

щей полимерной матрице может также служить удобным методом химического наполнения полимеров с целью создания перспективных наполненных материалов.

Следует отметить, что по данным РФА, оксиды металлов в полимерной матрице полиимидов, не содержащих карборановых фрагментов и полученных на основе N,N'-(4,4-дифенилметан)-бис-малеимида и бис-(4-аминофенил) метана, при термообработке в идентичных условиях не восстанавливаются вовсе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров / Под ред. Коршака В. В. М., 1988. С. 56.
2. Бюллар К. У. Тепло- и термостойкие полимеры. М., 1984. С. 191.
3. Коршак В. В., Бекасова Н. И., Комарова Л. Г., Вагин В. В., Соломатина А. И. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 54
4. Коршак В. В., Бекасова Н. И., Комарова Л. Г. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 8. С. 1866.
5. Миркин Л. И. // Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., 1961. С. 500.
6. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Юферов Е. А., Ерж Б. В., Комарова Л. И., Бахмутов В. Н., Цыряпкин В. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 9. С. 1936.

Институт элементоорганических  
соединений им. А. Н. Несмеянова  
Российской академии наук,  
Москва

Поступила в редакцию  
23.01.92

УДК 541 (64+14):542.952

© 1992 г. Н. А. МУХИТДИНОВА, В. О. КУДЫШКИН, М. А. АСКАРОВ

#### НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФОТОХИМИЧЕСКОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АМИНОАЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ И АЛЛИЛГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИРА

Изучены некоторые кинетические характеристики фотохимической сополимеризации диметиламиноэтилметакрилата и диэтиламиноэтилметакрилата с аллилглицидиловым эфиром в молярном соотношении 50 : 50 в среде диоксана. Определены значения порядка по инициатору, свидетельствующие о протекании обрыва цепей по бимолекулярному механизму. Выявлено, что присутствие аллилглицидилового эфира снижает суммарную энергию активации по сравнению с гомополимеризацией аминоалкилметакрилатов. Проведена ингибиционная сополимеризация в присутствии стабильного иминоксильного радикала и по величине периода индукции рассчитаны значения скорости инициирования при разных температурах. На основании значений скоростей инициирования и полимеризации определены  $k_p/k_o^{0.5}$ .

Ранее нами была изучена радикальная и анионная полимеризация аминоалкилакрилатов [1]. Радиационная и фотохимическая полимеризация указанных соединений рассмотрена в работе [2]; изучено также влияние на кинетику фотохимической полимеризации полярных растворителей и их смесей с водой [3]. Однако в литературе отсутствуют сведения о сополимеризации аминоалкилметакрилатов с аллильными мономерами и о влиянии последних на кинетические характеристики процесса.

В настоящей работе исследованы некоторые особенности сополимери-

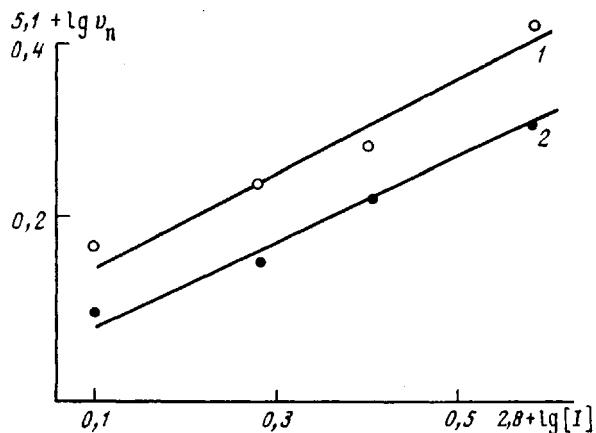


Рис. 1

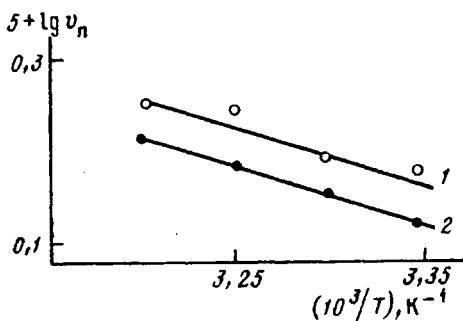


Рис. 2

Рис. 1. Логарифмическая зависимость скорости сополимеризации от концентрации инициатора:  
1 - ДМАЭМА - АГЭ, 2 - ДЭАЭМА - АГЭ

Рис. 2. Зависимость логарифма скорости сополимеризации от обратной температуры: 1 - ДМАЭМА - АГЭ, 2 - ДЭАЭМА - АГЭ

зации диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМА) и диэтиламиноэтилметакрилата (ДЭАЭМА) с аллилглицидиловым эфиром (АГЭ) в молярном соотношении 1 : 1 в среде диоксана. ДМАЭМА перегоняли при  $T_{\text{кип}} = 65,5^\circ/1,067 \text{ кПа}$ ,  $n_d^{25} = 1,4395$ ; ДЭАЭМА – при  $T_{\text{кип}} = 99^\circ/1,6 \text{ кПа}$ ,  $n_d^{25} = 1,4445$ ; АГЭ – при  $T_{\text{кип}} = 28^\circ/1,067 \text{ кПа}$ ,  $n_d^{25} = 1,4345$ .

Фотохимическую сополимеризацию проводили в присутствии ДАК, перекристаллизованного дважды из смеси этанола и хлороформа. Растворители очищали стандартными способами [4]. Кинетику сополимеризации исследовали в дилатометрах в виде кварцевых кювет емкостью 5 мл, соединенных с капилляром. Реакционную смесь предварительно обезгазивали замораживанием и размораживанием в вакууме 0,13 Па. Облучение проводили УФ-излучением через монохроматический светофильтр. Терmostатирование осуществляли с точностью  $\pm 0,1^\circ$ . За смещением уровня жидкости в капилляре следили через горизонтальный микроскоп.

Изучено влияние концентрации ДАК на скорость сополимеризации при постоянной интенсивности облучения (рис. 1). Значения порядка по инициатору составляют 0,52 для системы ДМАЭМА – АГЭ и 0,46 для системы ДЭАЭМА – АГЭ. Подобные результаты наблюдаются для большинства винильных мономеров, в том числе для гомополимеризации аминоалкилметакрилатов [2, 3] и свидетельствуют о протекании обрыва цепей по бимолекулярному механизму. Известно, что при полимеризации ряда аллильных соединений возможно образование радикалов, стабилизованных сопряжением и не способных продолжать цепь. В результате имеет место деградационная передача цепи (ДПЦ) [5]. Однако

наряду с ДПЦ существует также эффективная передача цепи (ЭПЦ), когда аллильный радикал способен продолжать цепную реакцию [6]. Полученные данные свидетельствуют об отсутствии в таком случае существенного вклада ДПЦ на мономер. Последнее отличает этот процесс от полимеризации аллиловых мономеров, для которых порядок по инициатору близок к первому, именно вследствие гибели кинетических цепей по механизму ДПЦ [7].

На основании температурной зависимости скорости сополимеризации (рис. 2) рассчитана суммарная энергия активации процесса, равная 10,1 кДж/моль для системы ДМАЭМА – АГЭ и 9,6 кДж/моль для ДЭАЭМА – АГЭ. Полученные значения в 4–6 раз ниже, чем для гомополимеризации аминоалкилметакрилатов [2, 3]. Низкие значения энергии активации можно объяснить сильным взаимным влиянием гетероатомов изучаемых мономеров.

Для определения скорости инициирования фотосополимеризацию проводили в присутствии ингибитора (стабильного иминоксильного радикала) 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида. Расчет производили на основании периода индукции при различных концентрациях ингибитора. Результаты расчетов скорости инициирования при разных температурах приведены в таблице. Увеличение скорости инициирования с ростом температу-

**Некоторые кинетические параметры сополимеризации ДМАЭМА, ДЭАЭМА и АГЭ в диоксане  
(ДАК  $4 \cdot 10^{-3}$  моль/л)**

Система мономеров	T°	$v_i \cdot 10^2$ , моль/л·с	$v_p \cdot 10^2$ , моль/л·с	$k_p/k_0^{0,5} \cdot 10^2$
ДМАЭМА – АГЭ	25	1,47±0,01	1,49	5,30±0,02
	30	1,60±0,05	1,53	5,20±0,08
	35	1,75±0,07	1,73	5,60±0,10
	40	2,00±0,15	1,79	5,40±0,20
ДЭАЭМА – АГЭ	25	1,36±0,03	1,33	5,40±0,05
	30	1,53±0,05	1,40	5,40±0,08
	35	1,68±0,04	1,52	5,50±0,06
	40	1,89±0,03	1,64	5,60±0,05

ры можно объяснить фотохимическим разложением ДАК и участием его в акте инициирования.  $k_p/k_0^{0,5}$  рассчитывали на основании значений  $v_i$  и  $v_p$  по основному уравнению стационарной скорости полимеризации [8].

Таким образом, при фотохимической сополимеризации АГЭ с аминоалкилметакрилатами в условиях квазистационарного состояния аллильный мономер не является ингибитором процесса и способен продолжать реакцию роста цепи. Величина суммарной энергии активации уменьшается по сравнению с гомополимеризацией аминоалкилметакрилатов. Значения  $k_p/k_0^{0,5}$  в полярных растворителях ниже, чем для гомополимеризации ДМАЭМА и хлоргидрата ДЭАЭМА [9] в 3–4 раза и близки к значениям [2] для полимеризации ДМАЭМА в массе. Тот факт, что значения  $k_p/k_0^{0,5}$  практически не зависят от температуры, чего не наблюдается в работах [2, 3], свидетельствует о малой величине  $E_p - \frac{1}{2}E_a$  вследствие присутствия в реакционной системе малоактивного аллильного мономера.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аскаров М. А., Мухитдинова Н. А., Пазаров А. Полимеризация аминоалкилакрилатов. Ташкент, 1977.
2. Мусаев У. Н., Каримов А. С., Тиллаев Р. С., Усманов Х. У. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 9. С. 1931.
3. Григорян В. В., Егоян Р. В. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 8. С. 566.
4. Вайсбергер А., Прокопаузэр Э., Риддик Дж.. Турс Э. Органические растворители. М., 1958.
5. Bartlett P., Tate F. A. // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. № 1. P. 91.
6. Gaylord N. G., Katz M., Mark H. F. // J. Polym. Sci. B. 1964. V. 2. № 1. P. 151.
7. Кабанов В. А., Топчиев Д. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 675.
8. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М., 1966. С. 185.
9. Сущенко Г. С., Аблякимов Э. Н., Маркман А. Л. // Высокомолек. соед. Б. 1972. Т. 14. № 12. С. 898.

Институт химии и физики полимеров  
Академии наук Узбекистана,  
Ташкент

Поступила в редакцию  
23.01.92