

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.127+678.744.422

КИНЕТИКА ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА  
В ПРИСУТСТВИИ НЕКОТОРЫХ АМИНОСПИРТОВ

Б. М. СОГОМОНЯН, Ж. А. ПОГОСЯН и В. С. КИШОЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 1 XII 1980

Ранее при изучении кинетики полимеризации стирола [1], винилацетата [2], метилметакрилата [3] в присутствии диэтилэтанолamina (ДЭЭола) и этилдиэтанолamina (ЭДЭола) было показано, что алкиламиноспирты не влияют на суммарную скорость полимеризации и скорость инициирования, если образование радикалов происходит термическим разложением динитрила азонизомасляной кислоты (ДАК). На примере стирола и винилацетата показано также, что  $K_p$  и  $K_0$  в присутствии указанных аминоспиртов не изменяются.

Для обобщения сделанного в цитируемых работах заключения об индифферентности названных аминов в росте и обрыве полимерных цепей в данной работе определены константы скорости элементарных актов роста и обрыва в отсутствие и в присутствии ЭДЭола, ДЭЭола и фенилдиэтанолamina (ФДЭола) при полимеризации метилметакрилата (ММА) в массе.

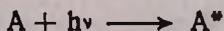
Экспериментальная часть

$K_p$  и  $K_0$  определялись методом прерывистого освещения. Предварительно было показано, что обрыв происходил по квадратичному механизму. Об этом свидетельствовало значение порядка по интенсивности света, равное 0,5. Фотополимеризация проводилась в кварцевом реакторе, освещаемом ртутной лампой типа ДРШ-250. Фильтром служил 0,7% водный раствор  $\text{CuSO}_4$ , пропускающий свет с  $\lambda \geq 280$  нм. Скорость фотоинициирования определялась методом ингибирования, скорость полимеризации—дилатометрически.

Из рисунка следует, что малые концентрации алкиламиноспиртов значительно влияют на скорость инициирования. Очевидно, наряду с инициированием



имеет место и инициирование через амин



Следовательно, присутствие амина должно положительно сказаться на скорости фотоинициирования, что и наблюдается на самом деле. С

другой стороны, амин должен одновременно иметь и отрицательное воздействие на акт иницирования. В противном случае кривая должна была бы непрерывно возрастать. Вероятно, имеет место дезактивация возбужденных частиц мономера через молекулу амина (концентрационная дезактивация).



Из таблицы видно, что названные аминоспирты в стадиях роста и обрыва практически не участвуют.

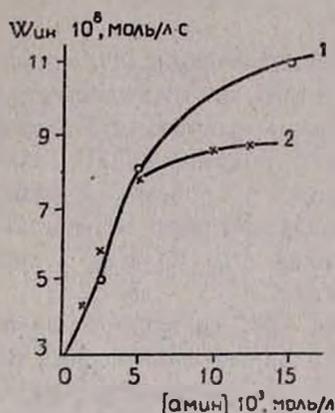


Рис. Зависимость скорости фотоницирования от исходной концентрации амина.  $t = 40^\circ$ .  
1 — ЭДЭоЛА, 2 — ДЭЭоЛА.

Таблица  
Константы роста и обрыва полимерных цепей в присутствии различных аминов и без них.  
[ДЭЭоЛА] =  $2 \cdot 10^{-1}$ , [ЭДЭоЛА] =  $5 \cdot 10^{-3}$ ,  
[ФДЭоЛА] =  $2,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $t = 40^\circ$

| Амин   | $K_p$ , л/моль·с | $K_{об}$ , л/моль·с |
|--------|------------------|---------------------|
| —      | 830              | 2,0                 |
| ДЭЭоЛА | 960              | 1,6                 |
| ЭДЭоЛА | 860              | 2,1                 |
| ФДЭоЛА | 820              | 1,0                 |

Таким образом, усложнения в кинетике, вызванные наличием амина, имеют место только в фотохимической стадии процесса. Учитывая полученные результаты, можно сделать вывод, что алкил- и ариламиноспирты не участвуют в стадиях роста и обрыва полимерных цепей, если полимеризуется стирол, винилацетат, метилметакрилат. Они не участвуют также в иницировании, если инициатором является ДАК.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, С. А. Дадаян, Арм. хим. ж., 32, 354 (1979).
2. Б. М. Согомонян, М. М. Аветисян, Уч. зап. ЕГУ, № 2, 143 (1980).
3. Н. М. Бейлерян, Ж. А. Погосян, Уч. зап. ЕГУ, № 2, 118 (1974).