

9. Атлас спектров ЭПР спиновых меток и зондов/Под ред. Бучаченко А. Л. М., 1977. 159 с.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
15.08.89

УДК 541.64:542.952

© 1990 г. Е. М. Чайникова, Ю. И. Пузин, Г. В. Леплянин

**НЕОБЫЧНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ИНИЦИРОВАННОЙ СИСТЕМОЙ
ПЕРОКСИД БЕНЗОИЛА — КАРБАЗОЛ**

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния карбазола на закономерности полимеризации метилметакрилата в массе, инициированной пероксидом бензоила, и на термостабильность полиметилметакрилата. Зависимости начальной скорости, средней степени полимеризации и температуры максимальной скорости разложения ПММА от концентрации карбазола в исходной смеси имеют экстремальный характер.

Поиск новых окислительно-восстановительных систем, инициирующих радикальную полимеризацию виниловых мономеров в неводных средах, является актуальным. Однако в настоящее время их выбор весьма ограничен. Наиболее хорошо изучены системы пероксид — амины [1], в которых амин должен иметь низкий потенциал ионизации [2]. Исходя из этого, следовало ожидать, что карбазол, потенциал ионизации которого 7,57 эВ [3], будет эффективным компонентом инициирующих систем. К тому же карбазол содержит подвижный атом водорода, а это необходимо условие для взаимодействия соединения с пероксидом [2].

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния карбазола на закономерности полимеризации метилметакрилата (ММА) в массе, инициированной пероксидом бензоила.

Карбазол и пероксид бензоила очищали перекристаллизацией из метанола. $T_{\text{пл.}}$ карбазола составляет 245° , пероксида бензоила — 108° . Мономер промывали 10%-ным водным раствором KOH, затем водой до нейтральной реакции, сушили CaCl_2 и многократно перегоняли в вакууме ($T_{\text{пп}}=45^\circ/53 \text{ кПа}$).

Кинетику полимеризации исследовали дилатометрическим методом [4] при $60\pm0,05^\circ$. Ошибка в определении скорости не превышала 5 %. По достижении 5%-ной конверсии мономера, полимер высаждали из бензольного раствора в гексан и сушили до постоянного веса в вакууме. Молекулярную массу определяли по уравнению [5] $[\eta]=0,94 \cdot 10^{-4} M^{0.76}$ исходя из вискозиметрических данных (бензол, $25\pm0,05^\circ$).

Источник света — ртутная лампа ПРК-2, работающая в стабилизированном режиме; ее свет фильтровали стенкой термостата и реакционного сосуда из молибденового стекла. Термостабильность ПММА определяли на дериватографе Q-1500D фирмы МОМ (Венгрия) на воздухе (навеска 50 мг, скорость нагревания 5 K/мин).

При исследовании полимеризации MMA, инициированной пероксидом бензоила, в присутствии карбазола оказалось, что зависимость начальной скорости w_0 и средней степени полимеризации \bar{P}_n от концентрации карбазола в исходной смеси имеют экстремальный характер (рис. 1, а, б), причем экстремальные значения w_0 и \bar{P}_n приходятся, как правило, на кратные соотношения [карбазол]₀ : [пероксид бензоила]₀.

Экстремумы наблюдаются и на зависимости температуры максимальной скорости разложения ($T_{\text{разл}}$) синтезированного ПММА (рис. 1, в), что указывает на изменение характера концевых групп макромолекул с изменением соотношения [карбазол]₀ : [пероксид бензоила]₀ [6]. Это связано, по всей видимости, с обрывом цепей на компонентах инициирую-

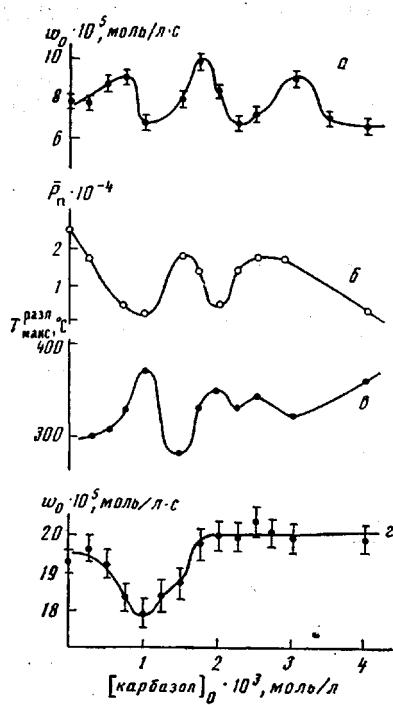


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость начальной скорости полимеризации ММА (а, в), средней степени полимеризации ПММА (б) и температуры максимальной скорости разложения ПММА (в) от концентрации карбазола в исходной смеси; α — облучение УФ-светом. Здесь и на рис. 2: инициатор — пероксид бензоила (10^{-3} моль/л), 60°

Рис. 2. Зависимость начальной скорости полимеризации ММА (1) и средней степени полимеризации ПММА (2) от концентрации N-изо-пропилкарбазола в исходной смеси

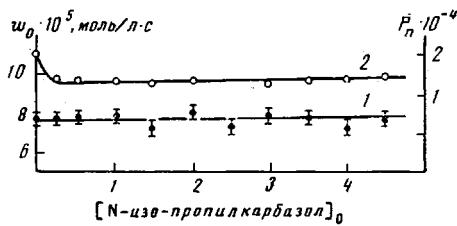
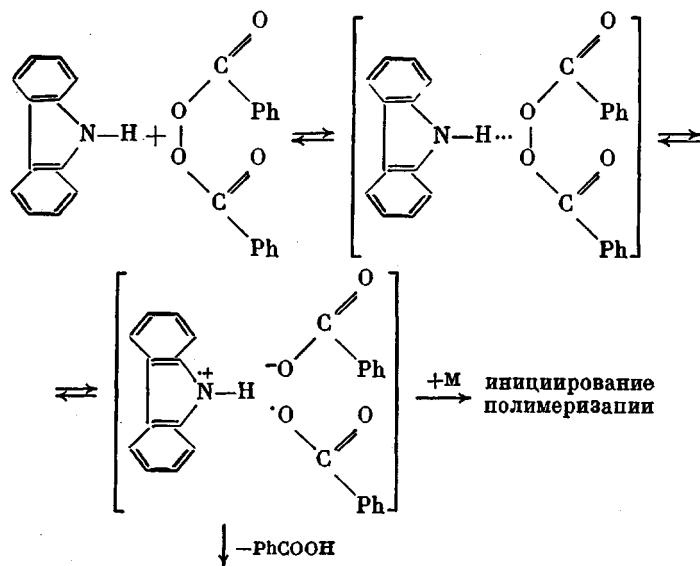
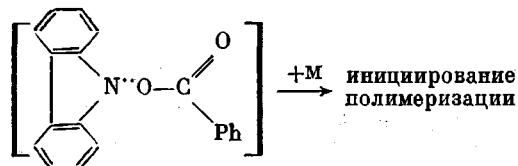


Рис. 2

щей системы и с инициированием полимеризации продуктами их взаимодействия. Наиболее вероятным представляется образование комплексов с переносом заряда переменного состава, распад которых приводит к появлению различных инициирующих центров. Суммарное их действие проявляется в виде экстремальных зависимостей таких брутто-параметров полимеризации, как w_0 и P_n .

Комплексообразование в системах пероксида бензоила — амины достаточно хорошо изучено [1]. Поэтому можно предположить следующую схему взаимодействия пероксида бензоила с карбазолом:





В комплексообразовании непосредственно участвует атом водорода, что следует из экспериментов по исследованию влияния N-изо-пропилкарбазола на закономерности полимеризации ММА. Как показали эти эксперименты, N-изо-пропилкарбазол не влияет ни на w_0 , ни на \bar{P}_n ПММА при инициировании пероксидом бензоила (рис. 2).

При облучении системы пероксид бензоила — карбазол светом зависимость $w_0 = f$ ([карбазол]₀) имеет вид кривой с одним экстремумом, приходящимся на соотношение [карбазол]₀ : [пероксид бензоила]₀ = 1 : 1 (рис. 1, г). Это свидетельствует о том, что в возбужденном состоянии карбазол образует с пероксидом бензоила комплекс только одного состава.

Таким образом, карбазол не ингибирует полимеризацию, как этого следовало бы ожидать, и дает возможность проведения процесса до глубоких конверсий. Влияние карбазола на закономерности полимеризации ММА, инициированной пероксидом бензоила, отличается от известного влияния аминов. Это отличие выражается в экстремальных зависимостях w_0 , \bar{P}_n и $T_{\text{разл}}^{\text{макс}}$ от концентрации добавки. Появление экстремумов обусловлено формированием ряда комплексов карбазола с пероксидом бензоила, что, вероятно, связано с особенностями строения молекулы карбазола. Эксперименты, проведенные с N-изо-пропилкарбазолом, свидетельствуют об участии подвижного Н-атома в комплексообразовании.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ефремова Е. П. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1982. 27 с.
2. Ефремова Е. П., Чихачева И. П., Ставрова С. Д., Мотов С. А., Праведников А. Н. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 258. № 2. С. 354.
3. Пожарский А. Ф. Теоретические основы химии гетероциклов. М., 1985.
4. Гладышев Г. П., Гибов К. М. Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования. Алма-Ата, 1968.
5. Рафиков С. Р., Павлова С. А., Теердохлебова И. И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М., 1962.
6. Грасси Н. Химия процессов деструкции полимеров. М., 1959.

Институт химии Башкирского научного центра УрО АН СССР

Поступила в редакцию
17.08.89