

УДК 541(515+64):532.73

РОЛЬ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЙ АССОЦИАЦИИ ПРИ РАДИКАЛЬНОМ ИНИЦИРОВАНИИ В РАСТВОРАХ

© 1997 г. В. В. Рябинин*, П. О. Яблонский**, В. Д. Сухов**,
М. М. Могилевич*, А. А. Ильин**

*Институт химии неводных растворов Российской академии наук
153045 Иваново, ул. Академическая, 1

**Ярославский государственный технический университет
150053 Ярославль, Московский пр., 88

Поступила в редакцию 03.02.97 г.
Принята в печать 27.05.97 г.

Определены величины констант скорости инициирования ДАК в среде фторалкилметакрилатов различного строения и их растворов в ацетонитриле, бутилацетате, гептане. Показано, что реакция радикального инициирования является структурно-чувствительным процессом, и эффективность инициирования отражает содержание и устойчивость гомо- и гетероассоциатов мономеров в растворе.

Как установлено в многочисленных исследованиях, эффективность радикального инициирования инициаторов различных типов весьма чувствительна к свойствам реакционной среды [1–3]. Теория “клеточного эффекта” объясняет эту закономерность тем, что радикальная пара, образовавшаяся в результате распада молекулы инициатора, заключена в “клетку” из молекул среды. Пространственное разделение радикальной пары в виде двух инициирующих радикалов происходит диффузионным путем, в результате чего реакция инициирования оказывается диффузионно-контролируемой на стадии выхода инициирующего радикала из “клетки”. Те структурные параметры жидкости, которые определяют ее релаксационные свойства, должны влиять на величину f , затрудняя или облегчая релаксацию “стенок клетки”.

В настоящей работе на примере фторалкилметакрилатов (**ФАМА**) изучено влияние среды на эффективность инициирования ДАК с целью кинетического исследования роли ассоциации мономеров в этой стадии полимеризации.

Изучаемые **ФАМА** строения $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2(\text{CF}_2)_n\text{CF}_2\text{R}$, где $n = 1, 3, 5$, а $\text{R} = \text{H}$ или F , очищали 5%-ным водным раствором KOH , затем промывали водой до нейтральной реакции, сушили прокаленным Na_2SO_4 и непосредственно перед опытом перегоняли. Характеристики очищенных **ФАМА** соответствовали опи-

саным [4]. Скорость инициирования ДАК в мономерах и их растворах определяли ингибиторным методом с ингибитором гидрохиноном по продолжительности индукционного периода $\tau_{\text{инд}}$ реакции окисления ФАМА [5], а с ингибитором 2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-1-оксилем – по величине $\tau_{\text{инд}}$ реакции радикальной полимеризации этих же мономеров. Величины констант скорости инициирования k_i , установленные в указанных условиях, фактически совпадают (таблица). Скорость инициирования ДАК в среде растворителей определяли методом ЭПР по скорости расходования 2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-1-оксила [6]. Растворители гептан, бутилацетат и ацетонитрил очищали по известным методикам [7]; ДАК дважды перекристаллизовывали из этилового спирта; гидрохинон очищали многократной возгонкой, а стабильный нитроксильный радикал перекристаллизовывали из гептана.

Результаты измерения $k_i = f(T)$ в среде различных по строению ФАМА представлены в таблице, там же даны энергии активации E реакции инициирования ДАК и величины предэкспонентов A в выражении $k_i = A \exp(-E_i/RT)$, а на рис. 1 приведены типичные зависимости k_i от содержания мономеров в растворителях различной полярности: ацетонитриле, бутилацетате, гептане. Поскольку $k_i = 2fk_d$, величина k_i адекватна эффективности инициирования f с учетом постоянства

Кинетические характеристики инициирования ДАК в среде ФАМА

Мономер	R в мономере $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{R}$	$k_{\text{n}} \times 10^6, \text{с}^{-1}$						$E_{\text{n}}, \text{кДж/моль}$	$A \times 10^{-14}, \text{с}^{-1}$
		40°C	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C		
МН-1	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{H}$	0.7	<u>3.1</u>	<u>13.3</u> (13.2)	<u>41.2</u>	<u>158.4</u> (158.6)	488	130.5	29.4
МН-2	$-(\text{CF}_2)_3-\text{CF}_2\text{H}$	0.5	2.1	<u>8.3</u>	<u>29.1</u>	<u>127.7</u>	337	125.3	2.6
МН-3	$-(\text{CF}_2)_5-\text{CF}_2\text{H}$	0.4	1.7	<u>7.3</u>	<u>24.7</u>	<u>98.8</u>	313	127.2	4.8
МФ-1	$-\text{CF}_2-\text{CF}_3$	0.6	<u>2.5</u>	<u>10.5</u>	<u>37.9</u>	<u>143.8</u>	453	127.2	6.9
МФ-2	$-(\text{CF}_2)_3-\text{CF}_3$	0.5	2.2	<u>8.9</u>	<u>27.6</u>	<u>114.4</u>	374	126.3	3.8
МФ-3	$-(\text{CF}_2)_5-\text{CF}_3$	0.4	1.9	<u>7.6</u> (7.2)	<u>21.8</u>	<u>86.8</u> (88.4)	315	126.3	3.2

Примечание. Подчеркнуты экспериментальные значения k_{n} , остальные величины рассчитаны по уравнению $k_{\text{n}} = A \exp[-E_{\text{n}}/RT]$. Точность значений E_{n} лежит в пределах ± 6 кДж/моль, а $k_{\text{n}} \pm 10\%$. В скобках приведены значения k_{n} , определенные ингибиторным методом по величине $t_{\text{инд}}$ реакции полимеризации ФАМА, остальные k_{n} установлены по $t_{\text{инд}}$ реакции окисления ФАМА.

константы скорости распада k_d ДАК в средах различной природы [2]. Для растворов зависимости k_{n} от состава носят, как правило, экстремальный характер, при этом абсолютное значение k_{n} меняется не более, чем в 1.5–2 раза.

Полученные результаты интерпретированы в рамках основных представлений теории "клеточно-го эффекта" с учетом того, что реакция радикального инициирования является диффузионно-контролируемой на стадии выхода инициирующего радикала из "клетки". Предполагалось, что именно ассоциативная структура жидкой среды оказывает решающее влияние на величину $k_{\text{n}}(f)$. Молекулы ФАМА, а также молекулы растворителей (если процесс инициирования происходит в растворе), образующие "клетку", ассоциированы за счет водородных связей типа $-\text{CF}_2\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}\langle$, диполь-дипольных и иных межмолекулярных взаимодействий, которые затрудняют релаксацию "стенок клетки". Интенсификация межмолекулярных взаимодействий с соответствующим увеличением стабильности ассоциатов должна увеличить диффузионные затруднения, если среднее время жизни ассоциатов выше времени диффузионного разделения радикальной пары, которое по оценке составляет 10^{-11} – 10^{-10} с [1, с. 29]. Поэтому вероятность выхода инициирующего радикала из "клетки", количественной мерой которой служит величина f , должна быть напрямую связана

со стабильностью ассоциатов среды: чем ниже стабильность, тем выше вероятность диффузии радикала из "клетки" и соответственно выше величина $k_{\text{n}}(f)$. Следует учесть, что увеличение ММ релаксантов-молекул, составляющих жидкую среду, также приводит к диффузионным затруднениям, уменьшая значение f .

Такой подход позволил по имеющимся экспериментальным данным о величинах k_{n} (таблица, рис. 1) оценить стабильность гомоассоциатов ФАМА и использованных растворителей, а также гетероассоциатов ФАМА-растворитель. Кроме того, по характеру изменения величины k_{n} , были выявлены факторы, влияющие на стабильность гомо- и гетероассоциатов. Варьирование микровязкостных и релаксационных свойств, как функции интенсивности межмолекулярных взаимодействий и величины ММ, осуществлялось изменением числа групп $-\text{CF}_2-$ в молекуле ФАМА, а также изменением типа концевых групп ($-\text{CF}_3$ или $-\text{CF}_2\text{H}$), концентрации и полярности растворителя.

Действительно, судя по уменьшению k_{n} в 1.5–2 раза в рядах мономеров с концевыми группами $-\text{CF}_3$ и $-\text{CF}_2\text{H}$ с ростом числа групп $-\text{CF}_2-$ (таблица), стабильность гомоассоциатов ФАМА в этих рядах увеличивается, вероятно, в связи с интенсификацией межмолекулярных взаимодействий и возрастанием ММ с увеличением размера фторалкильного радикала.

Экстремальный характер зависимости $k_{\text{и}}$ от состава растворов ФАМА (рис. 1) в рамках разрабатываемого подхода отражает изменение стабильности ассоциативных структур жидкой среды по мере изменения содержания растворителя в системе. При разбавлении мономера межмолекулярные взаимодействия мономер–мономер заменяются взаимодействием мономер–растворитель. Максимумы на кривых $k_{\text{и}}$ – состав в области концентрации ацетонитрила 20 и 80 об. % (кривые 1 и 2) можно объяснить тем, что при этих соотношениях компонентов реализуется ассоциативная структура, наиболее разупорядоченная по сравнению со структурой мономера, растворителя или раствора любого другого состава. Именно такие составы растворов обеспечивают минимальные диффузионные затруднения для инициирующих радикалов. Разбавление мономера МН-1 бутилацетатом не приводит, как в случае ацетонитрила, к существенному изменению величины $k_{\text{и}}$ при содержании растворителя 20 об. % (кривые 3 и 4), или даже при 80% (кривая 3). Вполне вероятно, что разбавление МН-1 бутилацетатом не меняет микроповязки среды и времени структурной релаксации гетероассоциатов по сравнению с гомоассоциатами ФАМА в указанном диапазоне концентраций или меняет их аддитивно для такого мономера как МН-2 (кривая 4). Напротив, для растворов ФАМА в гептане характерны кривые $k_{\text{и}}$ – состав с минимумом в области содержания гептана 80 об. % (кривые 5 и 6). Неполярный гептан в отличие от полярных ацетонитрила и бутилацетата, по-видимому, сильно локализует межмолекулярные взаимодействия, приводя к большей стабильности самоассоциатов. При этом снижается эффективность инициирования f и величина $k_{\text{и}}$ вплоть до минимальных значений при концентрации гептана 80 об. % ФАМА, гептан и его растворы иного состава, судя по величинам $k_{\text{и}}$, образуют ассоциаты с меньшим временем структурной релаксации.

Ассоциаты, образующиеся в растворах МН-2, по сравнению с растворами МН-1 с равной объемной концентрацией мономера в том же самом растворителе, судя по величинам $k_{\text{и}}$ в области концентрации ФАМА ≥ 50 об. % более стабильны, что связано, вероятнее всего, с ростом ММ и соответственно межмолекулярных взаимодействий.

Таким образом, структурно-чувствительная реакция радикального инициирования позволяет кинетически зондировать ассоциативные структуры жидкости по величине эффективности радикального инициирования f . В роли зонда выступают свободные радикалы, образующиеся при распаде инициатора, выход которых из "клетки" является

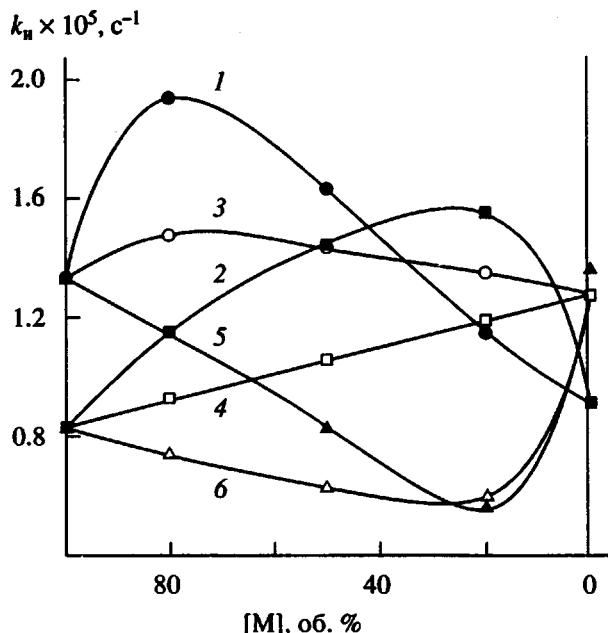


Рис. 1. Зависимость величины $k_{\text{и}}$ ДАК от концентрации ФАМА в ацетонитриле (1, 2), бутилацетате (3, 4) и гептане (5, 6) при 60°C. Мономеры МН-1 (1, 3, 5) и МН-2 (2, 4, 6).

диффузионно-контролируемым. Характер зависимости величины f от строения фторалкилметакрилатов, концентрации и типа растворителя дает возможность судить о степени устойчивости гомоассоциатов мономеров и гетероассоциатов мономер–растворитель.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.
- Смирнов Б.Р., Сухов В.Д. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 2. С. 236.
- Денисов Е.Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971.
- Рябинин В.В., Яблонский П.О., Сухов В.Д., Могилевич М.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1996. Т. 39. № 3. С. 47.
- Цепалов В.Ф., Коцюба Е.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1967. № 6. С. 1220.
- Смирнов Б.Р., Малахов А.И. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 5. С. 1112.
- Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.

The Role of Intermolecular Association in Radical Initiation in Solutions**V. V. Ryabinin*, P. O. Yablonskii**, V. D. Sukhov**, M. M. Mogilevich*, and A. A. Il'in****

* *Institute of Chemistry of Nonaqueous Solutions, Russian Academy of Sciences,
ul. Akademicheskaya 1, Ivanovo, 153045 Russia*

** *Yaroslavl State Technical University,
Moskovskii pr. 88, Yaroslavl, 150053 Russia*

Abstract—The values of the rate constants of initiation with AIBN in a medium of various fluoroalkyl methacrylates and their solutions in acetonitrile, butyl acetate, and heptane were determined. It was shown that the reaction of radical initiation is a structure-sensitive process, and the efficiency of initiation reflects the contents and stabilities of homo- and heteroassociates of the monomers in solution.