

УДК 541(64+127+515)

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНОМЕРОВ ФТОРАЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВОГО РЯДА В МАССЕ

© 1998 г. М. Б. Лачинов*, Т. Т. Гулиашвили**, Н. Р. Чхеидзе**, Н. Г. Лекишвили**

* Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова.
Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

** Тбилисский государственный университет им. И. А. Джавахишвили.
Химический факультет
380028 Тбилиси, пр. Чавчавадзе, 3

Поступила в редакцию 24.06.97 г.
Принята в печать 19.08.97 г.

Изучена кинетика радикальной полимеризации мономеров фторалкилметакрилового ряда $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n-\text{H}$ для $n = 1-3$ в массе в широком интервале степеней превращения. На начальных стадиях превращения наблюдается увеличение скорости реакции и ММ образующихся полимеров фторалкилметакрилатов при увеличении длины фторалкильного радикала мономера, что связано с падением константы бимолекулярного обрыва цепи в этом ряду. При дальнейшей полимеризации для всех членов ряда наблюдается гель-эффект. Начало автоускорения смещается в сторону больших степеней превращения, а степень проявления гель-эффекта убывает при увеличении длины фторалкильного радикала мономера. Особенности проявления гель-эффекта фторалкилметакрилатов связаны с уменьшением влияния топологической сетки зацеплений при переходе от низших к высшим членам ряда.

Радикальную полимеризацию в массе широко используют для получения современных синтетических материалов. К числу последних относятся полимерные световоды и другие полимерные материалы оптического назначения. Так, в волоконной оптике широко применяются полимеры на базе фторсодержащих акрилатов и метакрилатов, которые характеризуются высокой проводимостью в видимой области спектра, низкими значениями показателя преломления, термостабильностью и другими ценными свойствами, необходимыми для создания световодов и других материалов оптического назначения [1, 2]. Однако несмотря на многочисленные исследования, проведенные по разработке полимеров на основе фторалкилметакрилатов (**ФАМА**) для оптических волокон, до настоящего времени кинетические закономерности их полимеризации изучены мало [3, 4].

В то же время кинетические закономерности радикальной полимеризации мономеров незамещенного ряда, а именно, алкилметакрилатов (**АМА**) исследованы достаточно подробно. Так, в работе [5] были измерены кинетические константы радикальной полимеризации ряда АМА на начальных стадиях превращения. Было показано, что константа роста в этом ряду мономеров практи-

чески постоянна, а константа бимолекулярного обрыва убывает по мере увеличения размера алкильного радикала. Полимеризация этих мономеров на глубоких конверсиях сопровождается гель-эффектом, особенности проявления которого существенно зависят от длины алкильного радикала [6, 7]. Для начальных членов этого ряда, в первую очередь для ММА, автоускорение наступает при невысоких степенях превращения, и гель-эффект выражен весьма ярко. При переходе к высшим АМА начало автоускорения смещается в область более глубоких степеней превращения и сам гель-эффект постепенно вырождается.

Наблюдаемые кинетические аномалии гель-эффекта при полимеризации ММА обычно связаны с проявлением зависимости константы бимолекулярного обрыва от длины цепи, что обусловлено влиянием топологической сетки зацеплений, образующейся в реакционной массе после начала автоускорения [8, 9]. Для высших АМА влияние подобной сетки зацеплений убывает по мере увеличения длины алкильного радикала, и кинетические аномалии, связанные с проявлением зависимости константы обрыва от длины цепи, постепенно исчезают.

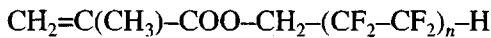
Таблица 1. Некоторые свойства мономеров ряда ФАМА

Мономер	$T_{\text{кип}}$, °C	ρ_m^{20} , г/см ³	n_D^{20}
4-ФАМА	46–46.5/1.73 кПа	1.2645	1.3740
8-ФАМА	71–71.5/1.73 кПа	1.4264	1.3570
12-ФАМА	100–100.7/1.73 кПа	1.5263	1.3490

Таблица 2. Теплоты полимеризации ФАМА и T_c ПФАМА

Мономер	ΔQ , кДж/моль	T_c , °C	ρ_p , г/см ³
4-ФАМА	57.6 ± 0.3	75	1.4050
8-ФАМА	56.0	35–70	1.6336
12-ФАМА	58.6	—	1.6380

Цель настоящей работы – изучение кинетических особенностей радикальной гомополимеризации мономеров фторалкилметакрилового ряда общей формулы



для $n = 1–3$. Одновременно с этим решали задачу исследования влияния длины фторалкильного радикала на кинетические закономерности полимеризации ФАМА на начальных и глубоких стадиях превращения на примере 1,1,3-тригидротетрафторпропилметакрилата (4-ФАМА при $n = 1$), 1,1,5-тригидрооктафторметакрилата (8-ФАМА при $n = 2$) и 1,1,7-тригидроперфторгептилметакрилата (12-ФАМА при $n = 3$). Полимеризацию этих мономеров ранее систематически не изучали, а продукты их гомо- и сополимеризации весьма перспективны для создания оптических материалов с полным внутренним отражением.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономеры ряда ФАМА получали по методике [10] реакцией метакрилоилхлорида с соответствующим фторированным спиртом или этерификацией метакриловой кислоты (в присутствии ингибитора неозона Д). Полученные мономеры непосредственно перед полимеризацией очищали двукратной перегонкой на ректификационной колонке. Основные физические характеристики мономеров приведены в табл. 1.

Полимеризацию инициировали термическим разложением пероксида бензоила, который предварительно очищали перекристаллизацией из этанола. Мономерные смеси для кинетических исследований, содержащие инициатор в необходимых количествах, освобождали от растворенного кисло-

рода последовательным замораживанием–размораживанием при пониженном давлении. Полимеризацию проводили в массе, в запаянных ампулах, предварительно вакуумированных от кислорода воздуха. Кинетику полимеризации измеряли на микрокалориметре ДАК-1-1А в изотермических условиях при 60°C. Скорости полимеризации рассчитывали исходя из скоростей тепловыделения, использованные при этом значения плотностей мономеров и полимеров даны в табл. 1 и 2. Интегрирование полученных калориметрических кривых проводили методом Симпсона; степень превращения мономеров в продуктах полимеризации контролировали гравиметрически.

Характеристические вязкости продуктов реакции определяли с помощью вискозиметра Уббеледе в растворе в диоксане при 30°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основным методом изучения кинетики полимеризации мономеров фторалкилметакрилового ряда была выбрана изотермическая калориметрия. В связи с отсутствием в справочной литературе данных о тепловых эффектах их полимеризации необходимо измерить эти величины. Полимеризацию изучали при 60°C, эта температура близка или превышает температуру стеклования конечных продуктов реакции, в связи с чем при определении теплот полимеризации ФАМА предполагали полное превращение мономера в полимер. Полученные значения величин ΔQ и температуры стеклования образующихся полимеров приведены в табл. 2. Видно, что теплота полимеризации мономеров ряда ФАМА весьма близка к величине теплоты полимеризации незамещенных мономеров ряда АМА [11], и заметное

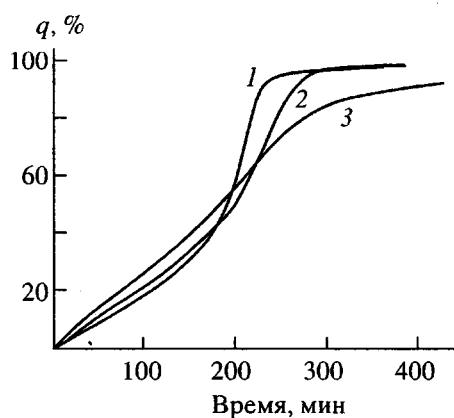


Рис. 1. Зависимость степени превращения от времени реакции при полимеризации 4-ФАМА (1), 8-ФАМА (2) и 12-ФАМА (3). [Пероксид бензоила] = 5×10^{-3} моль/л, $T = 60^\circ\text{C}$.

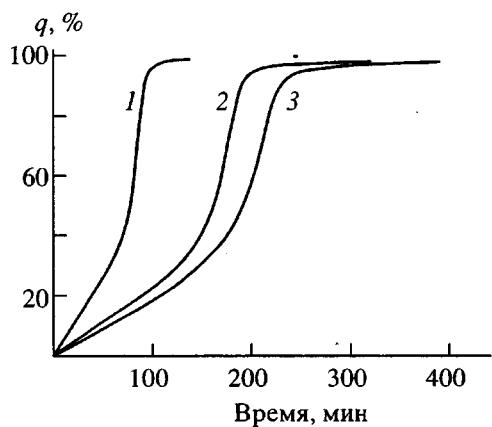


Рис. 2. Зависимость степени превращения от времени реакции при полимеризации 4-ФАМА. [Пероксид бензоила] = 5×10^{-2} (1), 1×10^{-2} (2) и 5×10^{-3} моль/л (3), $T = 60^\circ\text{C}$.

влияние длины фторалкильного радикала на этот параметр полимеризации отсутствует. Данный результат в соответствии с правилом Поляни–Семенова позволяет считать, что константы роста цепи мономеров ряда ФАМА с точностью до предэкспоненциального множителя равны между собой.

На рис. 1 приведены интегральные кинетические кривые полимеризации трех мономеров ряда ФАМА. Для полимеризации этих мономеров в начале реакции наблюдается линейный участок с постоянной скоростью полимеризации, за которым следует автоускорение. Причем начальные скорости полимеризации фторалкилметакрилатов возрастают по мере увеличения размера алкильного радикала, а степень проявления гель-эффекта при этом убывает. Аналогичную картину влияния длины алкильного радикала наблюдали ранее при радикальной полимеризации в массе незамещенных мономеров алкилметакрилового ряда [7, 9].

Для получения более подробной информации о кинетических параметрах полимеризации фторалкилметакрилатов был поставлен эксперимент для 4-ФАМА и 8-ФАМА при различных исходных концентрациях – пероксида бензоила в мономере. Соответствующие кривые полимеризации 4-ФАМА представлены на рис. 2 и рис. 3. За в координатах степень превращения q –время t и скорость полимеризации w –степень превращения q . Как и следовало ожидать, при увеличении концентрации пероксида бензоила растут начальные скорости полимеризации и сокращается общее время достижения конечной степени превращения. Рост начальных скоростей полимеризации 4-ФАМА происходит в соответствии с порядком 0.5 по концентрации пероксида бензоила. Полученные данные позволили рассчитать некоторые параметры элементарных стадий полимеризации фторалкилметакрилатов. При определении скорости

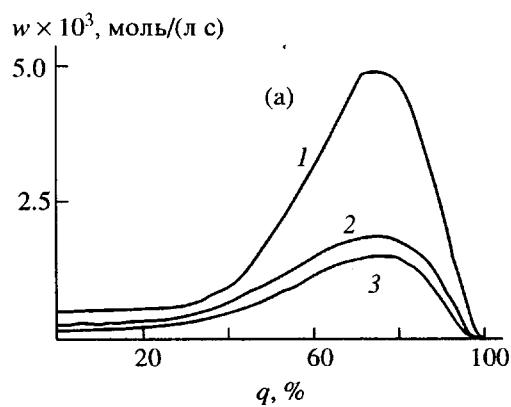


Рис. 3. Зависимости скорости полимеризации от степени превращения в процессе полимеризации 4-ФАМА (а) и 8-ФАМА (б). [Пероксид бензоила] = 5×10^{-2} (1), 1×10^{-2} (2) и 5×10^{-3} моль/л (3), $T = 60^\circ\text{C}$.

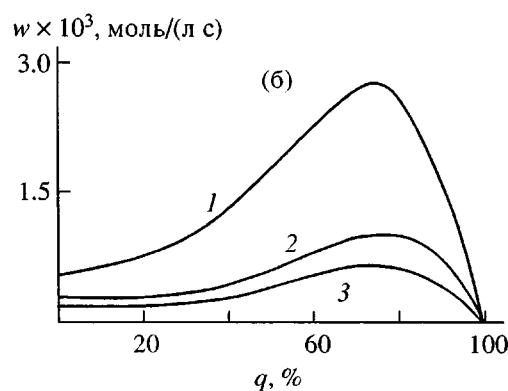


Таблица 3. Кинетические параметры радикальной полимеризации ФАМА в массе на начальных стадиях превращения (60°C)

Мономер	$w_0 \times 10^5$, моль/(л с)	$k_p/k_o^{1/2}$, [л/(моль с)] $^{1/2}$	$k_o \times 10^{-6}$, л/(моль с)	v	[η], г/дл
4-ФАМА	2.8	0.175 ± 0.015	15.3	5900	2.46
8-ФАМА	3.6	0.25 ± 0.02	7.5	6700	2.69
12-ФАМА	4.6	0.31	4.9	7500	2.77

Примечание. При расчетах предполагали, что эффективность инициирования пероксида бензола и константа роста цепи в ряду мономеров ФАМА постоянны и составляют $f = 0.5$, а $k_p = 685$ л/(моль с).

инициирования 4-ФАМА и остальных ФАМА исходили из известного значения константы распада $10^{14} \exp(-29400/RT) = 5.09 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ при 60°C [12]. Из этих расчетов была определена величина

отношения $k_p/k_o^{1/2}$ для полимеризации 4-ФАМА, значение которой наряду с другими рассчитанными кинетическими параметрами представлены в табл. 3.

Аналогичный кинетический эксперимент был проведен и для 8-ФАМА. На рис. 4 и рис. 3б представлены кинетические кривые полимеризации этого мономера в координатах $q-t$ и $w-q$. И в этом случае изменение концентрации инициатора приводит к изменению кривых полимеризации подобно тому, как это ранее наблюдали в ряду АМА. Результаты расчета кинетических параметров начальных стадий радикальной полимеризации трех изученных мономеров ряда ФАМА приведены в табл. 3. Величина отношения $k_p/k_o^{1/2}$ последовательно возрастает при переходе от 4-ФАМА к 12-ФАМА с учетом сделанного предположения о неизменности скорости инициирования для этих мономеров. Отметим также, что величина $k_p/k_o^{1/2}$ для 4-ФАМА в ~1.5 раза превышает соответствующую величину для метилметакрилата, который можно рассматривать и в качестве первого члена ряда ФАМА.

На рис. 5 представлены зависимости скоростей полимеризации трех ФАМА от степени превращения при одинаковых условиях. Видно, что общая тенденция в изменении скоростей реакции на начальных стадиях превращения (вставка) при увеличении длины фторированного алкильного радикала мономеров ряда ФАМА происходит подобно тому, как это наблюдали при полимеризации незамещенных мономеров ряда АМА [6, 7]. Эта аналогия в кинетическом поведении двух рядов мономеров позволила нам провести ряд дополнительных кинетических расчетов, в частности, предполагая постоянство k_p в ряду ФАМА (справедливость такого допущения отмечена выше) определить изменение k_o для указанных мономеров. Результаты этих расчетов также представлены в табл. 3. Видно, что константа бимолекулярного обрыва при полимеризации мономеров ФАМА закономерно уменьшается с увеличением

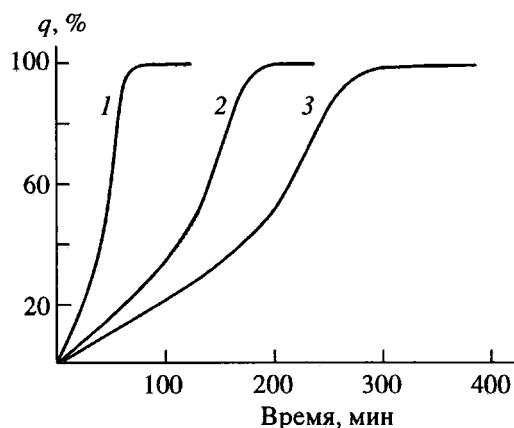


Рис. 4. Зависимость степени превращения от времени реакции при полимеризации 8-ФАМА. [Пероксид бензоила] = 5×10^{-2} (1), 1×10^{-2} (2) и 5×10^{-3} моль/л (3), $T = 60^\circ\text{C}$.

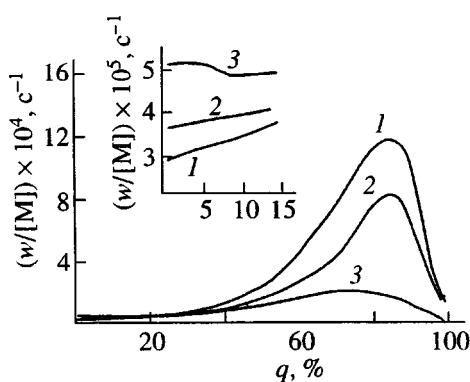


Рис. 5. Зависимости приведенной скорости полимеризации от степени превращения при полимеризации 4-ФАМА (1), 8-ФАМА (2) и 12-ФАМА (3). [Пероксид бензоила] = 5×10^{-3} моль/л, $T = 60^\circ\text{C}$. Пояснения в тексте.

Таблица 4. Характеристики кинетической стадии гель-эффекта при полимеризации мономеров ряда ФАМА ([пероксид бензола] = 5×10^{-3} моль/л, $T = 60^\circ\text{C}$)

Мономер	q_a	w_{\max}/w_0	$(w/[M])_{\max}/(w[M])_0$	[η], г/дл
4-ФАМА	0.15–0.16	8.7	35	3.67
8-ФАМА	0.23–0.25	4.0	25	3.20
12-ФАМА	0.33–0.35	1.5	4	2.89

длины заместителя. Одновременно возрастает длина кинетических цепей в этом ряду, что подтверждают данные по характеристическим вязкостям полимеров, полученных на начальных стадиях превращения. Отсутствие данных по константам Марка–Куна–Хаувинка не позволило вычислить молекулярную массу ПФАМА.

Аналогия в поведении мономеров ряда ФАМА с мономерами ряда АМА наблюдается не только на начальных, но и на последующих стадиях превращения. В табл. 4 приведены характеристики начала автоускорения при полимеризации мономеров ФАМА и интенсивности гель-эффекта. Как известно, начало гель-эффекта характеризует изменение механизма диффузионного контроля реакции бимолекулярного обрыва в ходе радикальной полимеризации [13]. В ряду ФАМА оно смещается в сторону больших степеней превращения при увеличении длины фторалкильного заместителя мономера при прочих одинаковых условиях. На примерах полимеризации 4-ФАМА и 8-ФАМА было показано, что увеличение концентрации инициатора в мономерной смеси повышает конверсию начала автоускорения. Последний результат естественно связать с уменьшением ММ образующихся полимеров при изменении скорости инициирования и необходимостью достижения более высоких степеней превращения мономера для формирования в реакционной массе сетки зацеплений, приводящей к автоускорению полимеризации.

Рост длины алкильного заместителя в ряду ФАМА приводит к смещению начала автоускорения в область более высоких конверсий, хотя длина кинетических цепей и ММ также возрастают в указанном ряду. Это может происходить, если плотность сетки зацеплений в ряду полимеров ФАМА уменьшается, а расстояние между узлами зацеплений соответственно увеличивается, как это происходит в ряду незамещенных полимеров [14]. Понижение интенсивности гель-эффекта в ряду ФАМА и характеристических вязкостей образцов ПФАМА, выделенных при полном превращении мономеров, подтверждает это предположение. Следует отметить, что изменение ММ на начальных и предельных стадиях превращения происходит антибатно и коррелирует с предполагаемым изменением константы бимолекулярного

обрыва в ряду ФАМА на разных участках полимеризации.

Таким образом, проведенное исследование позволило установить основные кинетические закономерности радикальной полимеризации мономеров изученного ряда ФАМА в массе в широком интервале степеней превращения, а также определить влияние природы мономера на изменение кинетических параметров полимеризации на начальных и глубоких стадиях превращения в зависимости от длины фторалкильного радикала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Асатиани Л.П., Лекишвили Н.Г., Чагулов В.С., Рубинштейн Г.М. Функциональная классификация полимеров оптического назначения. Тбилиси: ТГУ, 1990.
2. Лекишвили Н.Г., Рубинштейн Г.М., Асатиани Л.П. Полимерные световоды: получение, возможности, перспективы. Тбилиси: ТГУ, 1994.
3. Лекишвили Н.Г., Зайцева В.В., Ткачук С.Б., Сандзе Н.С., Чагулов В.С. //Сообщ. АН ГрССР. 1990. Т. 39. № 3. С. 513.
4. Kodaira K., Ito K. // Nagoya Kogyo Gijutsu Shikenjou Houkoku. 1982. V. 31. № 1/2. P. 22.
5. Платэ Н.А., Пономаренко С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 12. С. 2635.
6. Лачинов М.Б., Симонян Р.А., Георгиева Т.Г., Зубов В.П., Кабанов В.А. // J. Polym. Sci. A. 1979. V. 17. № 2. P. 613.
7. Череп Е.И., Лачинов М.Б., Зубов В.П., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 3. С. 165.
8. Soh C.K., Sundberg D.C. // J. Polym. Sci. 1982. V. 20. № 5. P. 1299, 1315, 1331, 1345.
9. Иванов В.А., Каминский В.А., Брун Е.Б., Королев Б.А., Лачинов М.Б. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 1. С. 1442.
10. Гольдин Г.С., Авербах К.О., Некрасова Л.А., Лавыгин И.А., Лейтан О.В., Чадышева Н.В. // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58. № 6. С. 1349.

11. Череп Е.И. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1984.
12. Tobolsky A.V., Baysal B. // J. Polym. Sci. 1953. V. 11. P. 471.
13. Litvinenko G.I., Kaminsky V.A. // Progress in Reaction Kinetics. 1994. V. 19. № 2. P. 139.
14. Ferry J.D. Viscoelastic Properties of Polymers. New York: Wiley, 1970.

Kinetics of the Bulk Radical Polymerization of Fluoroalkyl Methacrylate Monomers

М. В. Лачинов*, Т. Т. Гулиашвили, Н. Р. Чххеидзе**, и Н. Г. Лекишвили****

* Department of Chemistry, Moscow State University,
Vorob'evy Gory, Moscow, 119899 Russia

** Department of Chemistry, Tbilisi State University,
pr. Chavchavadze 3, Tbilisi, 380028 Georgia

Abstract—Kinetics of the bulk radical polymerization of the fluoroalkyl methacrylate monomers of the series $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n-\text{H}$ ($n = 1-3$) was studied within a wide range of conversions. At the initial stages, the rate of polymerization and the molecular masses of poly(fluoroalkyl methacrylate)s increase with the length of fluoroalkyl radical of the monomer. This is associated with a drop in the rate constant of bimolecular chain termination in this series. During the further polymerization, the gel effect is observed for all members of the series. The onset of autoacceleration shifts to higher conversions, and the extent of the gel effect manifestation falls down with increasing the length of fluoroalkyl radical of the monomer. The specific features of the gel effect in the series of fluoroalkyl methacrylates are related to decreasing influence of the topological network of entanglements on the passage from lower to higher members of the series.