

3. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974.  
4. Милн-Томсон Л. М., Комри Л. Дж. Четырехзначные таблицы. М.: Наука, 1964.  
5. Волков В. В., Наметкин Н. С., Новицкий Э. Г., Дургарьян С. Г. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 4, с. 920.

Научно-производственное  
объединение «Пластик»

Поступила в редакцию  
30.XII.1982

УДК 541.64:547.39

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ АКТИВНОГО УГЛЯ

*Зильберман Е. Н., Траченко В. Ив., Шацкая Т. Ф.,  
Калинин А. И.*

Имеющаяся информация по наполненным полимерам отличается в основном технологической направленностью и посвящена структуре и свойствам полученных композиций. Что же касается химических аспектов получения наполненных полимеров, то в лучшем случае авторы ограничиваются констатацией факта взаимодействия между наполнителем и полимером [1–3]. Однако химическое взаимодействие может оказать решающее влияние на структуру системы полимер – наполнитель и, следовательно, на свойства полученных материалов. При этом в каждом конкретном случае указанное взаимодействие может иметь свои особенности. Очевидно, что для целенаправленного ведения процесса получения наполненных полимеров необходимо установить характер протекающих реакций. В настоящей работе изучена полимеризация метилметакрилата (ММА) в присутствии активного угля. Предварительные опыты показали, что в этом случае может образовываться как нерастворимый, так и растворимый ПММА. Представляло интерес выяснить, каким образом взаимодействие наполнителя и полимера определяет свойства ПММА.

Использовали MMA с содержанием основного вещества 99,9%. Метакриловую кислоту (МАК) и активный уголь марки АГ-3 дополнительной очистке не подвергали, технические дициклогексилпероксикарбонат (ЦПК) и ДАК перекристаллизовывали из изопропилового спирта. Полимеризацию MMA в массе проводили в ампулах объемом 10 мл в присутствии активного угля и ЦПК. Реакционную смесь предварительно дегазировали при 55 кПа и 20° в течение 2 ч. Полимеризацию проводили при 21, 40 и 60° до конверсии 75–80%, затем при 120° до конверсии 95–99% и выдерживали полученный образец при 150° в течение 2 ч. Кинетику полимеризации MMA изучали дилатометрическим методом. MMA окисляли, пропуская через него кислород в присутствии ДАК.

Содержание нерастворимой фракции в наполненном ПММА определяли путем экстракции ацетоном в аппарате Сокслета. Средневязкостную молекулярную массу ПММА измеряли в растворе в хлороформе при 25° и рассчитывали по формуле, приведенной в работе [4]. Содержание ЦПК, а также перекисных и гидроперекисных групп в MMA определяли иодометрически.

Полимеризацию MMA вначале проводили в присутствии активного угля, который предварительно не обрабатывали. При этом образуется ПММА, практически не содержащий нерастворимой в органических растворителях фракции. Полимер, полученный в присутствии активного угля при 21, 40, 60° и разных концентрациях инициатора, имел более высокую ММ, чем ПММА, синтезированный в тех же условиях, но в отсутствие наполнителя (таблица).

В условиях этих опытов, уголь в реакционном сосуде распределялся неравномерно, основная его часть оседала на дне. При этом наблюдалась значительная локальная неоднородность полимера по ММ, которая умень-

шалась по мере отдаления от поверхности наполнителя. Так,  $\bar{M}_v$ -полимера, расположенного на расстоянии не более 4 мм от поверхности угля, была в 1,5–4 раза больше, чем полимера, более отдаленного от наполнителя. Оказалось также, что суммарная скорость полимеризации в присутствии активного угля, находящегося на дне ампулы, меньше скорости

Молекулярная масса ПММА, полученного в различных условиях

$T^\circ$	ЦПК, %	$\bar{M}_v \cdot 10^{-6}$	
		без угля	в присутствии угля
21	0,01	3,0	5,6
	0,1	1,5	3,8
	1,0	0,8	3,0
40	1,0	0,6	2,5
	60	0,5	2,0

процесса в отсутствие угля (рис. 1). Далее было установлено, что ЦПК легко адсорбируется углем (рис. 2). На этом основании можно считать, что повышение молекулярной массы ПММА и понижение скорости полимеризации в присутствии активного угля в основном является следствием адсорбции инициатора на угле и уменьшения его концентрации в массе мономера. Следует отметить, что ЦПК десорбируется с поверхности угля

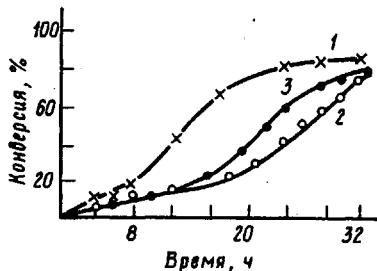


Рис. 1

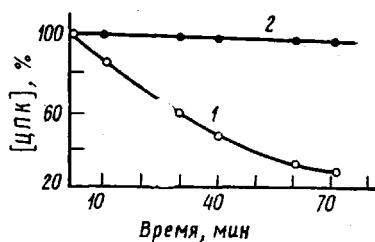


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика полимеризации MMA при 30° в присутствии 12% активного угля и 0,1% ЦПК: 1 — без угля; 2 — уголь необработанный; 3 — уголь, обработанный метилметакрилатом и прогретый при 150°

Рис. 2. Изменение содержания ЦПК в 1%-ном растворе в MMA в присутствии 3,5% активного угля (1) и без угля (2) при 21°

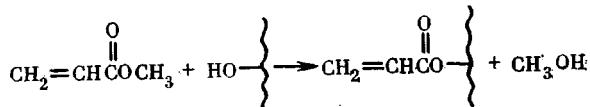
(по крайней мере частично), на что указывает характер полимеризации MMA при 60° в присутствии активного угля, предварительно обработанного на холода раствором ЦПК и тщательно промытого мономером. Однако увеличение вязкости реакционной смеси в ходе полимеризации не способствует значительной диффузии инициатора в ту область, где его концентрация понижена.

Как уже указывалось, в описанных выше опытах был получен ПММА, практически не содержащий нерастворимой в органических растворителях фракции. Для получения структурированного полимера была необходима предварительная обработка поверхности угля. В наших опытах проводили следующую предварительную обработку высущенного при 150° угля: а) смачивали метилметакрилатом и выдерживали при комнатной температуре в течение 1 ч; б) обрабатывали таким же образом и дополнительно выдерживали при 150° в течение 2 ч. Затем осуществляли полимеризацию MMA (21°, 12% угля, 1% ЦПК) и отделение растворенной в ацетоне той части ПММА, которая была полностью наполнена углем. Ока-

залось, что полимер, полученный в присутствии угля, не подвергавшегося обработке мономером при высокой температуре, растворялся почти полностью, а после экстракции ацетоном в аппарате Сокслета давал небольшое количество нерастворимой фракции (1–5%). Высокотемпературная обработка наполнителя совершенно меняет картину: образуется структурированный ПММА, 80–85% которого невозможно отделить от угля даже горячим растворителем, причем образцы после экстракции представляют собой несколько набухший гель. Использование вместо MMA при высокотемпературной обработке угля метакриловой кислоты привело к образованию полимера, содержащего 99–100% нерастворимой фракции и сохранившего после экстракции четкие очертания. В ИК-спектре ПММА, полученного на активном угле, подвергнутом высокотемпературной обработке метилметакрилатом, наблюдалось некоторое увеличение общего фона поглощения, которое может быть связано с наличием трехмерной структуры.

Как видно из рис. 1, скорость полимеризации на стадии автоускорения в присутствии необработанного угля (кривая 2) в сравнимых условиях меньше, чем в присутствии угля, обработанного метилметакрилатом и прогретого при 150° (кривая 3). Такое ускорение характерно для полимеризации с образованием трехмерных структур вследствие уменьшения скорости обрыва цепей.

Известно [5, 6], что активные угли уже при температурах от 0 до 100° за счет химической адсорбции необратимо связывают до 2–3% кислорода. Поэтому поверхность их содержит широкий набор функциональных групп, в том числе карбоксильные, гидроксильные (алифатические и ароматические), лактонные и перекисные [6], обнаруженные при более глубоком окислении угля (до 15–25% кислорода). Согласно работе [7], окисленные группировки на активных углях занимают ~2% поверхности. Мы предположили, что при высокотемпературной обработке MMA реагирует с функциональными группами поверхности угля, например за счет реакции переэтерификации



Роль катализатора переэтерификации могут играть группировки активного характера, также имеющиеся на поверхности угля [6]. Далее появившиеся акрилоильные группировки в присутствии инициатора сополимеризуются с мономером с образованием структурированного полимера. Следовательно, замена MMA на МАК при обработке наполнителя должна привести к тому, что вместо переэтерификации будет протекать значительно более быстрая реакция – этерификация и увеличится содержание метакрилоильных группировок на поверхности угля. И действительно, в процессе последующей полимеризации MMA в присутствии этого угля образуется высокоструктурированный полимер.

Учитывая относительно легкую окисляемость акриловых мономеров, представляло интерес выяснить роль продуктов окисления MMA при получении наполненного полимера. Был получен ряд образцов частично окисленного MMA с различным содержанием перекисных и гидроперекисных групп. Как и следовало ожидать, содержание в MMA этих групп (соответственно от 0,7 до 22 ммоль/кг) приводит при полимеризации (21°, без дополнительного введения инициатора) к уменьшению  $\bar{M}_n$  (от  $5,0 \cdot 10^6$  до  $0,9 \cdot 10^6$ ). При этом ПММА почти не содержал нерастворимой в ацетоне фракции. В присутствии угля в качестве наполнителя роль перекисных и гидроперекисных групп при полимеризации более сложная. При содержании в мономере перекисных и гидроперекисных групп 4,1 ммоль/кг в результате полимеризации в присутствии необработанного

мономером угля образовался полимер, содержащий 0,5–1% нерастворимой фракции. Из такого же мономера в присутствии угля, обработанного метилметакрилатом и прогретого при 150°, получен полимер, содержащий до 90% нерастворимой фракции, т. е. частичное окисление ММА способствовало получению несколько более структурированного полимера, чем при полимеризации ММА, не подвергавшегося обработке кислородом. Последнее в значительной степени обусловлено связыванием окисленных молекул поверхностью наполнителя и появлением на ней дополнительных центров, участвующих в структурировании полимера.

Таким образом, основной причиной образования нерастворимого полимера при полимеризации ММА в присутствии активного угля является химическое взаимодействие наполнителя с мономером. В значительно меньшей степени структурирование обусловлено окислением мономера кислородом воздуха.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Брык М. Т. В кн.: Химия и технология высокомолекулярных соединений. Итоги науки и техники. Т. 4. М.: ВИНИТИ, 1973, с. 142.
2. Липатова Т. Э., Шейнина Л. С. В кн.: Катализ и механизм реакций образования полимеров. Киев: Наукова думка, 1980, с. 128.
3. Yamaguchi T., Ono T., Saito I., Ohara Sh. Angew. Makromolek. Chemie, 1976, B. 53, S. 62.
4. Справочник по химии полимеров / Под ред. Липатова Ю. С. Киев: Наукова думка, 1971, с. 380.
5. Дубинин М. М., Заверина Е. Д. Ж. физ. химии, 1938, т. 12, вып. 2, с. 397.
6. Тарковская Н. А. Окисленный уголь. Киев: Наукова думка, 1981, с. 10, 20.
7. Дубинин М. М. Успехи химии, 1955, т. 24, № 5, с. 513.

Производственное объединение  
«Оргстекло»

Поступила в редакцию:  
3.1.1983

УДК 541.64:539.893

### ПРОЦЕССЫ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОМ ТЕЧЕНИИ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

*Жорин В. А., Чеснокова А. Е., Берестнева Г. Л.,  
Коршак В. В., Ениколопян Н. С.*

К настоящему времени в результате изучения поведения нескольких сотен различных химических веществ при воздействии высокого давления и сдвиговых деформаций установлено, что в этих условиях могут протекать различные химические реакции [1–3] в том числе и реакции поликонденсации [2]. В связи с этим представлялось интересным более широко исследовать поликонденсацию в условиях воздействия высокого давления и сдвиговых деформаций. Традиционные подходы к получению полигетероариленов базируются на использовании известных общих методов синтеза поликонденсационных полимеров – поликонденсации в растворе, расплаве, твердой фазе.

В настоящей работе исследовали процессы образования полигетероариленов при совместном воздействии высокого давления (1000–8000 МПа) и сдвиговых деформаций.