

УДК 541.64:547.538

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
 α,β,β -ТРИФТОРСТИРОЛА

*Л. К. Ходжемирова, Т. С. Никитина, А. Г. Давтян,
А. Н. Праведников*

В противоположность большому количеству работ, посвященных исследованию радикальной полимеризации стирола, полимеризация фторпроизводных стирола освещена в литературе недостаточно.

Начиная с 50-х гг., опубликован ряд работ Пробера, Ходгдона, Котона с сотр. и других авторов по полимеризации фторстиролов [1–6], но в них полностью отсутствуют данные по кинетике полимеризации этих мономеров.

Данная работа посвящена изучению влияния различных параметров на процесс полимеризации α , β , β -трифторстирола (ТФС) в массе и в эмульсии. Последний способ до сих пор является единственным методом получения высокомолекулярного продукта из ТФС.

Экспериментальная часть

α,β,β -Трифторстирол. Использовали фракцию 65–70°/70 мм; d_4^{20} 1,2305 г/см³; n_{20}^D 1,4760–1,4768. Степень чистоты мономера контролировали хроматографически.

Инициаторы. Дипитрил азоизомасляной кислоты (ДАК), перекись бензоила (ПБ), гидроперекись кумола (ГП) и персульфат калия ($K_2S_2O_8$) очищали по общепринятым методикам [7].

Растворитель — толуол — очищали по [8].

Эмульгаторы (олеат натрия, мерозолят Е-30 и бромистый цетил — пиридиний (ЦПБ)) очищали по [7].

Этиловый спирт и метилэтилкетон (МЭК) ч.д.а. употребляли без дополнительной очистки.

Кинетику полимеризации ТФС изучали дилатометрическим методом. При эмульсионной полимеризации полученные латексы коагулировали этиловым спиртом, дважды переосаждали из растворов в МЭК и сушили в вакууме до постоянного веса при комнатной температуре.

Характеристическую вязкость высокомолекулярных продуктов определяли в растворе МЭК при 25°, молекулярный вес низкомолекулярных продуктов — эбулиоскопическим методом на приборе «Hitachi — Perkin — Elmer-115». Мольную контракцию при димеризации и олигомеризации ТФС определяли пикнометрическим методом.

Идентификацию продуктов полимеризации ТФС в массе проводили с помощью ИК-спектров и спектров ЯМР.

Результаты и их обсуждение

Превращения ТФС в массе. Одной из характерных особенностей превращений ТФС в массе в отсутствие инициаторов радикальных процессов при 50–80° является образование только димерных продуктов. Высокомолекулярный полимер в изученных условиях нами обнаружен не был в отличие от термической полимеризации стирола [9]. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Как следует из полученных данных, скорость димеризации ТФС $v_{дим}$ в массе увеличивается с ростом температуры. Молекулярный вес, опреде-

ленный эбулиоскопически, подтверждает образование только димерных продуктов. Идентификация продуктов при помощи ИК-спектров показала, что образующийся димер является циклическим продуктом. Наличие циклической перфторбутановой группировки было установлено по присутствию в спектре полосы поглощения при 860 см^{-1} , соответствующей колебаниям этого кольца.

Таблица 1
Димеризация ТФС в массе при различных температурах

T, °C	Время, часы	Выход димера, %	$v_{\text{дим}}^2, \%/\text{час}$	Мол. вес
50	17,5	13,6	0,76	297
60	17,5	25,2	1,43	820
70	17,0	43,2	2,54	317
80	10,5	42,7	4,07	319

По данным спектров ЯМР и хроматографического анализа, димер ТФС образуется в двух изомерных формах — *цис*- и *транс*-1,3-дифенилперфторциклогубтана. Аналогичный факт методом ЯМР был установлен в работе [10].

Полимеризация ТФС в толуоле в отсутствие инициаторов в интервале 50–70° также приводит к образованию только димерных продуктов.

По данным ИК-спектров, они представляют собой, как и в случае димеризации ТФС в массе, смесь *цис*- и *транс*-изомеров дифенилперфторциклогубтана. Скорость процесса в данном случае пропорциональна квадрату концентрации мономера рис. 1. Так как скорость димеризации описы-

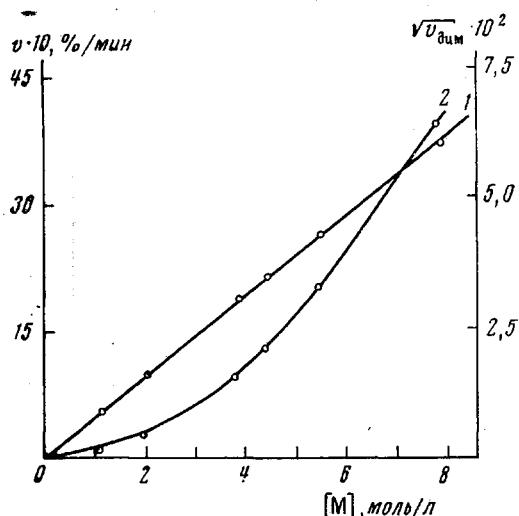


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость величины $\sqrt{v_{\text{дим}}}$ (1) и $v_{\text{дим}}$ (2) от концентрации ТФС, растворитель — толуол, 70°

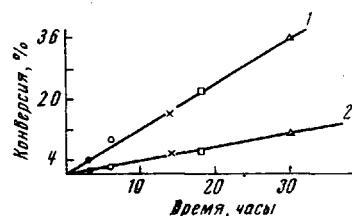


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость олигомера (1) и выхода димера (2) от глубины превращения ТФС в массе

вается выражением $v_{\text{дим}} = k_{\text{дим}}[M]^2$ ($k_{\text{дим}}$ — константа скорости димеризации, $[M]$ — концентрация мономера), из графика зависимости $\sqrt{v_{\text{дим}}}$ от $[M]$ (рис. 1) легко определить $k_{\text{дим}}$: при 70° она равна $0,73 \cdot 10^{-4} \text{ л}/\text{моль}\cdot\text{мин}$.

Введение в чистый ТФС вещественных инициаторов радикальной полимеризации (ПБ, ДАК, ГП) приводит к образованию, наряду с димером, некоторого количества олигомерных продуктов со средним молекулярным весом 1500–2000 (данные эбулиоскопии). Общая скорость процесса при этом возрастает по сравнению со скоростью димеризации в массе без инициатора. В табл. 2 приведены результаты полимеризации ТФС в массе в присутствии ДАК при 50°. Согласно полученным данным, с ростом концентрации инициатора в системе увеличивается относительный выход олигомера и, соответственно, понижается доля димера.

Можно полагать, что в данной системе, как и в случае термической полимеризации стирола [11], процессы димеризации и олигомеризации ТФС протекают параллельно и независимо друг от друга с той лишь разницей, что в случае ТФС скорости этих процессов соизмеримы. На основании этого допущения и полученного весового соотношения олигомер : димер были рассчитаны скорости димеризации и олигомеризации для каждого опыта (табл. 2). Скорость димеризации не зависит от типа и концентрации инициатора в системе и равна скорости димеризации ТФС в массе в отсутствие инициатора (ср. данные табл. 1 и 2). Скорость олигомеризации пропорциональна корню квадратному из концентрации введенного инициатора, что характерно для инициируемых радикальных процессов.

Таблица 2

Превращение ТФС в массе в присутствии различных радикальных инициаторов

T, °C	Инициатор	[Инициатор] · 10 ² , моль/л	Скорость образования, %/час		Олигомер : димер	Мол. вес олигомера
			олигомера	димера		
50	ДАК	0,061	0,168	0,750	0,224 : 1	2300
60			0,360	1,420	0,254 : 1	2050
70			0,685	2,440	0,292 : 1	1515
50			0,309	0,770	0,407 : 1	1887
60			0,523	1,360	0,433 : 1	1240
70		0,121	1,290	2,560	0,487 : 1	890
50			0,155	0,690	0,222 : 1	—
70			1,00	2,630	0,381 : 1	—
50	ПБ	0,040	0,182	0,685	0,266 : 1	—
70		0,080	0,440	2,360	0,611 : 1	—
50		0,260	0,216	0,780	0,277 : 1	—
70			0,753	1,680	0,291 : 1	—

Определенные величины контракций для процессов димеризации и олигомеризации ТФС оказались равными 10,5 и 12,5% соответственно. На основании этих величин, исходя из общей скорости процесса, были рассчитаны выводы олигомера и димера. Расчетные данные хорошо согласуются с экспериментом.

На рис. 2 приведены зависимости выхода олигомера и димера от времени при 60° и постоянной концентрации инициатора для различных опытов. На основании величин скоростей димеризации ТФС была рассчитана энергия активации этого процесса, которая оказалась равной 14,0 ккал/моль. Каждая энергия активации олигомеризации при инициировании процесса ДАК равна 19 ккал/моль, в случае инициирования ПБ — 21 ккал/моль.

Тип инициатора практически не влияет на скорость олигомеризации (при одинаковых концентрациях инициатора). Повышение температуры приводит к увеличению соотношения олигомер : димер; одновременно с этим понижается молекулярный вес олигомера.

Эмульсионная полимеризация ТФС. Перед исследованием топохимических и кинетических особенностей полимеризации ТФС в эмульсии был проведен ряд предварительных опытов: изучена полимеризация ТФС в массе, в массе с добавками воды и эмульгатора (мерзолят Е-30) в присутствии инициатора ПБ. Полученные результаты приведены в табл. 3, куда для сравнения включены данные по полимеризации ТФС в эмульсии.

Как видно из таблицы, скорость полимеризации ТФС в эмульсии примерно в 30 раз больше скорости, наблюдающейся в тех же условиях в массе, а молекулярные веса полимеров отличаются примерно на три порядка.

Скорости полимеризации и молекулярные веса полимеров, полученных в массе в присутствии мерзолята и воды (без эмульгатора), равны соот-

ветствующим величинам, полученным при проведении процесса в массе. Это свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия между эмульгатором и мономером в изучаемых условиях.

Для выяснения условий получения высокомолекулярных полимеров была изучена полимеризация ТФС в присутствии эмульгаторов и инициаторов различной природы (табл. 4).

Высокомолекулярные полимеры с $[\eta] = 0,6 - 1,0$ и выше образуются в присутствии анионоактивных и катионоактивных эмульгаторов при инициировании полимеризации ТФС, ПБ и $K_2S_2O_8$. Скорость полимеризации ТФС

Таблица 3

**Полимеризация ТФС в массе с различными добавками
(ПБ = 0,5% от веса ТФС, 50°)**

Условия полимеризации	Конверсия, %	$v \cdot 10^{-3}$, %/мин	\bar{M}_n (эбулифоскопия)
В массе	12,0	2,1	1236
В массе + 3,0 вес. % мерзолята Е-30	10,9	2,1	1200
ТФС + вода (соотношение фаз 1 : 7)	12,0	2,2	930
ТФС в эмульсии (соотношение фаз 1 : 7, 3,0 вес. % мерзолята Е-30)	24,0	63,0	$9 \cdot 10^5$ *

* Молекулярный вес определен методом светорассеяния.

Таблица 4

**Полимеризация ТФС в присутствии различных эмульгаторов и инициаторов
(Концентрация эмульгатора — 3,0% от веса водной фазы, 60°)**

Эмульгатор	Соотношение фаз	pH	Инициатор	Содержание, вес. %	Скорость, %/час	$[\eta]$, дЛ/г
Е-30	1 : 3,5	6	ДАК	1,0	1,3	0,23
	1 : 3	2	»	1,0	1,0	0,07
	1 : 3	6	ПБ	0,5	3,0	0,96
	1 : 3	6	$K_2S_2O_8$	0,6	11,0	0,76
	1 : 5	6	»	0,6	31,2	0,72
Олеат натрия	1 : 3	6	ДАК	1,0	1,34	0,21
ЦПБ	1 : 3	6	»	1,0	3,1	0,38
	1 : 3	6	ПБ	0,5	1,6	0,64
	1 : 3	2	»	0,5	1,0	0,28
	1 : 3	6	$K_2S_2O_8$	0,6	6,7	0,62

в присутствии ЦПБ постоянна во времени до значительных конверсий мономера и в зависимости от природы инициатора уменьшается в следующем порядке: смесь ДАК + $K_2S_2O_8$ > $K_2S_2O_8$ > ПБ > ДАК.

Наиболее подробно изучена полимеризация ТФС в присутствии анионоактивного эмульгатора Е-30. Оценено влияние концентрации эмульгатора на скорость полимеризации, средний молекулярный вес полимеров и размер латексных частиц для двух инициаторов ПБ и $K_2S_2O_8$ (рис. 3). Скорость полимеризации ТФС в присутствии $K_2S_2O_8$ линейно возрастает с увеличением концентрации эмульгатора, средняя степень полимеризации практически не изменяется во всем диапазоне исследованных концентраций эмульгатора, средний размер латексных частиц падает с увеличением концентрации эмульгатора.

Скорость полимеризации ТФС, инициируемой маслорасторимым инициатором ПБ, зависит от концентрации Е-30 в степени 0,5, средняя степень полимеризации практически не изменяется во всем исследованном диапазоне концентраций эмульгатора, а средний размер латексных частиц также падает с увеличением концентрации эмульгатора.

При полимеризации ТФС в эмульсиях, стабилизованных анионоактивным эмульгатором Е-30, в значительном интервале концентраций масло-

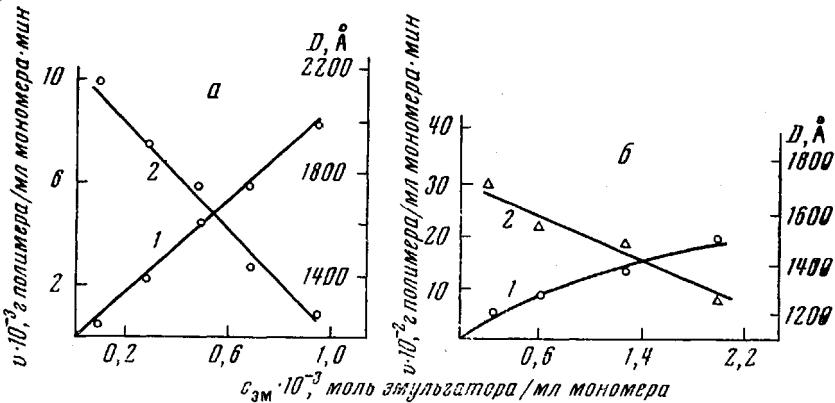


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации (1) и среднего диаметра латексных частиц (2) от концентрации эмульгатора Е-30 при соотношении фаз 1:3 (а) и 1:7 (б). Инициатор — 0,6% $K_2S_2O_8$ (а) и 0,5% ПБ (б), 60°

водорасторимых инициаторов (до 0,8% от веса мономера) скорость полимеризации пропорциональна концентрации в степени 0,5, а средняя степень полимеризации уменьшается с ростом концентрации инициатора (рис. 4).

Таким образом, наблюдаемые зависимости аналогичны обычным закономерностям, имеющим место при полимеризации стирола в присутствии ионогенных эмульгаторов [12].

Изучение влияния соотношения фаз и глубины полимеризации на средний диаметр латексных частиц D (данные приведены в табл. 5) показало, что при увеличении соотношения фаз средний размер латексных частиц уменьшается. При одном и том же соотношении фаз (1:3) при концентрации эмульгатора 5% при инициировании ПБ и $K_2S_2O_8$ средний размер латексных частиц растет с увеличением глубины полимеризации. Эти ре-

Таблица 5

Влияние соотношения фаз и глубины полимеризации на диаметр латексных частиц
(Концентрация Е-30 — 5%, 60°)

Инициатор	Соотношение фаз	Глубина полимеризации, %	$[\eta]$, dl/g	$D, \text{Å}$	Инициатор	Соотношение фаз	Глубина полимеризации, %	$[\eta]$, dl/g	$D, \text{Å}$
$K_2S_2O_8$	1 : 2	23,8	0,45	2000	ПБ	1 : 10	35,0	0,92	1200
	1 : 3	25,4	0,76	1800		1 : 10	65,0	0,65	1280
	1 : 5	30,0	0,87	1380		1 : 3	10,0	0,87	900
	1 : 3	7,0	1,47	1150		1 : 3	26,0	0,83	1800
	1 : 3	11,0	0,67	1250		1 : 3	60,0	0,87	2020
	1 : 3	13,5	0,71	1400		1 : 7	8,7	0,85	1790
	1 : 3	25,4	0,76	1800		1 : 7	15,0	0,94	1610
	1 : 3	40,0	0,62	1900		1 : 7	29,6	0,97	1760
	1 : 3	70,0	0,55	2480		1 : 7	59,7	0,64	1580
	1 : 10	18,6	0,89	1150					

зультаты свидетельствуют о том, что полимеризация ТФС протекает с близкими топохимическими особенностями, которые характерны для полимеризации стирола.

При соотношении фаз 1:7 для полимеризации, инициируемой ПБ и 1:10 (инициируемой $K_2S_2O_8$), средний размер латексных частиц сохраняется постоянным с увеличением степени конверсии.

Можно полагать, что при высоких концентрациях эмульгатора весь мономер солюбилизирован в мицеллах и уже с малых степеней конверсии

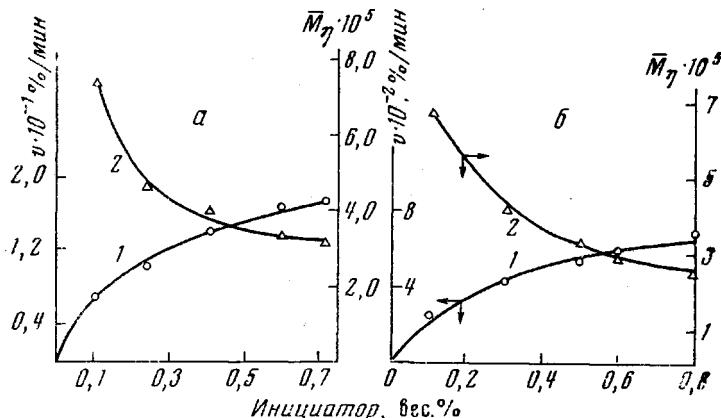


Рис. 4. Зависимость v (1) и \bar{M}_n (2) от концентрации инициатора $K_2S_2O_8$ (а) и ПБ (б). Эмульгатор — 3 вес.% Е-30; соотношение фаз 1:3 (а) и 1:5 (б), 60°

полимеризация ТФС протекает в дискретных латексных частицах, поверхность которых насыщена молекулами эмульгатора. Капли мономера отсутствуют, и полимеризация осуществляется только за счет мономера, содержащегося в полимерно-мономерных частицах. Поскольку в таких системах реализуется максимальная адсорбционная поверхность, скорость полимеризации высока и намного превышает скорость димеризации мономера. В полученных продуктах выделить димер не удалось.

Выводы

1. Основным продуктом димеризации α,β,β -трифторстирола (ТФС) в массе и в растворе в отсутствие вещественных инициаторов в интервале 50–80° являются *цис*- и *транс*-изомеры дифенилперфторциклогубутана. В присутствии радикальных инициаторов имеет место параллельное протекание реакций димеризации и олигомеризации этого мономера в массе независимо друг от друга.

2. Высокомолекулярные полимеры ТФС образуются при полимеризации, инициируемой перекисью бензоила или персульфатом калия в присутствии ионогенных эмульгаторов.

3. Полимеризация ТФС в присутствии мерзолята Е-30 протекает с кинетическими закономерностями, типичными для полимеризации винильных мономеров в присутствии ионогенных эмульгаторов.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
4 VIII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Proberg, J. Amer. Chem. Soc., 75, 968, 1953.
2. М. М. Котон, А. Ф. Докукина, Е. И. Егорова. Докл. АН СССР, 155, 139, 1964.
3. А. Р. Гантмахер, Ю. Л. Спирина, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 1, 1526, 1959.

4. D. Livingstoun, P. Kamath, R. Corley, J. Polymer Sci., **20**, 485, 1956.
 5. R. B. Hodgdon, Jr. D. J. Macdonald, J. Polymer Sci., **6**, A-1, 711, 1968.
 6. A. Ф. Докукина, Е. И. Егорова, Г. В. Казенникова, М. М. Котон, К. А. Кочешков, З. А. Смирнова, Т. В. Талалаева, Высокомолек. соед., **4**, 885, 1962.
 7. Г. Д. Бережной, Диссертация, 1962.
 8. В. А. Ходжемиров, Э. В. Кристальный, Е. В. Заболотская, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **A9**, 538, 1967.
 9. K. Kirchneg, Makromolek. Chem., **128**, 150, 1969.
 10. M. Н. Вотинов, В. А. Кособуцкий, А. Ф. Докукина, Высокомолек. соед., **A10**, 1137, 1968.
 11. F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., **90**, 1289, 1969.
 12. П. М. Хомиковский, Успехи химии, **28**, 547, 1959.
-

SOME PECULIARITIES OF POLYMERIZATION OF α , β , β -TRIFLUOROSTYRENE

*L. K. Khodzhemirova, T. S. Nikitina, A. G. Davtyan,
A. N. Pravednikov*

Summary

In the presence of radical initiators, in the temperature range 50—80° trifluorostyrene (TFS) in bulk undergoes parallel and independent dimerization and oligomerization reactions. In the absence of initiator, only dimer is formed. The main dimerization product of TFS is *cis*- and *trans*-isomers of diphenylperfluorocyclobutane. The polymerization of TFS in emulsion in the presence of ionic emulsifiers shows kinetic regularities similar to those of the polymerization of usual vinyl monomers.