

УДК 541(515+64):542.952

ФРОНТАЛЬНАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИМЕРНОГО ИНГИБИТОРА

© 1993 г. **Б. Р. Смирнов**, **С. С. Минько***, **И. А. Лузинов***,
А. А. Сидоренко*, **Е. В. Стегно****, **В. В. Иванов****

**Отделение Института физической химии им. Л.В. Писаржевского Академии наук Украины
290047 Львов, ул. Научная, 3-а*

***Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4*

Поступила в редакцию 07.08.92 г.

В ходе изучения радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии полимерного ингибитора обнаружено явление роста слоя полимера на поверхности полимерного блока, помещенного в реакционную среду. При этом полимеризация в растворе не протекает, пока не исчерпается ингибитор.

Полимерные ингибиторы получали присоединением 2,2',6,6'-тетраметил-4-аминопиперидин-1-оксила к линейным или гребнеобразным сополимерам, содержащим ангидридные или карбоксильные группы. Инициатором служил 2,2'-азобис-изобутиронитрил (АИБН).

В ампулу с раствором АИБН и полимерного ингибитора в ММА помещали таблетку ПММА (5×5 мм) и терmostатировали при 50°C . За 12 ч на поверхности таблетки вырастал слой полимера толщиной 10 мм. Выросший слой представляет собой ПММА, набухший в мономере. Полученный слой нерастворим в ММА.

Аналогичный опыт проводили с таблеткой из структурно-окрашенного ПММА – сополимера ММА и мономер-красителя – 1-метакрилоиламино-2-хлор-4(*n*-толил)аминоантрахинона, содержание которого в сополимере составляло 0.1%. На таблетке вырастал неокрашенный слой ПММА толщиной 10 мм, на поверхности которого был “поршень” – тонкий окрашенный слой толщиной 1 мм.

Описанное явление изучали калориметрическим методом. По данным калориметрических исследований, приведенная скорость полимеризации $w/[M]$ в начале процесса составляет $6.0 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$.

В том случае, когда таблетка была изготовлена из сшитого полимера–сополимера ММА и бис-(метакрилоксиэтиленкарбонат)диэтиленгликоля, полимеризация в данных условиях приводит не к росту слоя на поверхности таблетки, а к ее полному разрушению на отдельные “осколки”.

Наблюдаемые эффекты мы объясняем следующим образом. В поверхностный слой полимера проникает мономер и инициатор. В то же время полимерный ингибитор несовместим с полимером “затравочного” слоя, поэтому полимерный ингибитор не проникает в этот слой, благодаря чему в слое протекает полимеризация. Ей сопутствует ряд процессов: диффузия мономера и инициатора, набухание полимера, расходование мономера и инициатора в результате полимеризации. Это приводит к формированию концентрационных профилей полимера, мономера и инициатора в слое. Скорость полимеризации в полимерном геле имеет экстремальную зависимость от концентрации полимера. Следовательно, наложение экстремальной зависимости и концентрационных профилей компонентов должно сформировать область с высокой скоростью полимеризации, которая перемещается навстречу диффузионному потоку реагентов. Таким образом, полимеризация распространяется фронтом.

Если затравочный слой представляет собой трехмерносшитый полимер, набухший в ММА, то полимеризация в нем приводит к возникновению больших внутренних напряжений и разрушению таблетки.

Для объяснения образования “поршня” необходимо провести дальнейшие исследования. Можно предположить, что образование “поршня” обусловлено экстремальной зависимостью скорости полимеризации в таблетке.

Frontal Radical Polymerization in the Presence of a Polymeric Inhibitor

B. R. Smirnov*, S. S. Min'ko*, I. A. Lusinov*, A. A. Sidorenko*,
E. V. Stegno, and V. V. Ivanov****

*Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry, L'vov Department, Ukrainian Academy of Sciences,
Ul. Nauchnaya 3a, L'vov, 290047 Ukraine

**Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Ul. Kosygina 4,
Moscow, 117977 Russia

Abstract – Formation of a layer of polymer at the surface of a bulk polymeric sample, immersed in a monomer, was observed during radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of a polymeric inhibitor. Polymerization did not occur in solution until the inhibitor was completely depleted.