

УДК 541.64:547.792:678.744

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ФТОРАЛКИЛАКРИЛАТОВ И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

В. И. Мельниченко*, К. И. Манько

Донецкий национальный университет имени Василя Стуса, г. Винница, Украина

В процессе радикальной сополимеризации 1,1,3-тригидроперфторпропилметакрилата, 1,1,5-тригидроперфтораamilметакрилата, 1,1,5-тригидроперфтораamilакрилата с метилметакрилатом на скорость реакции и состав сополимера существенно влияет ассоциативная природа фторалкилакрилатов. Зависимости скорости сополимеризации от состава исходной мономерной смеси интерпретированы в рамках модели об ассоциатах-заготовках, в которых взаимное расположение молекул мономера благоприятно для реакции роста полимерной цепи. Экспериментально определены составы сополимеров, на основе которых методом Майо–Льюиса рассчитаны константы сополимеризации в температурном интервале 65–90 °С. При низких температурах сополимер обогащен фторированным компонентом, при более высоких наблюдается точка азеотропа. Равновесная степень набухания синтезированных сополимеров в физиологическом растворе при 37 °С меняется в пределах 0,04–0,48 %. Температура стеклования сополимеров в зависимости от состава находится в интервале 72–86 °С.

Ключевые слова: сополимер, фторалкилакрилат, метилметакрилат, температура стеклования, набухание.

Введение

Присутствие фтора в составе макромолекулы существенно влияет на физические свойства полимеров, повышает их термостойкость [1], стойкость к действию окислителей и других химических реагентов [2], улучшает оптические свойства [3]. Из полифторированных карбо- и гетероцепных полимеров широкое применение в современной технике нашли полифторалкил(мет)акрилаты, некоторые закономерности синтеза и физические свойства которых описаны в литературе [4, 5]. Не меньший интерес представляют сополимеры фторированных мономеров с виниловыми мономерами, например, метилметакрилатом, стиролом, метакриловой и акриловой кислотами, которые сохраняют специфические свойства, обусловленные присутствием атомов фтора, но лишены некоторых, присущих полифторалкил-(мет)акрилатам [6], недостатков: гидрофобность, текучесть на холоду, низкие температуры стеклования, высокая стоимость исходных мономеров. Несмотря на широкое практическое значение этих материалов, многие теоретические и практические аспекты синтеза полимеров с определенными физико-механическими

свойствами в настоящее время остаются не выясненными.

Целью данной работы было исследование механизма радикальной сополимеризации 1,1,3-тригидроперфторпропилметакрилата (Ф1), 1,1,5-тригидроперфтораamilметакрилата (Ф2) 1,1,5-тригидроперфтораamilакрилата (ФА) с метилметакрилатом (ММА), а также изучение физико-механических свойств синтезированных сополимеров.

Экспериментальная часть

Очистку мономеров проводили путем перегонки их в вакууме в атмосфере азота. Сополимеризацию Ф1, Ф2, ФА с ММА проводили в массе при температуре 45 °С, 65 °С, 90 °С до конверсии мономера не выше 10 %. В качестве инициатора использовали пероксид лаурилы (ПЛ), концентрация которого составляла $5 \cdot 10^{-3}$ (при 45 °С) и $5 \cdot 10^{-4}$ (при 65 °С) моль/моль мономерной смеси. При исследовании сополимеризации при 90 °С использовали пероксид дикумила (ПДК) концентрацией $2 \cdot 10^{-3}$ моль/моль мономерной смеси. Содержание фторированных компонентов в мономерной смеси варьировали от 9,09 до 83,3 % мол. Кинетику процесса сополимери-

* E-mail: v.melnychenko@donnu.edu.ua

© В. И. Мельниченко, К. И. Манько, 2017

заций на начальных стадиях изучали дилатометрическим методом. Сополимеры выделяли переосаждением из ацетона в метанол. Состав сополимеров определяли методом ИК-спектроскопии. В качестве аналитической полосы использовали колебания $-\text{CF}_2$ -групп при 800 см^{-1} [6]. ИК-спектры сополимеров снимали на спектрометре Specord 75-IR в растворе ацетонитрила, используя кюветы из КВг с толщиной слоя 0,4 см. Методом вискозиметрии при температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$ определяли характеристическую вязкость $[\eta]$ растворов данных полимеров в «хорошем» растворителе (ацетон) и $[\eta]_\theta$ в θ -растворителе (смесь ацетона и изопропилового спирта в соотношении 3:2). Равновесную степень набухания синтезированных (со)полимеров в физиологическом растворе при $37 \text{ }^\circ\text{C}$ определяли по методу [7]. Термомеханические свойства полимеров исследовали методом [8].

На рис. 1 и 2 представлены зависимости начальной скорости сополимеризации фторированных мономеров с метилметакрилатом от состава исходной мономерной смеси. Видно, что характер зависимостей в большей степени зависит от температуры процесса и значительно в меньшей – от строения фторалкилметакрилатов.

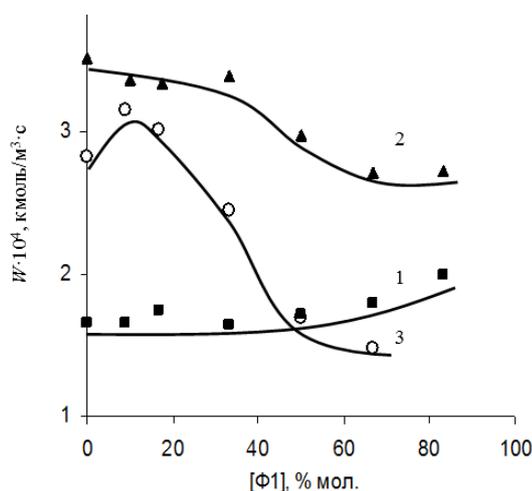


Рис. 1. Зависимость скорости сополимеризации (W) Ф1 с ММА от концентрации Ф1 в исходной мономерной смеси. Температура, $^\circ\text{C}$ (концентрация инициатора, моль/моль): 1 – 45 ($[\text{ПЛ}] = 5 \cdot 10^{-3}$), 2 – 65 ($[\text{ПЛ}] = 5 \cdot 10^{-4}$), 3 – 90 ($[\text{ПДК}] = 2 \cdot 10^{-3}$)

Так, если при $45 \text{ }^\circ\text{C}$ увеличение количества Ф1 в мономерной смеси практически не влияет на скорость сополимеризации (рис. 1,

кривая 1), то при $65 \text{ }^\circ\text{C}$ и, особенно, при $90 \text{ }^\circ\text{C}$ увеличение доли Ф1 приводит сначала к некоторому возрастанию скорости, а затем к ее существенному снижению, хотя, исходя из того, что фторметакрилаты являются менее реакционно-способными мономерами по сравнению с метилметакрилатом, следовало ожидать постоянного снижения скорости сополимеризации.

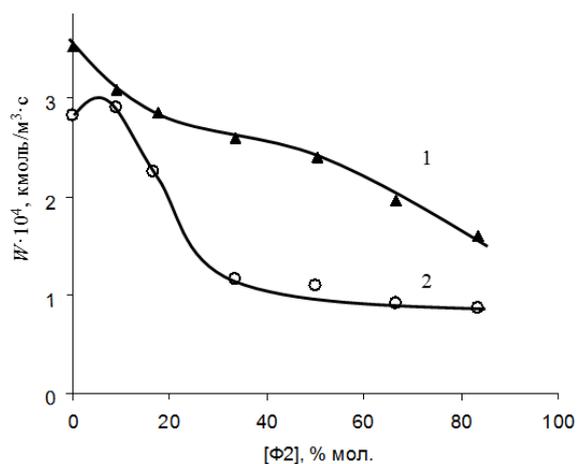


Рис. 2. Зависимость скорости сополимеризации (W) Ф2 с ММА от концентрации Ф2 в исходной мономерной смеси. Температура, $^\circ\text{C}$ (концентрация инициатора, моль/моль): 1 – 65 ($[\text{ПЛ}] = 5 \cdot 10^{-4}$), 2 – 90 ($[\text{ПДК}] = 2 \cdot 10^{-3}$)

Наблюдающийся характер изменения скорости свидетельствует о значительных межмолекулярных взаимодействиях в мономерной смеси, обусловленных ассоциативной природой фторалкилметакрилатов [9, 10]. Полученные данные можно интерпретировать в рамках модели об ассоциатах-«заготовках», которую предложили авторы работы [11], исследуя полимеризацию высших акил(мет)акрилатов. Согласно этой модели, ассоциаты-«заготовки» – это достаточно долгоживущие регулярные ассоциаты, в которых взаимное положение молекул благоприятно для протекания реакции роста полимерной цепи. Условием долгоживучести таких ассоциатов является соотношение $\tau_\phi > \tau_x$, где τ_ϕ – среднее время жизни ассоциативных связей, а τ_x – средняя продолжительность элементарного акта роста полимерных цепей. При высоких температурах величины τ_ϕ имеют слишком низкие значения, не удовлетворяющие условию $\tau_\phi > \tau_x$. Исходя из этого, возрастание скорости сополимеризации Ф1 с ММА при $45 \text{ }^\circ\text{C}$

можно объяснить тем, что позиционная и ориентационная упорядоченность молекул мономеров благоприятствует протеканию реакции полимеризации.

При повышении температуры до 65 °С происходит, по-видимому, разрушение гомоассоциатов, благоприятствующих протеканию реакции сополимеризации, о чем свидетельствует практически равномерное снижение скорости процесса с ростом количества фторированного компонента (рис. 1, кривая 2, рис. 2, кривая 1). При 90 °С кривая зависимости скорости сополимеризации от состава мономерной смеси имеет S-образный вид, причем максимум наблюдается при небольших концентрациях фторированного компонента. Это может свидетельствовать об образовании ассоциативных структур между фторметакрилатом и ММА, в которых расположение двойных связей мономеров способствует более быстрому переносу активного реакционного центра. При более высоком содержании фторированного мономера в исходной мономерной смеси эти структурные образования, по-видимому, разрушаются, причем для мономера Ф2 с более длинным фторалкильным заместителем они распадаются раньше, чем для Ф1.

На рис. 3 и 4 представлены зависимости состава образующегося сополимера от состава исходной мономерной смеси. Как видно из представленных данных, изменение температурного режима сополимеризации существенно влияет на состав образующегося полимера. Если при низких температурах сополимер, образующийся во всем интервале составов, обогащен фторированным компонентом, то с повышением температуры появляется точка азеотропа, положение которой определяется типом мономеров и температурой процесса. При сополимеризации с ФА сополимер обогащен звеньями ММА (рис. 4, кривая 3). На основании данных о составе сополимера графическим методом Майо–Льюиса были рассчитаны константы сополимеризации r_1 и r_2 для всех изученных систем и температур. Полученные значения представлены в табл. 1. Уменьшение константы r_1 с ростом температуры свидетельствует о том, что в

определенной мере изменяется механизм реакции сополимеризации.

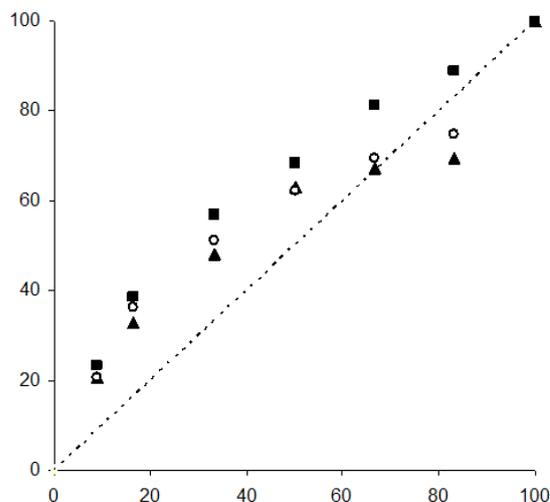


Рис. 3. Зависимость содержания звеньев Ф1 в сополимере m_1 (мол. %) от содержания Ф1 в исходной мономерной смеси M_1 (мол. %). Температура, °С: 1 (■) – 45, 2 (○) – 65, 3 (▲) – 90.

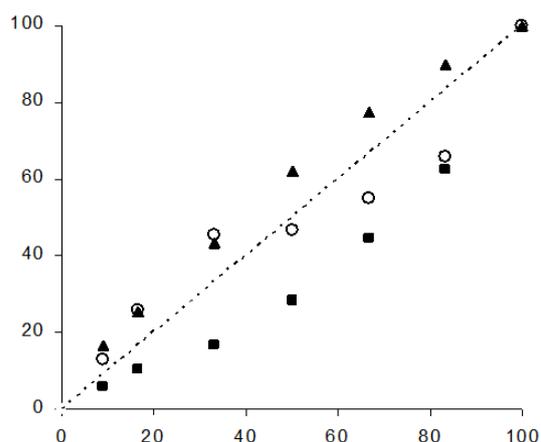


Рис. 4. Зависимость содержания звеньев Ф2, ФА в сополимерах m_1 (мол. %) от содержания Ф1, ФА в исходной мономерной смеси M_1 (мол. %). Состав мономерной смеси (температура, °С): 1 (▲), 2 (○) – Ф2–ММА (65, 90), 3 (■) – ФА–ММА (65).

Таблица 1. Температурная зависимость констант сополимеризации фторалкил(мет)акрилатов (M_1) с метилметакрилатом (M_2)

M_1	Температура сополимеризации, °С							
	45		65		75		90	
	r_1	r_2	r_1	r_2	r_1	r_2	r_1	r_2
Ф1	1,65	0,25	0,85	0,20	0,80	0,85	0,76	0,23
Ф2	-	-	1,82	0,65	0,72	0,59	0,25	0,50
ФА	-	-	0,30	2,40	0,23	1,54	-	-

Это хорошо согласуется как с данными по скорости сополимеризации, так и с ассоциативной природой фторметакрилатов, которая проявляется тем заметнее, чем ниже температура процесса. Растущий макрорадикал, вступая во взаимодействие с двойной связью ассоциированного мономера, может быть либо экранирован, либо, при соответствующей ориентации молекул, способен быстро взаимодействовать со всеми ассоциированными молекулами. В первом случае наблюдается замедление процесса (фторакрилат), во втором – ускорение и возрастание доли звеньев мономера, склонного к ассоциации, в сополимере (фторметакрилаты). Несмотря на то, что молекулы ФА ассоциированы в большей степени, чем Ф2 [10], влияние ассоциации на процесс сополимеризации системы ФА–ММА носит другой характер. Отсутствие метильного заместителя при двойной связи во фторакрилате обуславливает образование ассоциатов с неблагоприятной ориентацией двойных связей молекул ФА, что создает стерические препятствия при «эстафетной» передаче активного центра по цепочке ассоциата.

Из представленных кинетических данных следует, что химический состав синтезированного сополимера с ростом конверсии мономеров будет изменяться, исключение составляют лишь точки азеотропа. В связи с этим затрудняется интерпретация экспериментальных данных, особенно это относится к растворам сополимеров. Тем не менее, используя значения характеристической вязкости в хорошем и θ -растворителе, предпринята попытка оценить коэффициент набухания макромолекул (α) для исследуемых сополимеров по формуле [12]:

$$\alpha = \left(\frac{[\eta]}{[\eta]_0} \right)^{1/3}.$$

Как видно из табл. 2, для полифторалкил(мет)акрилатов значения α мало различаются между собой. Для сополимеров увеличение доли фторированного компонента приводит к росту значения α . Так как α в какой-то мере служит характеристикой гибкости макромолекулы, то из полученных данных следует, что возрастание количества звеньев

ММА в сополимере способствует образованию более жесткоцепного полимера.

Таблица 2. Гидродинамические и термомеханические свойства сополимеров на основе фторалкил(мет)акрилатов (ФАМА) и ММА

Состав мономерной смеси, мол. %	Q , %	$k \cdot 10^2$, сек ⁻¹	α	$T_{ст}$, °C
Ф1:				
9,1	1,19	0,64	1,168	86
16,6	2,17	2,65	1,126	91
33,3	1,14	1,90	1,143	87
50,0	0,33	1,19	1,105	87
66,7	0,35	2,70	1,090	79
100	0,21	1,35	1,007	40
Ф2:				
12,5	0,99	0,40	1,031	79
17,8	0,25	0,55	1,109	78
32,0	0,18	0,72	1,129	76
43,0	0,08	2,10	1,084	72
100	0,04	1,42	1,023	24
ФА:				
12,5	0,48	2,90	1,058	77
18,3	0,47	2,80	1,026	76
33,4	0,43	4,04	1,017	78
100	0,14	1,26	1,083	*
ММА:				
100	0,91	0,22	1,304	102,0

* Методом [9] не удалось определить $T_{ст}$ поли-ФА.

Изучали кинетику набухания синтезированных полимеров в физиологическом растворе при 37 °C (как предполагаемых материалов для жестких контактных линз). Максимальная равновесная степень набухания (Q) исследуемых полимеров достигается через 10 суток и остается неизменной в дальнейшем в течение последующих 25 суток. Величины констант скорости набухания (k), рассчитанные по зависимости $\lg Q$ от времени τ , указывают на низкую скорость набухания данных сополимеров в физиологическом растворе. Равновесная степень набухания поли-ММА не превышает 1 % и выше степени набухания фторсодержащих полимеров. Для сополимеров значения Q изменяются от 0,08 до 0,48 % в зависимости от содержания фторированного компонента в сополимере. Исключение составляет сополимер Ф1 с ММА, равновесная степень набухания которого выше, чем для поли-ММА и достигает значения 2,17 %.

Температури стеклования ($T_{ст}$) полифтор(алкил)метакрилатов имеют значения на 60–70 °С ниже, чем для поли-ММА (табл. 2), что свидетельствует о большей гибкости их основных цепей. Свой вклад в изменение температуры стеклования вносит также длина фторалкильного заместителя. Увеличение длины бокового заместителя в поли-Ф2 приводит к уменьшению $T_{ст}$ на 15 °С по сравнению с поли-Ф1. Для сополимеров наблюдается зависимость температуры стеклования от состава сополимера: увеличение доли фторированного компонента от 10 до 70 % мол. приводит к снижению температуры стеклования на 10 °С.

Выводы

Установлено, что в процессе радикальной сополимеризации 1,1,3-тригидроперфторпропилметакрилата, 1,1,5-тригидроперфторамилметакрилата, 1,1,5-тригидроперфторамилакрилата с метилметакрилатом на скорость реакции и состав сополимера существенно влияет ассоциативная природа фторалкилакрилатов. Экспериментально определены составы сополимеров, рассчитаны константы сополимеризации в температурном интервале 65–90 °С. Равновесная степень набухания синтезированных сополимеров в физиологическом растворе при 37 °С меняется в пределах 0,04–0,48%. Температура стеклования сополимеров в зависимости от состава находится в интервале 72–86 °С.

Список литературы

1. Исикава Н. Соединения фтора. Синтез и применение. М.: Мир, 1990. 407 с.

2. α -Fluoroacrylates: synthesis, properties and use / Boguslavskaya L. S., Panteleeva I. Y., Morozova T. V. et al. *Russian Chemical Reviews*. 1990. Vol. 59, N 9. P. 1555–1575. DOI: 10.1070/rc1990v059n09abeh003563

3. Троицкий Б. Б., Троицкая Л. С. Применение полимеров в волоконной оптике. *Пласт. массы*. 1987. № 4. С. 21–57.

4. Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров: Межвузовский сборник / Под ред. Семчикова Ю. Д. Горький: ГГУ, 1984. 112 с.

5. Fluorinated oligomers, telomers and (co)polymers: synthesis and applications / Ameduri B., Boutevin B., Guida-Pietrasanta F., Rousseau A. *J. Fluor. Chem.* 2001. N 2. P. 397–409.

6. ИК-спектроскопическое изучение полифторалкил(мет)акрилатов, используемых в волоконной оптике / Пахомов П. М., Яковлева О. Е., Перепелица Н. М., Хижняк С. Д. *Высокомолекулярная химия А*. 1995. Т. 37, № 2. С. 223–229.

7. Практикум по химии и физике полимеров / Под ред. Куренкова В.Ф. М.: Химия, 1990. 304 с.

8. Горощева А. М., Белгородская К. Б., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972. 416 с.

9. Ассоциация молекул н-фторалкил(мет)акрилатов и их углеводородных аналогов / Будовская Л. Д., Иванова В. Н., Оскар Л. Н. и др. *Журн. физ. хим.* 1989. Т. 63, № 5. С. 1231–1238.

10. Перепелицина Е. О. Роль межмолекулярных взаимодействий в процессах радикально-цепной полимеризации (на примере гомополимеризации и сополимеризации нонилакрилата): Автореф. дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.06 / Ин-т пробл. хим. физ. РАН. Черноголовка (Моск. обл.), 2004. 21 с.

11. О реакционной способности некоторых фтор(мет)акрилатов / Лекишвили Н. Г., Зайцева В. В., Ткачук С. Б. и др. *Сообщ. АН Грузинской ССР*. 1990. Т. 139, № 3. С. 513–516.

12. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М.: Мир, 1967. 398 с.

Рукопис надійшов до редакції 21.11.2016

УДК 541.64:547.792:678.744

Фізико-хімічні властивості кополімерів на основі фторалкілакрилатів і метилметакрилату

В.І. Мельниченко, К.І. Манько

У процесі радикальної кополімеризації 1,1,3-тригідроперфторпропилметакрилату, 1,1,5-тригідроперфторамілакрилату з метилметакрилатом на швидкість реакції і склад кополімеру значно впливає асоціативна природа фторалкілакрилатів. Залежності швидкості кополімеризації від складу початкової мономерної суміші інтерпретовані в рамках моделі про асоціати-заготовки, в яких взаємне розташування молекул мономеру сприятливе для реакції росту полімерного ланцюга. Експериментально визначені склади кополімерів, на основі яких методом Майо–Льюїса розраховані константи кополімеризації в температурному інтервалі 65–90 °С. При низьких температурах кополімер збагачений фторованим компонентом, при більш високих спостерігається точка азеотропу. Рівноважний ступінь набрякання синтезованих кополімерів у фізіологічному розчині при 37 °С змінюється в межах 0,04–0,48 %. Температура склування кополімерів у залежності від складу знаходиться в інтервалі 72–86 °С.

Ключові слова: кополімер, фторалкілакрилат, метилметакрилат, температура склування, набрякання.

Physico-chemical properties of copolymers based on methyl methacrylate and fluoralkylacrylates

V. I. Melnychenko, K. I. Manko

Vasyl' Stus Donetsk National University, Vinnytsya, Ukraine

In the process of radical copolymerization of 1,1,3-trihydroperfluoropentanol, 1,1,5-trihydroperfluoropentanol, 1,1,5-trihydroperfluoropentanol with methyl methacrylate the rate of reaction and the composition of copolymer significantly depend on the associative nature of peralkylates. Dependence of the rate of copolymerization of the composition of the initial monomer mixture is interpreted in terms of the model about the associates-the blanks, in which the mutual arrangement of the molecules of the monomer is favorable for the growth response of the polymer chain. The experimentally determined composition of copolymers were used to calculate copolymerization constants in the temperature range of 65–90 °C by the Mayo–Lewis method. At low temperatures, the copolymer is enriched by the fluorinated component, at higher values the azeotrope is observed. The equilibrium swelling degree of the synthesized copolymers in physiological solution at 37 °C varies between 0.04–0.48 %. The glass transition temperature of the copolymers depending on the composition is in the range of 72–86 °C.

Keywords: copolymer, coralcalcium, methyl methacrylate, the glass transition temperature, swelling.

References

1. Isikava, N. *Soedineniia flora. Sintez i primenie* [Fluorine compounds. Synthesis and application]. Moskva: Mir, 1990. (in Russian)
2. Boguslavskaya, L. S.; Panteleeva, I. Y.; Morozova, T. V.; Kartashov, A. V.; Chuvatkin, N. N. α -Fluoroacrylates: synthesis, properties and use. *Russian Chemical Reviews* **1990**, 59 (9), 906–917 DOI: 10.1070/rc1990v059n09abeh003563
3. Troitckii, B. B.; Troitckaia, L. S. *Primenenie polimerov v volokonnoi optike* [Application of polymers in fiber optics]. *Plasticheskie massy* **1987**, 4, 21–57. (in Russian)
4. *Fiziko-khimicheskie osnovy sinteza i pererabotki polimerov: Mezhdvuzovskii sbornik* [Physical and chemical bases of synthesis and processing of polymers: Interuniversity collection]. Semchikov, Iu.D., ed. Gorkii: GGU, 1984. (in Russian)
5. Ameduri, B.; Boutevin, B.; Guida-Pietrasanta, F.; Rousseau, A. Fluorinated oligomers, telomers and (co)polymers: synthesis and applications. *Journal of Fluorine Chemistry* **2001**, 107 (2), 397–409 DOI: 10.1016/s0022-1139(00)00383-3.
6. Pakhomov, P. M.; Iakovleva, O. E., Perepelitca, N. M.; Khizhniak, S. D. IR-spektroskopicheskoe izuchenie polifloralkil(met)akrilatov, ispolzuemykh v volokonnoi optike [Fiber optics poly(fluoroalkylmethacrylates) by IR spectroscopy]. *Vysokomolekuliarnye soedineniia, A* **1995**, 37 (2), 223–229. (in Russian)
7. *Praktikum po khimii i fizike polimerov* [Workshop on the Physics and Chemistry of Polymers] Kurenkov, V. F., Ed. Moskva: Khimiia, 1990. (in Russian)
8. Toroptceva, A. M.; Belogorodskaia, K. B.; Bondarenko, V. M. *Laboratornyi praktikum po khimiii i tekhnologii vy-sokomolekuliarnykh soedinenii* [Laboratory workshop on chemistry and technology of high-molecular compounds]. Leningrad: Khimiia, 1972. (in Russian)
9. Budovskaia, L. D.; Ivanova, V. N.; Oskar, L. N. i dr. Assotiatciiia molekul n-ftoralkil(met)akrilatov i ikh uglevodородnykh analogov [Association of n-fluoroalkyl(meth)acrylates and their hydrocarbon analogs]. *Zhurnal fizicheskoi khimii* **1989**, 63 (5), 1231–1238. (in Russian)
10. Perepelitcina, E. O. Rol mezhmolekuliarnykh vzaimodeistvii v protsessakh radikalno-tseпноi polimerizatsii (na primere gomopolimerizatsii i sopolimerizatsii nonilakrilata) [The role of intermolecular interactions in the processes of radical chain polymerization (on the example of homopolymerization and copolymerization of nonylacrylate)]: Avtoref. diss. ...kand. khim. nauk: 02.00.06 / In-t probl. khim. fiz. RAN. Chernogolovka, 2004. (in Russian)
11. Lekishvili, N. G.; Zaitceva V. V.; Tkachuk S. B. i dr. O reakcionnoi sposobnosti nekotorykh ftor(met)akrilatov [About reactivity of some fluoro(meth)acrylates]. *Soobshcheniia AN Gruzinskoi SSR* **1990**, 139 (3), 513–516. (in Russian)
12. Moravets, G. *Makromolekuly v rastvore* [Macromolecules in solution]. Moskva: Mir, 1967. (in Russian)