

УДК 541.64:542.952

**ИНГИБИРОВАНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ММА
МОНОМЕРНЫМИ И ПОЛИМЕРНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ
2-ФТОР-2,2-ДИНИТРОЭТАНОЛА**

Карапетян З. А., Орешко Г. В., Смирнов Б. Р.

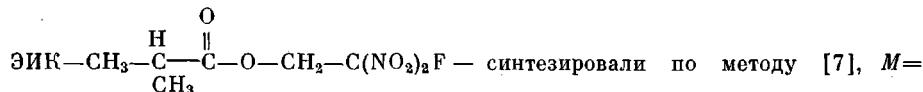
Методом калориметрии установлено, что при радикальной полимеризации метилметакрилата эфиры 2-фтор-2,2-динитроэтанола изомасляной, метакриловой и полиметакриловой кислот являются ингибиторами с равной в пределах погрешности эксперимента активностью. Средняя константа скорости ингибиции $k_x = 37,5 \pm 4,3 \text{ л.моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при 333 К, константа скорости регенерации на радикале ингибитора k_r , порядка $10^{-2} \text{ л.моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Сделан вывод об отсутствии влияния двойной связи в кислотном фрагменте и полимерного состояния ингибитора на ингибиющую способность фтординитроэтильного фрагмента.

Нитроалкильные эфиры ненасыщенных кислот полимеризуются значительно медленнее и образуют продукты с меньшей ММ, чем соответствующие эфиры, не содержащие нитрогрупп [1–3]. Те же закономерности наблюдаются при сравнении полимеризации 2-фтор-2,2-динитроэтилового эфира метакриловой кислоты (**ФНЭМА**) [4] и MMA. Возможно, полимеризацию ингибируют нитроалкильные фрагменты (**НФ**) таких мономеров [1]. Можно предположить также, что НФ пассивируют двойную связь из-за сильного индуктивного эффекта и замедляют рост цепи. Исследуя гомополимеризацию таких мономеров, нельзя установить механизм замедления, поскольку обе функциональные группы находятся в одной молекуле.

При полимеризации НФ из мономерного состояния переходят в полимер. При этом ближайшее окружение НФ изменяется — исчезает двойная связь. Кроме того, молекулярно-дисперсные НФ соединяются в блоки, содержащие по 100 и более единиц. Если допустить, что НФ являются «внутренним» ингибитором полимеризации, то для полного кинетического описания процесса необходимо знать, как эти факторы влияют на реакционноспособность НФ. Частный на первый взгляд вопрос о кинетике полимеризации таких мономеров затрагивает по существу наиболее кардинальные проблемы радикальной полимеризации — влияние соседних фрагментов и полимерного состояния на реакционную способность.

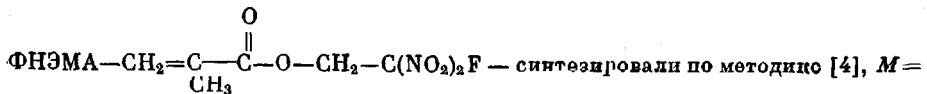
Мы попытались ответить на поставленные вопросы моделированием. В качестве стандартного мономера брали MMA и изучали влияние на его полимеризацию ФНЭМА, ПФНЭМА и 2-фтор-2,2-динитроэтилового эфира изомасляной кислоты (**ЭИК**), который является структурным аналогом ФНЭМА, не содержащим двойной связи. Это дает возможность оценить влияние двойной связи на реакционноспособность НФ. С другой стороны, ЭИК является мономерным аналогом ПФНЭМА, и сравнение кинетики полимеризации MMA в присутствии этих соединений позволяет выяснить роль полимерного состояния.

MMA очищали по методикам [5, 6].



Химическая структура ЭИК:

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{H} \quad \text{C}—\text{O}—\text{CH}_2—\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{F} \end{array}$$



$= 222,132$, $n_D^{20} 1,4402$, $d_4^{20} 1,3445 \text{ г/см}^3$, маслянистая жидкость т. кип. 328 К/~0,3 кПа. Растворим в ММА. Содержание основного вещества по ГЖХ 97%, ненасыщенности по озонолизу 97%.

ПФНЭМА получали полимеризацией ФНЭМА в вакуумированной ампуле при 333 К с $8 \cdot 10^{-2}$ моль/л ДАК в качестве инициатора в течение 5 сут. Полимер растворяли в ацетоне, высаживали этанолом, фильтровали, сушили в вакууме (~0,1 кПа) при 293–313 К до постоянного веса. $d_4^{20} 1,610 \text{ г/см}^3$. Найдено: С 32,5; Н 2,9; N 13,3; F 8,4%. C₆H₇O₆N₂F. Вычислено: С 32,44; Н 3,18; N 12,61; F 8,55%. Тонкодисперсный порошок, растворимый в ММА. Молекулярную массу ПФНЭМА определяли методом ГИХ на хроматографе типа "Waters-200" в растворе ТГФ при 298 К на стирогелевых колонках пористостью $3 \cdot 10^3$, $3 \cdot 10^4$ и $3 \cdot 10^5 \text{ } \text{\AA}$. Калибровочные константы $D_1 = 2,317 \cdot 10^{11}$ и $D_2 = 0,712$ получены методом [8]. $M_w = 43 \cdot 10^3$, $M_n = 15 \cdot 10^3$, $M_w/M_n = 2,95$. Константы Марка-Хаувинка для растворов ПФНЭМА в ТГФ при 298 К: $K = 2,98 \cdot 10^{-5}$, $\alpha = 0,771$.

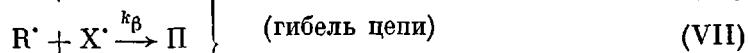
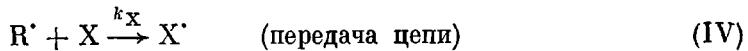
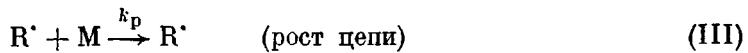
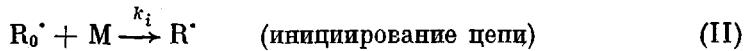
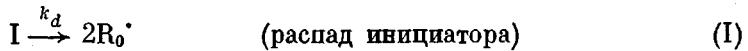
Инициаторы ДАК и ПБ чистили двукратной перекристаллизацией из насыщенного раствора в этаноле.

Полимеризацию изучали методом калориметрии на микрокалориметре типа ДАК-1-1 по методике [9]. Скорость полимеризации связана с тепловыделением уравнением [7]

$$\frac{w}{[M]_0} = \frac{dQ}{dt} \cdot \frac{1}{q_p} - \frac{[I]_0}{[M]_0} \frac{q^{**}}{q_p} k_d e^{-k_d t}, \quad (1)$$

где $w/[M]_0$ — скорость полимеризации, нормированная на начальную концентрацию мономера, с⁻¹; dQ/dt — скорость тепловыделения, кВт; $[I]_0$ и $[M]_0$ — начальные концентрации инициатора и мономера, моль·л⁻¹; k_d — константа распада инициатора, с⁻¹; t — время, с; q_p — теплота полимеризации, кДж·моль⁻¹; q^{**} — суммарная теплота актов иницирования и обрыва цепи, кДж·моль⁻¹. Ранее было показано, что теплота полимеризации в растворе зависит как от природы растворителя [9], так и от степени разбавления [7]; кроме того, при коротких кинетических цепях поправка за счет второго члена в правой части уравнения (1) может достигать значительных величин. Для системы ММА+ЭИК максимальная добавка ЭИК около 20 об.%. Анализ по схеме, приведенной в работе [7], показывает, что в этом случае необходимо использовать полное уравнение (1). Величину q_p определяли для каждой концентрации ЭИК (таблица, по данным работы [7]), величину $q^{**} = 308 \text{ кДж/моль}$ принимали по данным работы [7]. При исследовании двух других систем, где концентрация активной добавки в 2–4 раза меньше, можно пренебречь вкладом второго члена в правой части уравнения (1) и использовать теплоту полимеризации ММА в массе $q_p = 58,8 \text{ кДж/моль}$ [9].

Все три соединения — ЭИК, ФНЭМА и ПФНЭМА — ингибируют полимеризацию ММА. Этот результат означает, что НФ является акцептором метакрильных радикалов. Предполагаем, что процесс описывается общепринятой схемой радикальной ингибированной полимеризации



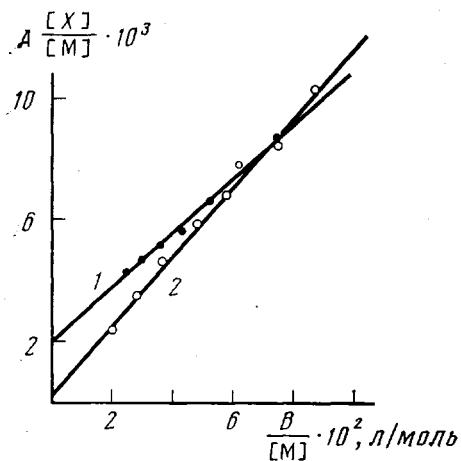
где I, M и X — молекулы инициатора, мономера и ингибитора; R_0^\cdot , R^\cdot и X^\cdot — соответствующие радикалы; Π — нерадикальные продукты реакций; k — константы скорости соответствующих реакций.

Коэффициенты замедления γ и соотношения констант полимеризации MMA, ингибираванной производными 2-фтор-2,2-динитроэтанола
($f=0,5$, $T=333$ К)

X	I	[I] ₀	[X] ₀	[MMA] ₀	p , кДж/моль	γ				$\sqrt{k_d/[I]_0 k_t/k_X} \cdot 10^3$	$k_r k_t / k_X k_\beta \cdot 10^3$	k_X , л/моль·с	$(k_r/k_\beta) \cdot 10^3$
		молль/л				$\Gamma=0$	$\Gamma=5\%$	$\Gamma=10\%$	$\Gamma=15\%$				
ЭИК	ДАК	7,7	0,095	9,197	58,82	0,677	0,677	0,677	0,678	$9,16 \pm 0,14$	$2,06 \pm 0,12$	$36,0 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,2$
			0,159	9,096	58,82	0,558	0,550	0,545	0,540				
			0,214	9,008	58,82	0,467	0,462	0,454	0,444				
			0,300	8,871	59,12	0,381	0,375	0,367	0,360				
			0,436	8,654	60,50	0,307	0,297	0,283	0,269				
			0,600	8,393	62,17	0,249	0,243	0,231	0,200				
			0,856	7,986	64,14	0,197	0,188	0,164	0,137				
ФНЭМА	ПБ	3,84	0,028	9,333	58,82	0,815	0,790	0,785	0,755	$3,53 \pm 0,57$	$2,92 \pm 0,43$	$40,1 \pm 7,5$	$4,7 \pm 0,7$
			0,029	9,333	58,82	0,805	0,785	0,780	0,745				
			0,036	9,329	58,82	0,770	0,750	0,750	0,715				
			0,047	9,323	58,82	0,730	0,705	0,705	0,665				
			0,065	9,314	58,82	0,665	0,645	0,635	0,590				
			0,085	9,303	58,82	0,610	0,590	0,575	0,535				
			0,106	9,291	58,82	0,555	0,540	0,520	0,475				
			0,141	9,272	58,82	0,490	0,475	0,455	0,410				
			0,243	9,217	58,82	0,360	0,355	0,330	0,285				
			0,387	9,139	58,82	0,280	0,270	0,260	0,215				
ПФНЭМА	ПБ	3,84	0,020	9,323	58,82	0,890	0,865	0,875	0,885	$3,83 \pm 1,56$	$3,68 \pm 0,88$	$36,3 \pm 11,6$	$5,7 \pm 1,4$
			0,025	9,317	58,82	0,860	0,835	0,850	0,865				
			0,068	9,261	58,82	0,695	0,670	0,680	0,675				
			0,086	9,238	58,82	0,645	0,620	0,625	0,620				
			0,134	9,176	58,82	0,540	0,520	0,515	0,500				
			0,209	9,080	58,82	0,435	0,415	0,405	0,380				

Полимеризация MMA в массе в условиях нашего эксперимента практически с самого начала протекает с автоускорением, а при ингибиранной полимеризации гель-эффект наблюдается не ранее 20% конверсии. На этих участках кинетических кривых мы рассчитали коэффициенты замедления (отношение текущей скорости ингибиранной полимеризации к начальной без добавок $\gamma = (w/[M]_0)_x / (w/[M]_0)_{x=0}$). Значения γ для систем MMA+ЭИК, MMA+ФНЭМА и MMA+ПФНЭМА до конверсии 15% приведены в таблице.

Для определения отношений констант скоростей элементарных реакций пользовались модифицированным уравнением Кайса для ингибиранной радикальной полимеризации [10]



Зависимость $A[X]/[M]$ от $B/[M]$ для системы MMA+ЭИК при конверсиях 0 (1) и 15% (2); 333 К

адекватности принятой схемы экспериментальным результатам. Однако четкий кинетический смысл имеют лишь величины при конверсии $\Gamma \rightarrow 0$, так как при $\Gamma > 0$ в контрольном опыте наблюдается гель-эффект, а в опыте с ингибитором его нет, и сравнивать скорости таких процессов некорректно. Но полученные по уравнению (2) «условные» величины $\sqrt{k_{df}[I]_0 k_t} / k_x$ и $k_r k_t / k_x k_b$ можно использовать для повышения точности измерений при $\Gamma = 0$. Для этого мы экстраполировали по методу наименьших квадратов зависимость «условных» параметров от Γ к $\Gamma = 0$. По известным величинам при 333 К $k_d = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ для ДАК [11], $k_a = -4 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ для ПВ [12], $k_t = 2,4 \cdot 10^7 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$ [13] рассчитаны величины константы скорости ингибирирования k_x и отношения констант скорости регенерации и обрыва цепи на радикале ингибитора k_r/k_b . Полученные таким образом значения $\sqrt{k_{df}[I]_0 k_t} / k_x$, $k_r k_t / k_x k_b$, k_x и k_r/k_b и их среднеквадратичные погрешности приведены в таблице.

Проведенный корреляционный анализ показывает, что различия в величинах k_x для всех трех соединений недостоверны и находятся в пределах погрешности измерения. На этом основании мы можем принять среднее значение $k_x = 37,5 \pm 4,3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Отношение k_r/k_b растет в ряду ЭИК – ФНЭМА – ПФНЭМА, отличия достоверны, но не превышают десятичного порядка. Величину k_r можно только оценить. Из эксперимента имеем $\theta = 4k_r k_a / k_b^2 \ll 1$. Следовательно k_b – величина того же порядка, что и k_t , т. е. $\sim 10^7$, тогда $k_r \sim 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Таким образом, ингибирующую активность НФ при полимеризации MMA следует считать безусловно доказанной: все исследованные соединения ее замедляют. По величине константы скорости взаимодействия с метакрильным радикалом их можно отнести к «слабым» ингибиторам и можно утверждать, что ни наличие двойной связи, ни соединение в блоки при полимеризации не влияют существенно на реакционную способность

$$A \frac{[X]}{[M]} = \frac{k_r k_t}{k_x k_b} + \frac{\sqrt{k_{df}[I]_0 k_t}}{k_x} \cdot \frac{B}{[M]}, \quad (2)$$

где f – эффективность инициатора; A и B – безразмерные функции γ и $\theta = 4k_r k_a / k_b^2$. Анализ по методике [10] показал, что для всех трех систем $\theta \leq 10^{-3}$. На рисунке приведены примеры зависимостей $A[X]/[M] – B/[M]$. Из отсечения по оси ординат получаем параметр регенерации $k_r k_t / k_x k_b$, а из наклона прямой – параметр ингибирирования $\sqrt{k_{df}[I]_0 k_t} / k_x$. Для всех трех систем до конверсии 15% коэффициенты корреляции r_n по уравнению (2) имеют значения 0,999–0,93, что свидетельствует об

НФ в этой реакции. Однако нет оснований считать, что НФ не влияют на реакционноспособность двойных связей в ФНЭМА. Для ответа на этот вопрос необходимы дополнительные исследования. Из равнозначности k_x можно сделать вывод, что, по-видимому, в случае реакции передачи цепи на НФ решающую роль играет реакционноспособность макрорадикала. Этот результат не противоречит общим представлениям о радикальной реакционноспособности. Вполне логичным представляется и тот факт, что отношение k_r/k_b возрастает при переходе от ЭИК к ПФНЭМА. В случае ЭИК радикал активной добавки низкомолекулярный, в случае ПФНЭМА — полимерный, соответственно k_b будут отличаться как константы низкомолекулярного и полимерного радикалов, и k_r/k_b в первом случае будет меньше.

Авторы благодарят А. И. Кузяева за помощь в определении калиброточных констант для ПФНЭМА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fukuto T. R., Kisperski J. P. Tetrahedron, 1963, v. 19, Suppl. 1, p. 105.
2. Фокин А. В., Комаров В. А., Давыдов С. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, № 8, с. 1908.
3. Новиков С. С., Шеерхгеймер Г. А. А. с. 513988 (СССР). Рукопись деп. в ВНИТИ. М., Деп. № 5424-84.
4. Орешко Г. В., Березина Л. И., Еременко Л. Т. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, № 5, с. 1175.
5. Bamford C. H., Morris P. R. Makromolek. Chem. 1965, B. 87, № 7, S. 73.
6. Карапетян З. А., Смирнов Б. Р., Королев Г. В. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 9, с. 1969.
7. Карапетян З. А., Орешко Г. В., Смирнов Б. Р. 1976, № 18, с. 75.
8. Кузяев А. И., Карапетян З. А., Марченко А. П. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 10, с. 2096.
9. Карапетян З. А., Атовмян Е. Г., Рошупкин В. П., Смирнов Б. Р. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 2, с. 303.
10. Смирнов Б. Р., Карапетян З. А. В кн.: Карбоцепные полимеры. М.: Наука, 1977, с. 10.
11. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966, с. 51.
12. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971, с. 10.
13. Бэмфорд К., Барб У., Джэнкинс А., Оньюон П. Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений. М.: Изд-во иностр. лит., 1961, с. 106.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
1.VI.1984

INHIBITION OF RADICAL POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE WITH MONOMER AND POLYMER DERIVATIVES OF 2-FLUORO-2,2-DINITROETHANOL

Karapetyan Z. A., Oreshko G. V., Smirnov B. R.

Summary

It has been shown by calorimetry method that during radical polymerization of methyl methacrylate 2-fluoro-2,2-dinitroethanol esters of isobutyric, methacrylic and polymethacrylic acids are inhibitors of equal (in the limits of the experimental error) activity. The average rate constants of inhibition $k_x = 37.5 \pm 4.3 \text{ l mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ at 333 K, the rate constant of regeneration on the inhibitor radical $k_r \approx 10^{-2} \text{ l mol}^{-1}\text{s}^{-1}$. The absence of the influence of the double bond in the acidic fragment and polymer state of the inhibitor on the inhibition activity of the fluorodinitroethyl fragment is concluded.