

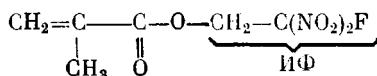
УДК 541(127+64):542.952

© 1989 З. А. Карапетян, Г. В. Орешко, Б. Р. Смирнов

# КИНЕТИЧЕСКИЕ АНОМАЛИИ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 2-ФТОР-2,2-ДИНИТРОЭТИЛОВОГО ЭФИРА МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Исследована кинетика радикальной полимеризации самоингибирующего мономера 2-фтор-2,2-динитроэтилового эфира метакриловой кислоты в массе и в растворе в дихлорэтане. Тенплота полимеризации составляет 52,34 кДж/моль, а суммарная теплота актов инициирования и обрыва цепи 325 кДж/моль, причем оба параметра меняются с разбавлением. Кинетика полимеризации описывается схемой с предположительной внутримолекулярной передачей цепи наряду с межмолекулярной; получены соотношения констант этих актов к константе роста цепи.

## 2-Фтор-2,2-динитроэтилметакрилат (ФНЭМА)



относится к классу самоингибирующих мономеров (**СИМ**), поскольку наряду с винильной группой содержит ингибирующий фрагмент (**ИФ**) 2-фтор-2,2-динитроэтанола. Ранее было показано, что как сам ФНЭМА, так и его гидрированный аналог и ПФНЭМА являются ингибиторами полимеризации ММА [1]. Указанные соединения обладали равной ингибирующей активностью в пересчете на один ИФ. Был сделан вывод о том, что ингибирующая активность ИФ не зависит от наличия или отсутствия двойной связи в сложноэфирной группе и не меняется при образовании полимера.

В настоящей работе изучали гомополимеризацию ФНЭМА в массе и в растворе в 1,2-дихлорэтане. При этом ставили две задачи: изучить влияние ИФ на реакционную способность двойной связи метакриловой группы и возможность внутримолекулярного ингибирования передачей цепи на ИФ, находящийся непосредственно при растущем радикале.

ФНЭМА синтезировали по методике [2], пропускали через колонку с проактивированными  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и силикагелем, перегоняли в вакууме. Физико-химические характеристики ФНЭМА приведены в работе [1]. Инициатор ДАК очищали по методике [3] и контролировали на инертность к озону.

Остаточную ненасыщенность в продуктах полимеризации определяли методом озонолиза на приборе АДС-4М [4] в ДХ. Молекулярные массы ПФНЭМА измеряли в растворе ТГФ методом ГПХ на хроматографе типа «Waters-200»; константы даны в работе [1].

Полимеризацию ФНЭМА в массе и растворе ДХ изучали методом калориметрии на микрокалориметре типа ДАК-1-1 по методике [4–6] при 333 К. Значения теплоты полимеризации  $q_p$  и суммарной теплоты актов инициирования и обрыва цепи  $q_c$  для каждой системы с данной степенью разбавления определяли не менее чем с пятью концентрациями инициатора [5, 6]. Значения  $q_p$  и  $q_c$  как функция концентрации мономера приведены на рис. 1. Скорость полимеризации рассчитывали по кинетике тепловыделения с  $q_p$  и  $q_c$  из графика на рис. 1 для данной концентрации мономера по уравнению [5]

$$\frac{w}{[M]_0} = \frac{dQ}{dt} \frac{1}{q_p} - \frac{[I]_0}{[M]_0} \frac{q_c}{q_p} k_{\text{pacII}} e^{-k_{\text{pacII}} t}, \quad (1)$$

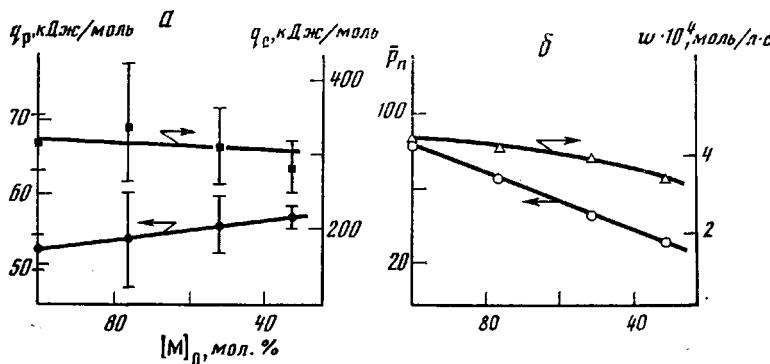


Рис. 1. Влияние разбавления дихлорэтаном при полимеризации ФНЭМА на  $q_p$  и  $q_c$  (а) на  $w$  и  $\bar{P}_n$  (б);  $[I]_0=0,245$  моль/л

где  $w/[M]_0$  — скорость полимеризации, нормированная на начальную концентрацию мономера,  $\text{с}^{-1}$ ;  $dQ/dt$  — скорость тепловыделения, кВт;  $[I]_0$  и  $[M]_0$  — начальные концентрации инициатора и мономера, моль/л;  $t$  — время, с;  $k_{\text{расп}}$  — константа распада инициатора, для ДАК при 333 К равная  $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  [7].

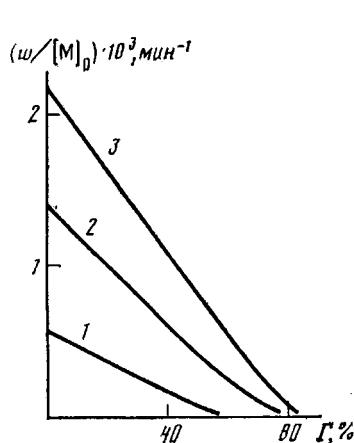


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость  $w/[M]_0$  при полимеризации ФНЭМА в масце от конверсии  $\Gamma$ .  $[I]_0=0,083$  (1);  $0,245$  (2) и  $0,411$  моль/л (3)

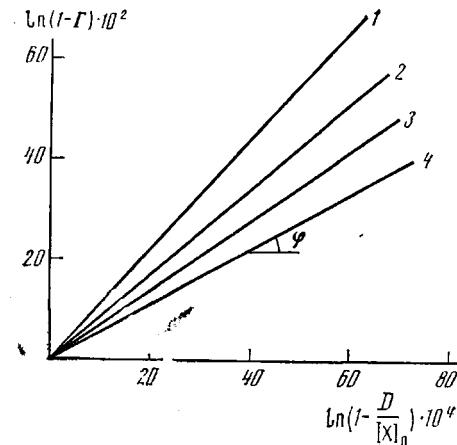


Рис. 3

Рис. 3. Анаморфозы уравнения (3) при содержании ДХ в полимеризате 0 (1), 10 (2), 30 (3) и 50 об. % (4)

Результаты эксперимента и рассчитанные параметры приведены в таблице. Кинетика полимеризации ФНЭМА в масце показана на рис. 2. Порядок начальной скорости полимеризации по инициатору  $m$  в масце равен 0,85, при разбавлении ДХ во всех случаях равен единице (таблица).

На основании теории [8, 9] можно заключить, что в масце небольшая доля радикалов регенерирует цепь, во всех остальных случаях на них происходит практически только обрыв цепи. Согласно работе [8], при отсутствии регенерации цепи скорость ингибированной полимеризации

$$w_x = \frac{1}{C_x} \frac{[M]}{[X]} w_u, \quad (2)$$

где  $C_x$  — константа передачи цепи на ингибитор;  $w_u$  — скорость инициирования цепи;  $[X]$  — концентрация ингибитора. Поскольку в СИМ при  $t=0$   $[X]_0=[M]_0$ , разбавление инертным растворителем не должно влиять на начальную скорость полимеризации. Однако в нашем случае при разбавлении скорость полимеризации падает (рис. 1).

**Экспериментальные данные и рассчитанные параметры полимеризации ФНЭМА в массе и в растворе в ДХ при 333 К**

[M] <sub>0</sub>		[I] <sub>0</sub> , моль/л	Q, кДж/кг	t · 10 <sup>-3</sup> , мин	Г, %	$\bar{M}_w^*$ · 10 <sup>-3</sup>	$\bar{M}_n$ · 10 <sup>-3</sup>	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	f	$q_p$	$q_c$	Коэффициент корреляции $r_n$	$w/[M]_0 \cdot 10^3$ мин <sup>-1</sup> (расчет)	m
об. %	моль/л									Дж/моль				
100	6,056	0,082	183,57	56,7	64,1	36,4	17,0	2,14	0,63	$52,34 \pm 2,05$	$318,45 \pm 37,22$	0,96	0,79	0,85
		0,083	152,25	86,0	57,7								0,54	
		0,083	151,30	86,0	61,3								0,61	
		0,164	218,17	86,4	76,9								1,30	
		0,203	243,93	42,0	79,4								1,66	
		0,246	247,80	73,5	83,0	76,5	21,2	3,60	0,43				1,74	
		0,291	278,45	100,0	86,6								1,45	
		0,328	283,51	98,0	86,2								1,79	
		0,410	288,44	99,0	87,3	64,8	18,7	3,45	0,31				2,42	
		0,411	319,45	101,0	88,8								2,20	
90	5,235	0,485	320,21	84,0	87,5								2,48	
		0,084	166,66	97,0	54,7								0,49	
		0,165	215,62	97,0	70,1								0,79	
		0,245	248,40	97,5	80,6	36,7	15,2	2,41	0,50				1,00	
		0,329	310,05	114,0	87,6								1,58	
70	4,12	0,408	341,15	90,0	89,8								1,93	
		0,082	173,72	84,0	62,0								0,46	
		0,164	259,10	100,0	75,6								0,93	
		0,245	289,61	84,0	84,8	24,5	10,4	2,35	0,61				1,44	
		0,325	317,79	100,0	87,4								1,75	
50	3,00	0,411	376,95	84,0	91,1								2,46	
		0,082	173,65	101,0	53,0								0,56	
		0,159	249,24	73,0	72,0								1,03	
		0,246	317,47	84,5	83,8	14,5	7,2	2,02	0,63				1,52	
		0,317	344,97	70,0	83,0								1,82	
		0,323	348,93	70,0	88,1								2,10	
		0,396	406,99	83,6	91,8								2,63	
		0,401	376,93	55,0	91,5								2,63	

\* Определяли в образцах на конечной конверсии.

Закономерности кинетики полимеризации по ходу процесса также не описываются классической схемой ингибиранной полимеризации. Интегрированием (2) можно получить следующее уравнение зависимости глубины полимеризации  $\Gamma$  от дозы инициирования  $D=j[I]_0(1-e^{-k_{\text{расп}} t})$ :

$$\ln(1-\Gamma) = \frac{1}{C_x} \ln \left( 1 - \frac{D}{[X]_0} \right), \quad (3)$$

где  $j$  – эффективность инициирования. Построение этой зависимости должно дать единую прямую для всех  $[I]_0$  и  $[M]_0 = [X]_0$ .

Величину  $j$  можно оценить из соотношения (справедливого при отсутствии регенерации цепи)

$$j = \frac{\Gamma[M]_0}{[I]_0(1-e^{-k_{\text{расп}} t}) \bar{P}_{n\Gamma}},$$

где  $\bar{P}_{n\Gamma}$  – среднечисленная степень полимеризации на конверсии  $\Gamma$ . По данным таблицы, среднее значение  $j=0,52$ . С использованием этой величины были рассчитаны аноморфозы уравнения (3). Они представляют собой прямые, наклон которых ( $\text{tg } \phi$ ) в соответствии с выражением (3) не зависит от  $[I]_0$ , но вопреки теории зависит от  $[X]_0$  (рис. 3).

Для случая полностью ингибиранной полимеризации в растворе без регенерации цепи можно получить выражение для мгновенной степени полимеризации  $\bar{P}_n$

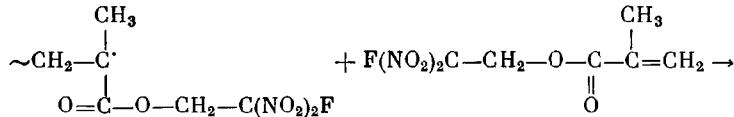
$$\frac{1}{\bar{P}_n} = 2C_x \frac{[M]}{[X]} + C_s \frac{[S]}{[M]}, \quad (4)$$

где  $C_s$  – константа передачи на растворитель,  $[S]$  – концентрация растворителя. Оценка  $C_s$  может быть сделана по аналогии с ММА, для которого в ДХ  $C_s=3,5 \cdot 10^{-5}$  при 333 К [10]. При самом большом разбавлении  $[S]/[M]=2,1$  величина  $C_s[S]/[M]=7,4 \cdot 10^{-5}$ , а наблюдаемая в эксперименте  $\bar{P}_n^{-1}=3 \cdot 10^{-2}$ , т. е. на 3 порядка больше. Следовательно,  $\bar{P}_n$  в данном случае обусловлена членом  $2C_x[M]/[X]$  в уравнении (4), и передачей цепи на растворитель можно пренебречь. Но для ФНЭМА  $[M]_0=[X]_0$ , и, согласно работе [9],  $\bar{P}_n$  (при  $\Gamma \rightarrow 0$ ) не должна зависеть от разбавления. Экспериментальные значения  $\bar{P}_n$  (полученные при  $\Gamma \leq 10\%$ ) уменьшаются при разбавлении (рис. 1). Таким образом, классическая схема ингибиранной полимеризации не описывает ни кинетику процесса, ни степень полимеризации продукта.

Падение  $w$  и  $\bar{P}_n$  с разбавлением полимеризата обусловлено либо более высоким порядком по мономеру, либо более низким по ингибитору. Причины аномальных порядков процесса полимеризации по мономеру обсуждали ранее [11]. Поэтому целесообразно обсудить возможность уменьшения порядка процесса по ингибитору. В случае СИМ наряду с межмолекулярной передачей цепи весьма вероятной реакцией является внутримолекулярная передача цепи, т. е. на «свой» ИФ непосредственно на растущем радикале [12]. Природа обрыва цепи на алифатических нитросоединениях не исследована, но допускаются два типа взаимодействия  $R'$  с ИФ: либо с группой  $\text{NO}_2$ , либо с  $\alpha$ -водородом в ИФ [13]. Второй механизм, согласно данным работы [13], представляется более вероятным. Основанием для этого являются значительные электроноакцепторные свойства групп  $\text{NO}_2$  и  $F$ , что должно приводить к ослаблению связи  $C-H$  в ИФ [14].

В рамках этого механизма меж- и внутримолекулярное ингибиование при полимеризации ФНЭМА может быть представлено следующими схемами.

#### Межмолекулярное ингибиование



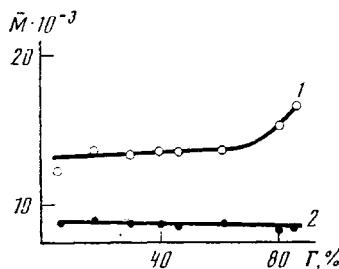


Рис. 4

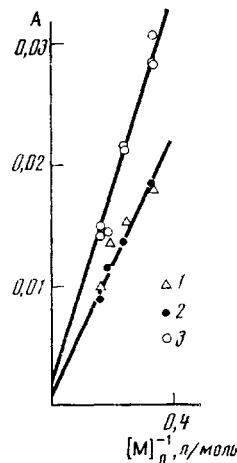
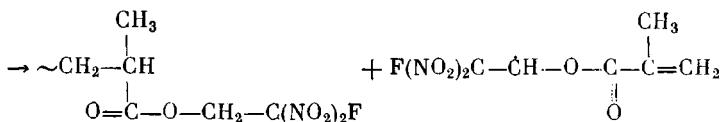


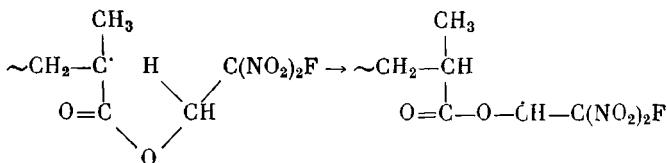
Рис. 5

Рис. 4. Изменение молекулярной массы ПФНЭМА с конверсией.  $[M]_0 = 50$  об. %,  $[I]_0 = 0,245$  моль/л; 1 —  $\bar{M}_w$ , 2 —  $\bar{M}_n$

Рис. 5. Зависимость параметров  $A$ , рассчитанных по уравнениям (5)–(7), от концентрации ФНЭМА: 1 —  $w^{-1}[I]_0fk_{\text{расп}}$ , 2 —  $\text{tg } \varphi^{-1}$ , 3 —  $\bar{P}_n^{-1}$

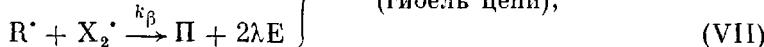
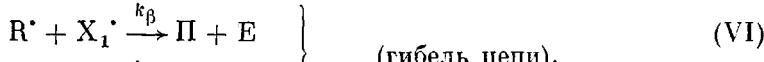
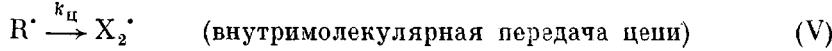
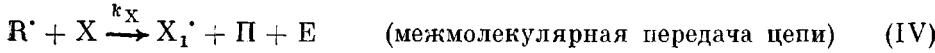
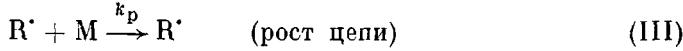
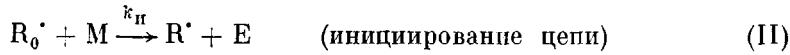


#### Внутримолекулярное ингибиование



На наш взгляд, конфигурация радикала ФНЭМА благоприятна для внутримолекулярного ингибиования.

Процесс, учитывающий внутримолекулярное ингибиование, описывается следующей кинетической схемой:



где I, M и X — молекулы инициатора, мономера и ингибитора;  $\text{R}_0^{\cdot}$ ,  $\text{R}^{\cdot}$  и  $\text{X}^{\cdot}$  — соответствующие радикалы,  $\text{X}_1^{\cdot}$  при меж-, а  $\text{X}_2^{\cdot}$  — при внутримолекулярной передаче цепи;  $k$  — константы соответствующих реакций;  $\Pi$  — нерадикальные продукты; E — концы цепей;  $\lambda$  — доля обрыва радикалов диспропорционированием. Известно [8, 9], что в случае  $m=1$  реакции  $\text{X}_1^{\cdot} + \text{M}$  (регенерация цепи) и  $\text{R}^{\cdot} + \text{R}^{\cdot}$  не актуальны, поэтому в схеме не учитываются.

Необходимо отметить, что реакционная способность ИФ в мономерном и полимерном состоянии равна [1], поэтому в схеме эти ИФ не различаются. Вероятность передачи цепи возрастает с конверсией, т. е. по мере накопления полимера. Акт передачи на полимерный ИФ приводит к образованию разветвленного полимера, поэтому по ходу процесса  $\bar{P}_n$  не падает, а  $\bar{P}_w$  растет (рис. 4). В кинетических расчетах использовали величины  $\bar{P}_n$  на начальной конверсии ( $\Gamma \leq 10\%$ ), когда можно не учитывать передачу цепи на полимер.

При расчете кинетической схемы с внутримолекулярной передачей цепи для скорости и глубины полимеризации получены уравнения, идентичные выражениям (2) и (3), но с эффективной константой передачи цепи  $C_x^* = k_x/k_p + (k_u/k_p)1/[M]_0$ . Линейные анаморфозы этих уравнений имеют вид

$$\frac{w_u}{w_0} = \frac{k_x}{k_p} + \frac{k_u}{k_p} \frac{1}{[M]_0} \quad (5)$$

$$\frac{\ln \left( 1 - \frac{D}{[X]_0} \right)}{\ln(1-\Gamma)} = \frac{k_x}{k_p} + \frac{k_u}{k_p} \frac{1}{[M]_0} \quad (6)$$

Для степени полимеризации учет внутримолекулярной передачи цепи приводит к следующему аналогу уравнения (4):

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = 2 \frac{k_x}{k_p} + (1+\lambda) \frac{k_u}{k_p} \frac{1}{[M]_0} \quad (7)$$

Обработка экспериментальных данных по уравнениям (5), (6) и (7) дает зависимости (рис. 5), линейный характер которых соблюдается в принятом диапазоне концентраций до  $[M]_0 \approx 30$  мол. % (50 об. %). Отношения констант, рассчитанные по уравнениям (5) и (6), практически совпали (рис. 5):  $k_x/k_p = 0,11 \cdot 10^{-2}$ ,  $k_u/k_p = 5,3 \cdot 10^{-2}$  моль/л, а по выражению (7) —  $k_x/k_p = 0,11 \cdot 10^{-2}$  и  $(1+\lambda) k_u/k_p = 8,088 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Удовлетворительное совпадение величин  $k_u/k_p$ , рассчитанных по данным о кинетике и молекулярной массе, получается при разумном значении  $\lambda = 0,53$ . Из полученных отношений констант можно заключить, что если наша кинетическая схема верна, то в ФНЭМА вероятность внутримолекулярной передачи цепи в исследуемом интервале  $[M]_0$  на порядок выше, чем межмолекулярной. Трудно предположить, что реакционная способность «своих» и «чужих» ИФ существенно различается [1]. Поэтому различия внутри- и межмолекулярной передачи цепи, по-видимому, обусловлены высокой локальной концентрацией «своего» ИФ вблизи растущего радикала.

Таким образом, предположение о внутримолекулярном ингибиции полимеризации ФНЭМА не противоречит результатам кинетического исследования. Следует, однако, отметить, что кинетические данные не могут рассматриваться как безусловное доказательство такого механизма.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карапетян З. А., Орешко Г. В., Смирнов Б. Р. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 305.
2. Орешко Г. В., Березина Л. И., Еременко Л. Т. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. № 5. С. 1175.
3. Общий практикум по органической химии/Под ред. Коста А. Н. М., 1965. С. 628.
4. Карапетян З. А., Агозян Е. Г., Рошупкин В. П., Смирнов Б. Р. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 2. С. 303.
5. Смирнов Б. Р., Карапетян З. А. // Теорет и эксперим. химия. 1988. Т. 24. № 6. С. 695.
6. Карапетян З. А., Орешко Г. В., Смирнов Б. Р. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 5. С. 903.
7. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М., 1966. С. 51.
8. Смирнов Б. Р. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 4. С. 787.
9. Смирнов Б. Р. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 4. С. 877.
10. Хусинк Р., Ставерман А. Химия и технология полимеров, Т. 1. М.; Л., 1965. С. 230.
11. Henrici-Olivé G., Olivé S. // Z. phys. Chem. 1966. B. 47. № 1/2. S. 35.

12. Kadoma J., Toëda T., Takeda K., Uno K., Iwakura J. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1975. V. 3. № 13. P. 707.  
13. Fukuto T. R., Kisperski J. P. // Tetrahedron. 1963. V. 19. Suppl. 1. P. 105.  
14. Садова Н. И., Билков Л. В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 1. С. 153.

Отделение Института химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
05.07.88

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

KINETIC ANOMALIES IN RADICAL POLYMERIZATION  
OF 2-FLUORO-2,2-DINITROETHYL ESTER  
OF METHACRYLIC ACID

S u m m a r y

Kinetics of radical polymerization of the self-inhibiting monomer – 2-fluoro-2,2-dinitroethyl ester of methacrylic acid in bulk and in dichlorethane solution has been studied. The heat of polymerization is equal to 52.34 kJ/mol, while the total heat of chain initiation and termination is equal to 325 kJ/mol. Both these parameters are changed with dilution. Kinetics of polymerization is described by the scheme with the assumption about the intramolecular chain transfer besides the intermolecular one. The ratios of these acts constants to the chain propagation constant are derived.