

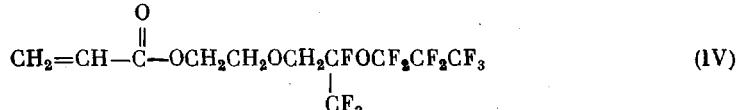
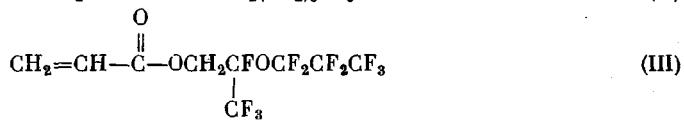
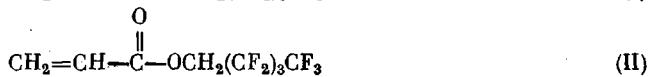
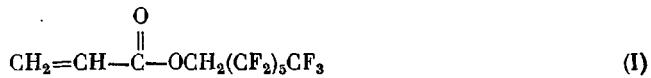
УДК 541.64:547.39

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
1,1-ДИГИДРОПЕРФТОРАЛКИЛАКРИЛАТОВ

*Губанов В. А., Бремтцке Е. Б., Рязанова Р. М.,
Долгопольский И. М.*

Исследованы кинетические закономерности процесса радикальной полимеризации 1,1-дигидроперфторалкилакрилатов, отличающихся характером заместителей у карбонильной группы: 1,1-дигидроперфторогептилакрилата; 1,1-дигидроперфторамилакрилата; 1,1-дигидро-2-трифторметил-3-окса-2,4,4,5,5,6,6,6-октафтогексилакрилата; 1,1-дигидро-2,5-дитрифторметил-3,6-диокса-2,4,4,5,7,7,8,8,8,9,9,9-ундекафтормонилакрилата. Полимеризацию проводили в среде перфортолуола с использованием в качестве инициатора полимеризации динитрила азоизомасляной кислоты. Кинетический порядок реакции по мономеру 1,5, по инициатору – 0,4. Рассчитанные эффективные энергии активации равны $15 \pm 1,4$; $16,8 \pm 1,2$; $19,3 \pm 0,9$; $17,10 \pm 1,2$ ккал/моль соответственно. Обнаруженные различия в кинетических параметрах реакций полимеризации 1,1-дигидроперфторалкилакрилатов объяснены влиянием стерических факторов в реакции полимеризации.

В литературе имеется ограниченное число публикаций, посвященных полимеризации фторалкилакрилатов, относящихся к изучению радикальной полимеризации в массе и радиационной полимеризации [1–2]. Задача настоящей работы заключалась в исследовании общих кинетических закономерностей радикальной полимеризации в растворе фторированных акрилатов, отличающихся строением заместителей у карбонильной группы.



Способ получения соединения IV описан в работе [3]. Полимеризацию фторированных акрилатов проводили в растворе перфортолуола в присутствии ДАК при 50–80°. Мономеры подвергали очистке на препаративном хроматографе фирмы «Carlo Erba», неподвижная фаза – силоксановый каучук с фторированными заместителями. Чистота мономеров 99,9%.

ДАК перекристаллизовывали из раствора в абсолютном метаноле, т. пл. 102°. 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиридин-1-оксил (ТМПО), применяемый в качестве ингибитора, очищали перекристаллизацией в смеси диэтилового эфира и гексана, т. пл. 72,5°.

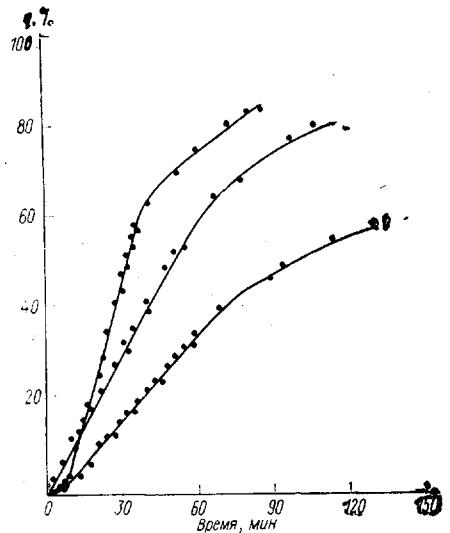


Рис. 1. Зависимости выхода полимера q от времени при полимеризации мономера I в перфтортолуоле при 60° ; $[ДАК]=0,0157$ моль/л; $[M]_0=0,7$ (1), 0,8 (2) и 1,13 моль/л (3)

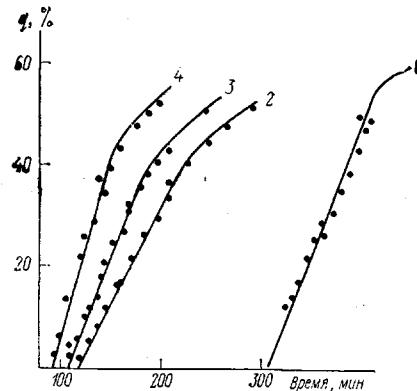


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации в перфтортолуоле при 60° в присутствии ТМПО; $[ДАК]=0,0157$ моль/л; $[M]_0=0,8$ (1, 2), 0,5 (3) и 0,165 моль/л (4); $[ТМПО]=0,0028$ (1) и 0,0008 моль/л (2, 3, 4)

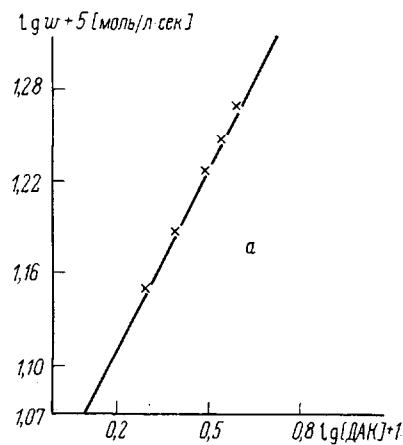


Рис. 3. Логарифмические зависимости скорости полимеризации мономера I в перфтортолуоле при 60° от концентрации мономера при $[ДАК]=0,0157$ моль/л (б) и инициатора при $[M]_0=0,8$ моль/л (а)

Растворитель — перфтортолуол — перегоняли над пятиокисью фосфора. Скорость полимеризации определяли дилатометрически. Полимеризацию проводили в запаянных дилатометрах объемом 10–20 мл, с ценой деления градуированной капиллярной трубки $0,01\text{ см}^3$. Дегазировали путем многократного замораживания и размораживания содержимого дилатометра, заполнение и запаивание проводили при остаточном давлении 1 тор. Скорость полимеризации рассчитывали по данным изменения объема системы и данным гравиметрического анализа, полимер переосаждали из толуольного раствора этиловым спиртом. Конверсия за время реакции, при которой сохранялась прямолинейная зависимость изменения объема во времени, составляла 20–40% (время реакции 30–40 мин.). Далее полимеризацию обрывали и полимер высаживали.

На рис. 1 представлены кинетические кривые полимеризации соединения I. Характер полученных кривых свидетельствует об отсутствии индукционного периода, скорость реакции падает по мере расходования мономера.

На рис. 2 изображены кинетические кривые, полученные при 60° в присутствии ингибитора; на графике отчетливо выражен индукционный период, величина которого зависит от концентрации ингибитора.

На рис. 3 представлены логарифмические зависимости скорости полимеризации от концентрации мономера и инициатора. Полученная эмпирическая зависимость скорости полимеризации от концентрации реагирующих компонентов описывается уравнением

$$w_n = k[M]^{1.5}I^{0.4}, \quad (1)$$

где $k = 0,0008878 \pm 5\% \text{ л}^0 \cdot \text{моль}^{0.9} \cdot \text{сек}$ при 60° .

Таким образом, протекание полимеризационного процесса в исследуемом случае не описывается обычным кинетическим уравнением.

На рис. 4 представлена кривая зависимости величины, пропорциональной скорости инициирования, от концентрации мономера; с увеличением концентрации мономера до $1,65 \text{ моль/л}$ кривая приближается к прямой.

Зависимость скорости инициирования от концентрации мономера и отклонение эмпирического уравнения от уравнения классической кинетики дают основание полагать, что в исследуемом интервале концентраций мономера ($0,5$ – $1,3 \text{ моль/л}$) имеет место частичная дезактивация первичных радикалов [4], когда скорости элементарных реакций присоединения мономерных молекул к первичным радикалам и к растущим полимерным цепям будут заметно отличаться друг от друга. Доля дезактивации первичных радикалов будет зависеть от концентрации мономера, т. е. уменьшение содержания мономеров в реакционной смеси снижает скорость расходования первичных радикалов на реакцию инициирования полимерных цепей.

Стационарное состояние в полимеризационном процессе с учетом дезактивации первичных радикалов и участия их в обрыве растущих полимерных цепей будет описываться следующим уравнением [5]:

$$w = k_p \frac{I^{1/2}}{k_o^{1/2}} [M] \left(1 + \frac{k_2 I^{1/2}}{k_1 [M] k_o^{1/2}} \right)^{-1}, \quad (2)$$

где k_1 – константа скорости взаимодействия первичных радикалов с мономером; k_2 – константа скорости взаимодействия первичных радикалов с полимерным радикалом; I – скорость образования первичных радикалов ($I = k_{\text{расп}} \cdot c_n$; $k_{\text{расп}}$ – константа скорости распада инициатора на радикалы).

Если ввести допущение о равенстве констант скоростей обрыва, т. е. $k_o = k_2$, то при некоторой потере в точности уравнение (2) можно представить в виде, более удобном для анализа

$$w = \frac{k_{\text{расп}}}{k_o^{1/2}} k_p c_n^{1/2} [M] \left(1 + \frac{k_o^{1/2} k_{\text{расп}}^{1/2}}{k_1 [M]} \frac{c_n^{1/2}}{c_n^{1/2}} \right)^{-1} \quad (3)$$

и далее

$$\frac{1}{w} = \frac{k_o^{1/2}}{k_p k_{\text{расп}}^{1/2} [M]} \cdot \frac{1}{c_n^{1/2}} + B, \quad (4)$$

$$\text{где } B = \frac{k_o}{k_p k_1 [M]^2}$$

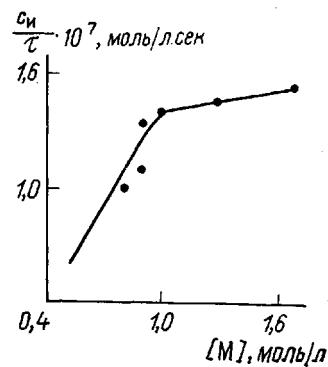


Рис. 4. Зависимость величины c_n/t от концентрации мономера при полимеризации мономера I в растворе перфтортолуола при 60° ; $[ДАК] = 0,0157 \text{ моль/л}$

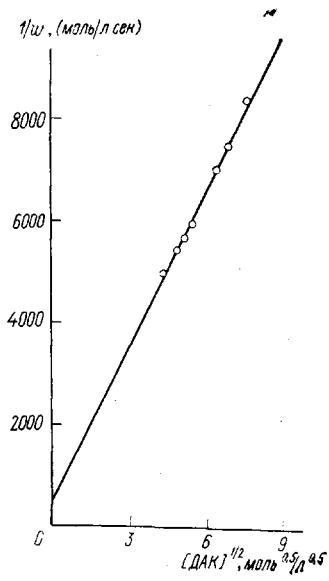


Рис. 5

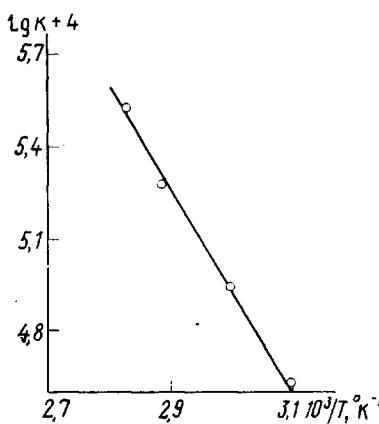


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость обратной величины скорости полимеризации мономера I в перфтортолуоле при 60° от обратной величины концентрации инициатора в степени 0,5. $[M]_0=0,8$ моль/л

Рис. 6. Температурная зависимость суммарной константы скорости полимеризации мономера I в растворе перфтортолуола

Если предположение об участии первичных радикалов в реакции обрывается справедливо, графическая зависимость обратной величины скорости полимеризации от обратной величины концентрации инициатора в степени 0,5 должна представлять собой прямую, отсекающую на оси ординат отрезок, равный B — второму слагаемому в уравнении (4). На рис. 5 представлена такая зависимость, полученная в интервале концентраций инициатора 0,0157—0,053 моль/л.

Графически были рассчитаны коэффициенты уравнения (4). Получены следующие значения:

$$\frac{k_p}{k_o^{1/2}} k_{\text{расп}}^{\frac{1}{2}} = 0,001295 \text{ (л/моль)}^{\frac{1}{2}} \text{ сек}^{-1}; B = 500;$$

$$k_o/k_p k_t = 320 \text{ моль} \cdot \text{сек}/\text{л}; k_p k_t/k_o = 0,003125 \text{ л/моль} \cdot \text{сек};$$

$$\frac{k_o^{\frac{1}{2}} k_{\text{расп}}^{\frac{1}{2}}}{k_t} = 0,4 \text{ (моль/л)}^{\frac{1}{2}}$$

Из полученного значения для выражения $(k_p/k_o)^{\frac{1}{2}} k_{\text{расп}}^{\frac{1}{2}} \text{ моль}^{\frac{1}{2}} \text{ сек}^{-1}$ мы попытались оценить $k_p/k_o^{\frac{1}{2}} \text{ (л/моль} \cdot \text{сек})^{\frac{1}{2}}$. Известно, что в отличие от инициаторов перекисного характера, например перекиси бензоила, константа распада ДАК мало зависит от природы растворителя, так как радикалы не атакуют азосоединения по механизму индуцированного разложения [7], что можно было бы ожидать в присутствии перфтортолуола по аналогии с перфторбензолом, учитывая большую реакционную способность

Значение скоростей полимеризации, суммарных констант и общей энергии активации перфторированных мономеров

| Мономер | [M], моль/л | [I], моль/л | T, °C | w · 10 ⁴ , моль ² /л·сек | k _{сум} · 10 ³ | E _{акт} , ккал/моль |
|---------|----------------|----------------|-------|---|------------------------------------|---------------------------------|
| I | 0,8 | 0,0157 | 50 | 0,60 | 0,45 | $15 \pm 1,1$ |
| | | | 60 | 1,190 | 0,89 | |
| | | | 70 | 2,390 | 1,74 | |
| II | 0,8 | 0,0157 | 50 | 0,39 | 0,29 | $16,8 \pm 1,2$ |
| | | | 60 | 0,86 | 0,80 | |
| | | | 80 | 3,7 | 2,75 | |
| III | 0,8 | 0,0157 | 50 | 0,23 | 0,17 | $19,3 \pm 0,9$ |
| | | | 60 | 0,57 | 0,42 | |
| | | | 70 | 0,35 | 0,00 | |
| IV | 0,8 | 0,0157 | 50 | 0,48 | 0,35 | $17,1 \pm 1,2$ |
| | | | 60 | 1,25 | 0,91 | |
| | | | 70 | 2,27 | 1,97 | |

последнего по сравнению с бензолом в реакции присоединения метильного радикала [8].

Учитывая выше приведенные соображения, можно рассчитать $k_p/k_0^{1/2}$ при 60° для реакции полимеризации мономера I в растворе перфтортолуола, принимая $k_{\text{расп}}$ ДАК равной $12 \cdot 10^{-6}$ сек⁻¹ [9]. Вычисленное значение $k_p/k_0^{1/2} = 0,37$ (л/моль·сек)^{1/2}.

Величину $k_p/k_0^{1/2}$ можно оценить также по формуле

$$k = k_p/k_0^{1/2} (2f k_{\text{расп}})^{1/2}; w_n = 2f k_{\text{расп}} [c_n]; w_n = [c_n] \mu; k = k_p/k_0^{1/2} \{w_n/[c_n]\}^{1/2}.$$

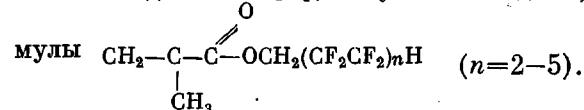
Принимая $\mu = 1,77$ для ТМПО [10], рассчитанное для полимеризации стирола в массе при 60°, получаем значение $k_p/k_0^{1/2} = 0,29$ (л/моль·сек)^{1/2}.

Отклонение полученного значения от ранее вычисленного по формуле (3) может быть объяснено тем, что μ определяется как концентрацией раствора, так и природой мономера. Скорость полимеризации при 60°, вычисленная по уравнению (3) с использованием полученных значений для коэффициентов уравнения, равна $1,183 \cdot 10^{-4}$ моль/л·сек. Это значение хорошо коррелирует с экспериментальным ($1,189 \cdot 10^{-4}$ моль/л·сек).

На рис. 6 приведена температурная зависимость константы скорости реакции. Для изученного мономера I выполняется уравнение Аррениуса; общая энергия активации процесса, вычисленная по тангенсу угла наклона полученной прямой, равна 15,75 ккал/моль.

В таблице представлены значения скоростей процесса полимеризации, суммарных констант при различных температурах и энергий активаций, полученные для ряда изученных мономеров при допущении, что полимеризация мономеров, отличающихся строением фторированного радикала в аналогичных условиях, описывается уравнением (1).

Из приведенных данных следует, что введение дополнительных групп CF₂ проявляется в увеличении скорости полимеризации и понижении общей энергии активации. Полученная зависимость коррелирует с известными данными [1], полученными для фторметакрилатов общей формулы



В работе [2] также показано, что при полимеризации аналогичных фторметакрилатов, инициированной ультрафиолетовым облучением, с увеличением длины фторированного радикала увеличивается скорость поли-

меризации и падает энергия активации. Введение разветвленной структуры во фторированный радикал в мономерах (III) и (IV) приводит к увеличению энергии активации полимеризации по сравнению с мономером I, причем в случае мономера с оксоэтильной группой в молекуле (мономер IV) энергия активации возрастает в меньшей степени, чем в случае мономера III.

По-видимому, наличие изотрифторметильной группы в β -положении к сложноэфирной группе в молекуле акрилата создает определенные стерические препятствия для полимеризации. Введение оксоэтильной группы в молекулу в свою очередь приводит к повышению электронной плотности двойной связи из-за участия кислорода оксоэтильной группы в сопряжении, вызывая, таким образом, повышение реакционной способности двойной связи в реакции полимеризации.

Всесоюзный
научно-исследовательский
институт синтетического
каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
27 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Д. Будовская, Кандидатская диссертация, Ленинград, ИВС АН СССР, 1968.
2. Kawase Kachi, *Naikawa Kiyoki*, Polymer Letters, 14, 609.
3. В. А. Губанов, Е. Б. Бретцке, Р. Л. Рабинович, А. И. Стеркина, А. И. Коншин, Р. М. Рязанова, Т. Л. Иванова, И. М. Долгопольский, С. В. Соколов, Автор. свид. № 618367, 1978.
4. Х. С. Багдасарьян, Ж. общ. химии, 27, 542, 1953.
5. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 40.
6. Н. С. Цветков, Е. С. Белецкая, Л. Н. Бондарчук, Карбоцепные высокомолекулярные соединения. Изд-во АН СССР, 1963, стр. 131.
7. У. Прайер, Свободные радикалы, Атомиздат, 1970, стр. 125.
8. В. П. Сасс, Т. А. Надервель, Д. С. Рондарев, Л. С. Бреслер, С. В. Соколов, Ж. общ. химии, 9, 225, 1973.
9. J. Bevington, Trans. Faraday Soc., 51, 1392, 1955.
10. М. Д. Гольфейн, Э. А. Рафиков, И. В. Кожевников, А. Д. Степухович, А. В. Трубников, Высокомолек. соед., A17, 1671, 1975.

THE STUDY OF THE RADICAL POLYMERIZATION PROCESS OF 1,1-DIHYDROPERFLUOROALKYL ACRYLATES

*Gubanov V. A., Bretske E. B., Ryazanova R. M.,
Dolgopolosky I. M.*

Summary

The kinetic regularities of the radical polymerization process of 1,1-dihydroperfluoroalkyl acrylates have been studied that differ in the character of substituents at the carbonyl group: 1,1-dihydroperfluoroheptyl acrylate; 1,1-dihydroperfluoroamyl acrylate; 1,1-dihydro-2-trifluoromethyl-3-oxa-2,4,4,5,5,6,6,6-octafluorohexyl acrylate; 1,1-dihydro-2,5-ditrifluoromethyl-3,6-dioxa-2,4,4,5,7,7,8,8,9,9,9-undecafluoroionyl acrylate. Polymerization has been carried out in the medium of perfluorotoluene by use as an polymerization initiator dinitrile of azoisobutyric acid. The kinetic reaction order by monomer is equal to 1.5, by initiator — 0.4. The calculated effective activation energies are equal to 15 ± 1.1 ; 16.8 ± 1.2 ; 19.3 ± 0.9 ; 17.33 ± 1.2 kcal/mole, respectively. The differences in the kinetic parameters of the 1,1-dihydroperfluoroalkyl acrylate polymerization reactions obtained can be explained with the effect of steric factors in the polymerization reaction.
