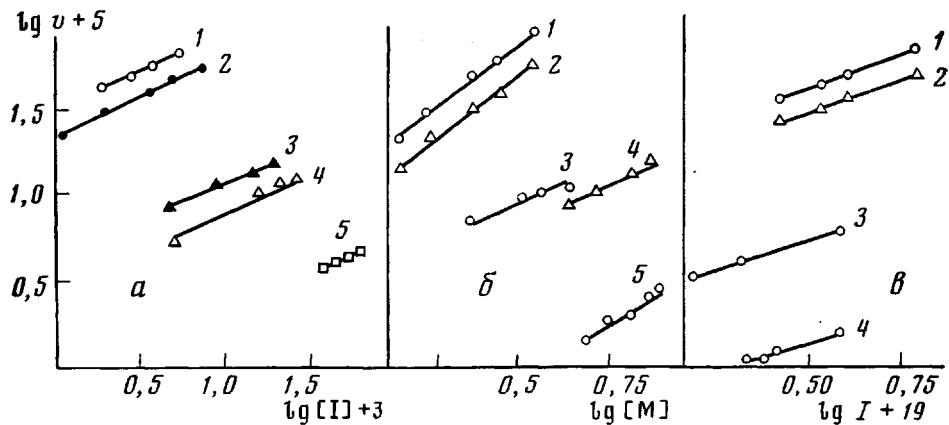


Рис. 2

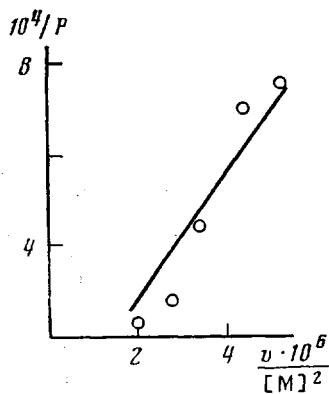


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость скорости фотополимеризации БА (1, 2), ММА (3, 4), стирола (5) при 303 К в растворе в бензole от концентрации инициатора (*a*), мономера (*b*) и интенсивности падающего света (*c*). *a*: 1, 4 – III; 2, 3, 5 – II; объемное отношение мономер : бензол = 1 : 1 (стирол : бензол = 1 : 5); *b*: 1, 4, 5 – II; 2, 3 – III; концентрация инициаторов $9,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л; *c*: 1, 3, 4 – II; 2 – III; количество инициатора $9,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[BA]=3,5$, $[MMA]=5,5$, $[стирол]=7,2$ моль/л

Рис. 3. Зависимость величины обратной степени полимеризации от соотношения $v/[M]^2$ при фотополимеризации MMA при 313 К в растворе в бензole в присутствии соединения II. Отношение MMA : бензол = 1 : 1, $I = 7 \cdot 10^{15} h\nu/\text{см}^2\text{с}$

присутствии мало различаются. Некоторое отличие скоростей фотополимеризации виниловых мономеров обусловлено небольшим различием как поглощающей способности пероксидов разного строения, так и реакционной способности образующихся радикалов. Квантовый выход инициирования равен единице.

Фотополимеризация исследованных мономеров в присутствии кремнийорганических пероксидов подчиняется общим закономерностям радикальной полимеризации. Установлено, что порядок по инициатору равен 0,5, порядок по мономеру близок к 1, порядок по интенсивности падающего света близок к 0,5; значение k_p^2/k_o при фотополимеризации MMA совпадает с величиной, определенной для радикальной полимеризации [9] (рис. 2, 3, табл. 2).

Полученные из температурной зависимости скорости фотополимеризации значения энергии активации совпадают с литературными величинами по фотополимеризации виниловых мономеров [9] (рис. 4, табл. 2).

Анализ методом эмиссионной спектроскопии трехкратно переосажденных образцов ПММА, полученных в присутствии соединений I или II, показал, что при фотополимеризации с пероксидом II в полимер входит кремний. Нами изучен термораспад образцов ПММА, полученных фотополимеризацией в присутствии соединений I и II. Как видно из рис. 5, введение в полимер более термостойких кремнийсодержащих групп приводит к повышению термостабильности полимера.

Для увеличения количества термостойких групп в полимере была проведена фотополимеризация MMA в присутствии соединения II с добавками гидридов кремния, которые являются передатчиками цепи в радикальных реакциях [9].

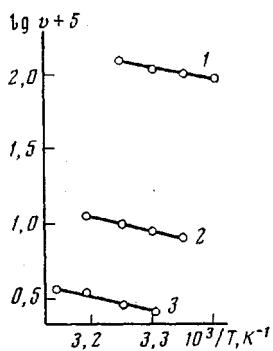


Рис. 4

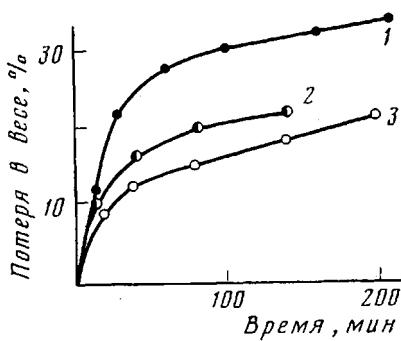


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость скорости фотополимеризации ЕА (1), ММА (2) и стирола (3) в растворе в бензole (объемное отношение мономер : бензол = 1 : 1, стирол : бензол = 5 : 1) от температуры в присутствии $9,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л соединения II

Рис. 5. Термическая деструкция при 523 К ПММА, полученного фотополимеризацией MMA при 303 К в растворе в бензole в присутствии $9,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л пероксидов I (1), II (2) и II + 0,33 моль/л трихлорсилана (3)

Как видно из табл. 3, исследованные соединения практически не влияют на скорость фотополимеризации MMA. ММ значительно уменьшается только в присутствии наиболее активного в радикальных реакциях трихлорсилана. Увеличивается и термостабильность ПММА, полученного в присутствии трихлорсилана (рис. 5).

Таблица 3

Влияние добавок гидридов кремния на начальную скорость полимеризации и ММ полимеров

(Фотополимеризация MMA при 303 К в бензole (объемное отношение мономер : бензол = 1 : 1) в присутствии $9,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л соединения II)

Гидрид кремния	Количество гидрида кремния, мол. %	Скорость фотополимеризации $v \cdot 10^5$, моль/л·с	$\overline{M}_v \cdot 10^{-6}$
Et_3SiH	0	11,2	1,9
	0,2	12,1	2,0
	0,4	11,8	2,0
	1,0	10,4	2,0
	10,0	11,1	1,8
Bu_3SiH	0,2	11,5	—
	0,6	11,1	—
	20,0	13,5	2,2
MePh_2SiH	0,2	12,1	—
	0,6	12,5	2,2
	30,0	12,6	2,1
$(\text{C}_7\text{H}_{15})_3\text{SiH}$	0,14	9,4	—
	0,42	13,2	—
	20,0	10,7	2,1
Cl_3SiH $(\text{EtO})_3\text{SiH}$	10,0	11,1	0,2
	10,0	11,1	2,6

ЛИТЕРАТУРА

1. Александров Ю. А., Яблокова Н. В., Яблоков В. А., Сергеева В. П., Маженников В. П. В кн.: Химия элементоорганич. соед. Межвуз. сб. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1979, вып. 7, с. 3.
2. Мономеры/Под ред. Коршака В. В. М.: Изд-во иностр. лит., 1953, с. 362.
3. Buncel E., Davies A. G. J. Chem. and Ind., 1956, № 39, p. 1052.
4. Терман Л. М., Бревнова Т. Н., Сугтина О. Д., Семенов В. В., Ганюшкин А. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, № 3, с. 629.
5. Вязанкин Н. С., Бревнова Т. Н., Разуваев Г. А. Ж. общ. химии, 1967, т. 37, № 10, с. 2334.
6. Андрианов К. А. Методы элементоорганической химии. Кремний. М.: Наука, 1968. 699 с.
7. Калеерт Дж., Питтс Дж. Фотохимия, М.: Мир, 1968. 671 с.
8. Fox T. G., Kinsinger J. B., Mason H. F., Schuele E. M. Polymer, 1962, v. 3, № 1, p. 71.
9. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966. 300 с.

Институт химии АН СССР

Поступила в редакцию
3.I.1983

PHOTOPOLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS IN THE PRESENCE OF SILICON- AND GERMANIUM-CONTAINING PEROXIDES

Razuvaev G. A., Troitskii B. B., Troitskaya L. S., Zvereva Ye. V.,
Spiridonova M. I., Margaev A. A., Brevnova T. N.,
Semenov V. V., Chesnokova T. A., Basova G. V.

Summary

The regularities of photopolymerization of vinyl monomers in the presence of silicon- and germanium-containing peroxides of various structure in benzene solution at 303 K and intensity of light $1.2 \cdot 10^{19}$ $\text{hv}/\text{cm}^2\text{s}$ with the wave length 320–400 nm have been studied. The electronic absorption spectra of peroxides and their mixtures with monomers have been obtained. The rate of photopolymerization of monomers in the presence of these peroxides is close to that initiated by organic peroxides. Photopolymerization of monomers with organosilicon peroxides obeys the regularities of radical polymerization. PMMA synthesized in the presence of trimethylcumylperoxysilane has the higher thermal stability, than the samples prepared with di-(*tert*-butyl)peroxide. The thermal stability of PMMA is enhanced yet more in the presence of trimethylcumylperoxysilane with trichlorosilane additives being the good chain transfer agent.