

УДК 541(64+14):547.39

АНОМАЛЬНЫЕ ПОРЯДКИ РЕАКЦИИ ПО МОНОМЕРУ ПРИ ФОТОХИМИЧЕСКОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АМИНОАЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ

© 1993 г. Н. А. Мухитдинова, В. О. Кудышкин, М. А. Аскаров

Институт химии и физики полимеров Академии наук Узбекистана,
700061 Ташкент, Ленинский район, ул. Гоголя, 74

Поступила в редакцию 10.06.92 г.

Обнаружены аномально высокие порядки реакции по мономеру ($n \sim 2.5$) при радикальной сополимеризации диметил- и диэтиламиноэтилметакрилата с аллилглицидиловым эфиром. Полученные данные свидетельствуют об отсутствии реакции передачи цепи на аллильный мономер в процессе сополимеризации.

При изучении радикальной сополимеризации диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМА) и диэтиламиноэтилметакрилата (ДЭАЭМА) с аллилглицидиловым эфиrom (АГЭ) при совместном действии УФ-облучения (365 нм) и ДАК нами обнаружены аномальные зависимости скорости полимеризации от концентрации мономеров. Некоторые кинетические параметры сополимеризации этих мономеров были исследованы нами ранее [1].

Сополимеризацию проводили дилатометрически в кварцевых кюветах в растворе диоксана при молярном соотношении мономеров 1 : 1 при 298 К. Порядки реакции по мономеру составляют 2.45 для системы ДМАЭМА : АГЭ и 2.48 для ДЭАЭМА : АГЭ. Значения порядка по мономеру больше 1 прежде всего подтверждают отсутствие существенного вклада деградационной передачи цепи на аллильный мономер при низких степенях превращения.

При изучении зависимости скорости процесса от концентрации мономеров в отсутствие ДАК установлено, что скорость фотополимеризации снижается в 4,5 раза, однако порядок по мономеру остается практически неизменным (рис. 1). Это означает, что данная аномалия не может быть вызвана образованием комплексных соединений между инициатором и мономерами. Объяснение может быть найдено в специфических особенностях полимеризации аминоалкилметакрилатов, заключающихся в возможности образования нелинейной структуры полимера. Данное явление, характерное для блочной гомополимеризации, вызвано возможностью отрыва подвижного атома водорода от N-алкильной группы, благодаря чему на растущем радикале образуются дополнительные активные центры, способные

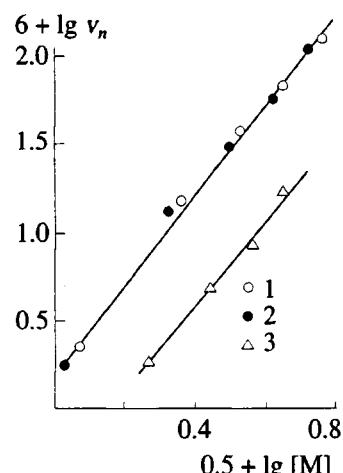


Рис. 1. Логарифмическая зависимость скорости сополимеризации от концентрации мономеров.

1 – DMAEMA : АГЭ. $[ДАК] = 4 \times 10^{-3}$ моль/л;
2 – ДЭАЭМА : АГЭ. $[ДАК] = 4 \times 10^{-3}$ моль/л;
3 – DMAEMA : АГЭ (ДАК отсутствует).

продолжать реакцию роста цепи по схеме, представленной в работе [2]. В нашем случае приданному процессу способствует УФ-облучение, являющееся источником энергии, необходимой для отрыва водородных атомов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мухитдинова Н.А., Кудышкин В.О., Аскаров М.А. Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 9. С. 73.
2. Аскаров М.А., Мухитдинова Н.А., Назаров А. Полимеризация аминоалкилакрилатов. Ташкент: Фан, 1977.

АНОМАЛЬНЫЕ ПОРЯДКИ РЕАКЦИИ

Anomalous Reaction Orders with Respect to the Monomer in the Photochemical Copolymerization of Aminoalkylmethacrylates

N. A. Mukhitdinova, V. O. Kudyshkin, and M. A. Askarov

Institute of Polymer Chemistry and Physics, Uzbek Academy of Sciences, Ul. Gogolya 74, Tashkent, 700061 Uzbekistan

Abstract – Radical copolymerization of dimethyl-*l* and diethyl-aminoethylmethacrylate with allyl glycidyl ester was studied. It was found that the reaction had unusually high orders ($n \sim 2.5$) with respect to the monomer. The data obtained indicate that no chain transfer reaction on allyl monomer occurs in the process of copolymerization.