

УДК 541(14+15+64)

© 1990 г. Л. Г. Хамидова, Г. С. Жданов, В. К. Миличук

ФОТОРАДИАЦИОННАЯ ДОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МОНОМЕРА В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ

Установлена высокая эффективность связывания остаточного мономера в ПММА путем его фоторадиационной дополимеризации. Поглощенная полимером доза ионизирующего излучения составляет ~ 5 кГр и ниже, остаточное количество мономера снижается до 0,25 вес. %. В основе фоторадиационной дополимеризации MMA лежат цепные фоторадикальные реакции, длина цепи которых находится в пределах 10–130 при дозах 20–5 кГр соответственно.

Снижение концентрации остаточного мономера в полимерах имеет большое практическое значение. Прежде всего непрореагировавший мономер может участвовать в различных нежелательных реакциях, инициируемых излучениями, нагреванием или другими воздействиями, что приводит к неблагоприятным изменениям исходных физико-химических свойств полимерных материалов, например в случае ПММА к образованию трещин на поверхности [1], изменению оптических свойств [2]. Кроме того, мономеры токсичны, и их присутствие является серьезным препятствием для использования некоторых полимеров, в том числе и ПММА, в производстве различных изделий медицинского назначения, тары для пищевых продуктов и т. п.

Известно, что путем облучения ионизирующими излучениями удается заметно снизить в полимере количество остаточного мономера. Однако это достигается при облучении весьма значительными дозами до 200 кГр [3], что вызывает деструкцию полимера и, как следствие, потерю механической прочности материала.

Ранее [4] показано, что MMA влияет на протекание фоторадиационных реакций в ПММА, и это сопровождается связыванием MMA и уменьшением его содержания в полимере. Поэтому представляется важной возможность проведения дополимеризации мономера в ПММА фоторадиационным методом, т. е. путем последовательного или одновременного облучения ионизирующими излучениями и светом.

ПММА получали термической полимеризацией предварительно очищенного мономера в следующих температурных режимах: при $50^\circ - 8$ ч, при $80^\circ - 10$ ч, при $100^\circ -$ от 5 до 8 ч (с целью варьирования концентрации остаточного мономера в образцах). Образцы ПММА в виде цилиндров высотой 10 мм и диаметром 3 мм с содержанием мономера 0,6, 1,56 и 6 вес.% облучали на γ -источнике ^{60}Co при 77 и 300 К до поглощенных доз 3–20 кГр. Источником света служила лампа ДКСЛ-1000 с граничным стеклянным фильтром БС-6 (ГОСТ 9411-60). Продолжительность облучения светом варьировали от 10 до 180 мин. Для регистрации спектров ЭПР использовали комплекс из радиоспектрометра типа «Рубин» и микро-ЭВМ типа «Электроника ДЗ-28». ММ образцов определяли вискозиметрически [5], количество MMA – на газожидкостном хроматографе «Beckler-407» с пламенно-ионизационным детектором [6]. Средняя относительная ошибка при содержании сотых долей MMA составляет 10 %.

В табл. 1 приведены данные об изменении содержания MMA при облучении образцов ПММА γ -излучением, а затем светом с $\lambda \geq 300$ нм при 300 К. Для сравнения приведены результаты для образцов ПММА, облученных только γ -излучением и облученных только УФ-светом ($\lambda \geq 300$ нм).

Из табл. 1 видно, что последовательное действие γ -излучения и света снижает концентрацию остаточного мономера более чем на порядок, на-

Таблица 1

Изменение содержания ММА в ПММА при последовательном действии γ -излучения и УФ-света при 300 К

Доза, кГр	Содержание ММА (вес.%) после облучения УФ-светом за время t , мин				
	0	10	20	30	60
0	6,00	2,50	2,40	2,0	1,80
5	2,65	1,00	0,82	0,52	0,25
10	1,67	0,78	0,68	0,50	0,20
20	1,17	0,60	0,58	0,40	0,25

Таблица 2

Изменение содержания ММА в ПММА при одновременном действии γ -излучения и УФ-света при 300 К

Доза, кГр	Время облучения, мин	[ММА], вес. %
0	0	6,0
5	30	0,7
10	60	0,6
20	120	0,4

Таблица 3

Изменение содержания ММА в ПММА при последовательном действии γ -излучения (доза 20 кГр) и УФ-света при 300 К

Время облучения УФ-светом, мин	Остаточная концентрация ММА (вес.%) для образцов с исходной концентрацией ММА	
	1,56 вес. %	0,6 вес. %
0	1,2	0,44
10	0,45	0,32
30	0,30	0,32
60	0,25	0,30
120	0,63	0,30
180	0,75	—

пример при дозе 5 кГр с 2,65 до 0,25 %. Облучение только одним видом излучения (ионизирующими или УФ-светом) приводит к значительно меньшему связыванию мономера. В табл. 2 показано, как изменяется содержание ММА, если полимер облучить одновременно γ -излучением и УФ-светом. Из сравнения данных табл. 1 и 2 видно, что эффективность процесса связывания мономера выше при последовательном облучении γ -излучением и УФ-светом. В табл. 3 приведены данные о влиянии исходной концентрации мономера на его остаточную величину после фоторадиационной обработки полимера. Фоторадиационной обработкой количество остаточного мономера не удается уменьшить ниже 0,3–0,25 вес. % независимо от начальной концентрации ММА в ПММА.

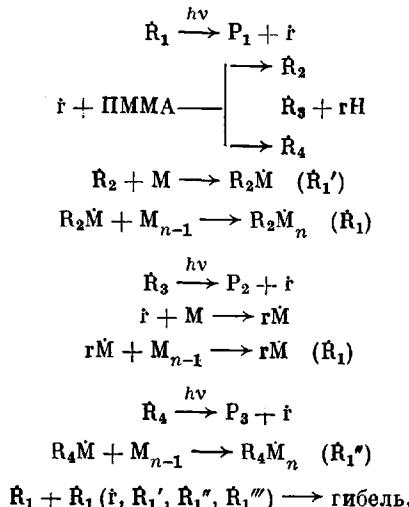
Сопоставим изменение ММ образцов ПММА, в которых проведено связывание мономера до примерно одинаковой величины (0,3–0,2 вес. %) радиационно-химическим и фоторадиационным способом. При радиационной обработке ММ полимера снижается более чем на 2 порядка (от 10^6 до $7 \cdot 10^3$), при фоторадиационной обработке в ~4 раза (от 10^6 до $2,4 \cdot 10^5$). Это означает, что образцы ПММА, в которых связывание мономера было проведено фоторадиационным методом, претерпевают существенно меньшую деструкцию и поэтому практически сохраняют свои исходные механические свойства. Следует подчеркнуть, что при фоторадиационном воздействии поглощенной дозы ионизирующего излучения можно снизить

до 5 кГр и ниже. В принципе этот метод позволяет уменьшить поглощенную дозу до величины, которая определяется началом появления стабилизованных алкильных макрорадикалов после радиационно-химического связывания растворенного кислорода [7]. Таким образом, при использовании фоторадиационного способа величину поглощенной дозы можно уменьшить в ~100 раз по сравнению с радиационно-химическим методом.

Фоторадиационную дополимеризацию остаточного мономера следует связать с фотохимическими реакциями стабильных при комнатной температуре концевых алкильных макрорадикалов $\sim\text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)$ ($\dot{\text{R}}_1$), образующихся при радиолизе ПММА. Спектральный состав светового излучения ($\lambda\geq 300$ нм) выбран с таким расчетом, чтобы избежать поглощения света полимерной матрицей ($\lambda_{\max}=214$ нм, $\epsilon=158$ л/моль [8]) и вызвать наибольшую скорость превращения макрорадикалов $\dot{\text{R}}_1$. Как известно, наибольшая скорость фотопревращения последних приходится на интервал длин волн 320–350 нм [9].

При возбуждении светом макрорадикалы $\dot{\text{R}}_1$ диссоциируют с образованием низкомолекулярных радикалов, реакции которых с матрицей ПММА приводят к появлению макрорадикалов с отрывом атома водорода [10]. Вновь образующиеся макрорадикалы обладают более высокой реакционной способностью и вступают в темновые реакции с мономером и макромолекулами. Кроме того, часть образовавшихся макрорадикалов могут в свою очередь под действием света с $\lambda\geq 300$ нм подвергаться фотодиссоциации с образованием низкомолекулярных радикалов $\dot{\text{CH}_3}$, $\dot{\text{HCO}}$, $\dot{\text{CH}_3\text{COO}}$ [10–12]. Последние, диффундируя по полимерной матрице, присоединяются к мономеру и (или) взаимодействуют с макромолекулами с образованием реакционноспособных макрорадикалов, которые могут снова претерпевать фотодиссоциацию, инициируя полимеризацию мономера и т. д. Процесс связывания мономера теоретически должен происходить до тех пор, пока в образце есть свободные радикалы, полученные при воздействии ионизирующего излучения, концентрация которых неуклонно снижается вследствие их рекомбинации.

Процесс связывания мономера представляет собой совокупность цепных фоторадикальных реакций, поскольку для него выполняются следующие условия: 1) в полимере стабилизируются макрорадикалы, время жизни которых в темновых условиях достаточно велико; 2) в результате фотохимических реакций макрорадикалов образуются термически нестабильные свободные радикалы и радикалы, способные к дальнейшим фотопревращениям, приводящим, в частности, и к регенерации исходных макрорадикалов; 3) на стадии продолжения цепи происходят химические превращения полимера. Можно предложить схему цепной фоторадикальной дополимеризации мономера в ПММА с преимущественно квадратичным отрывом цепи.



где $\dot{r}=\text{OCH}_3$, HCO , CH_3 , COOCH_3 ; $R_1=\sim\text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)$; $R_2=\sim\text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{CH}_2)(\text{COOCH}_3)\sim$; $R_3=\sim\dot{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)\sim$; $R_4=\sim\text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_2)\sim$; R_1' , R_1'' и R_1''' — концевые алкильные макрорадикалы, образовавшиеся в результате присоединения мономера к макрорадикалам R_2 , R_3 и R_4 ; P_1 , P_2 , P_3 — стабильные продукты.

Согласно модели, предложенной в работах [4, 7], первичные радиационно-химические процессы, приводящие к образованию свободных радикалов в ПММА, протекают на границе раздела между твердым полимером и дефектными областями, содержащими ММА, что создает благоприятные условия для свободнорадикального инициирования реакции дополимеризации остаточного мономера. Однако по мере увеличения поглощенной дозы возрастает роль других конкурирующих реакций, что ограничивает более глубокое связывание ММА.

При фоторадиационном воздействии, поскольку большая часть молекул мономера находится, вероятнее всего, в виде кластеров в дефектных областях матрицы [5], образующиеся в последних при радиолизе свободные радикалы под действием света с $\lambda \geq 300$ нм будут вести фоторадиационную полимеризацию ММА. Тот факт, что количество остаточного мономера в ПММА независимо от его исходной концентрации удается уменьшить только до 0,3–0,2 вес. %, свидетельствует в пользу того, что мономер локализуется в основном в отдельных областях твердой матрицы. Рассеянные молекулы ММА, очевидно, будут вступать в реакцию по случайному закону с той или иной степенью вероятности. Попытка снизить содержание ММА увеличением длительности облучения УФ-светом приводит к значительному росту концентрации мономера в образце (табл. 3). По-видимому, процессу фотодеполимеризации может способствовать возрастание внутренних напряжений в дефектных областях в ходе дополимеризации ММА.

Эффективность протекания фоторадикальной цепной реакции за определенный промежуток времени можно охарактеризовать средней длиной цепи реакции \bar{n} , которую определяют как отношение

$$\bar{n} = \Delta[M]_t / \Delta[R]_t,$$

где $\Delta[M]_t$ — количество связанного ММА; $\Delta[R]_t$ — количество исчезнувших макрорадикалов за время t . Оценим усредненную длину цепи фоторадикальных реакций, лежащих в основе дополимеризации мономера в ПММА. Для этого сопоставим изменение концентрации ММА по данным табл. 1 с концентрацией макрорадикалов, исчезнувших за это время. Концентрация макрорадикалов в образце, γ -облученном при 300 К дозой 5 кГр, составляет $1,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. После облучения УФ-светом в течение 30 мин при 300 К концентрация снижается до $0,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, т. е. на величину $\Delta[R]_t = 10^{-18} \text{ см}^{-3}$. В этих же условиях концентрация мономера уменьшилась на 2,13 вес. % ($\Delta[M]_t = 1,3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$). Средняя длина цепи \bar{n} фоторадикальных реакций при дозе 5 кГр составляет ~ 130 . Длина цепи фоторадикальной реакции в образцах, γ -облученных до доз 10 и 20 кГр, составляет ~ 50 и 10 соответственно. Из этих данных следует, что средняя длина цепи фоторадикальной дополимеризации ММА больше у образцов с меньшей исходной концентрацией макрорадикалов. Таким образом, эти результаты подтверждают схему цепной фоторадиационной дополимеризации мономера в ПММА.

Итак, полученные на примере ПММА результаты позволяют сделать вывод о высокой эффективности фоторадиационного метода связывания остаточного мономера по сравнению с радиационно-химическим в твердых полимерных материалах, которые используют в виде пленок, волокон, тонких покрытий и т. п. Фоторадиационный способ дополимеризации остаточного мономера может иметь и технологическое значение в тех случаях, когда возникает потребность в полимерах с пониженным содержанием мономера без значительного изменения исходных свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Todd A. // J. Polymer Sci. 1960. V. 42. № 139. P. 223.
2. Boeg J. W., Dophin G. W., Rotblat J. // Radiat. Res. 1958. V. 9. № 5. P. 589.
3. Shostenko A. G., Semenenko E. J., Myshkin V. E., Gorelik B. A. // V Bratislava JUPAC-sponsored Intern. Conf. on Modifed. Polymer. V. 1. Bratislava. 1979. P. 28.
4. Хамидова Л. Г., Жданов Г. С., Милинчук В. К. // Химия высоких энергий. 1987. Т. 21. № 5. С. 404.
5. Maron S. H. // J. Appl. Polymer Sci. 1961. V. 5. № 15. P. 282.
6. Методы анализа акрилатов и метакрилатов: Практическое руководство. М., 1972. С. 101.
7. Хамидова Л. Г., Жданов Г. С., Милинчук В. К. // Химия высоких энергий. 1983. Т. 17. № 2. С. 124.
8. Поправко Т. С. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР. 1985. 20 с.
9. Жданов Г. С., Смолянский А. С., Хамидова Л. Г., Милинчук В. К. // Химия высоких энергий. 1983. Т. 17. № 4. С. 318.
10. Жданов Г. С., Смолянский А. С., Хамидова Л. Г. // Тез. докл. IV Всесоюз. совещ. по фотохимии. Л., 1981. С. 244.
11. Зайцева Н. И., Похолов Т. В., Парицкий Г. Б., Топтыгин Д. Я. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 229. № 4. С. 906.
12. Mel'nikov M. Ya., Lipskerova E. M., Mikhailik O. M., Fock N. V. // Polymer Photochem. 1982. V. 2. № 2. P. 133.
13. Даевыдов Е. Я., Парицкий Г. Б., Топтыгин Д. Я. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 7. С. 1504.

Филиал Научно-исследовательского
физико-химического института
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
17.07.89

L. G. Khamidova, G. S. Zhdanov, V. K. Milinchuk

PHOTORADIATION-INDUCED POSTPOLYMERIZATION OF A MONOMER IN POLYMETHYL METHACRYLATE

Summary

The high efficiency of binding of the residual monomer in PMMA by its photoradiation-induced postpolymerization is shown. The dose of ionizing irradiation absorbed by a polymer is equal to ~5 kGr and below, the residual amount of a monomer is decreased down to 0.25 weight %. This process includes the chain photoradical reactions of the 10-130 chain length for the 20-5 kGr doses range correspondently.