

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТУСА

В. І. Мельниченко, К. І. Манько, О. М. Шендрик

ПОЛІМЕРИ НА ОСНОВІ ФТОРАКРИЛАТІВ

Вінниця
ДонНУ імені Василя Стуса
2018

УДК 54:66.095.26
М 48

Автори: *В. І. Мельниченко*, кандидат хімічних наук, доцент
кафедри біохімії та фізичної хімії.
К. І. Манько, кандидат хімічних наук.
О. М. Шендрик, доктор хімічних наук, професор.

Рецензенти: *І. В. Шпанько*, доктор хімічних наук, професор.
О. В. Куш, доктор хімічних наук.

*Друкується за рішенням Вченої ради Донецького національного
університету імені Василя Стуса.
Протокол № 9 від 02.04.2018*

М 48 Полімери на основі фторакрилатів. Монографія. В. І. Мельни-
ченко, К. І. Манько, О. М. Шендрик. Вінниця: ДонНУ імені Василя
Стуса 2018. 114 с.

ISBN

Наведені аспекти взаємодії фторованих та вінільних мономерів, мож-
ливі утворення гомо- та гетероасоціатів, їх вплив на реакцію кополімери-
зації, Описана кінетична схема радикальної кополімеризації, особливості
реакції для фторакрилатів і вінільних мономерів, представлені константи
кополімеризації для ряду бінарних систем. Розглянуто фізичні властивості
фторованих кополімерів та галузі їх використання.

УДК 54:66.095.26

© Мельниченко В. І., 2018
© Манько К. І., 2018
© Шендрик О. М., 2018
© ДонНУ імені Василя Стуса, 2018

ЗМІСТ

СПИСОК СКОРОЧЕНЬ	4
ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1. ТЕОРЕТИЧІ АСПЕКТИ РЕАКЦІЇ ВЗАЄМОДІЇ ФТОРОВАНИХ ТА ВІНІЛЬНИХ МОНОМЕРІВ	7
1.1. Роль міжмолекулярних взаємодій у реакціях полімеризації.....	7
1.2. Асоціація фторакрилатів і їх вуглеводневих аналогів.....	9
1.3. Ізмерія мономерів	12
1.4. Електронні і геометричні параметри асоціатів	15
1.5. Міжмолекулярні взаємодії та структура полімерів	32
РОЗДІЛ 2. РАДИКАЛЬНА КОПОЛІМЕРИЗАЦІЯ	34
2.1. Кінетична схема радикальної кополімеризації	34
2.2. Кінетичні закономірності полімеризації алкілметакрилатів.....	37
2.3. Кінетичні закономірності полімеризації фторованих ефірів мет- акрилової та фумарової кислот.....	40
2.4. Ініціювання кополімеризації фторметакрилатів з метилметакрилатом	44
2.5. Кінетика кополімеризації метилметакрилату з фторованими мономерами на початкових стадіях.....	51
2.6. Кополімеризація фторованих мономерів із метилметакрилатом до глибоких стадій.....	60
2.7. Склад кополімерів, розподіл послідовностей ланок у макромолекулах.....	66
РОЗДІЛ 3. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФТОРОВАНИХ КОПОЛІМЕРІВ, ГАЛУЗІ ЗАСТОСУВАННЯ	81
3.1. Гідродинамічні та термомеханічні властивості	81
3.2. Оптичні властивості	83
3.3. Галузі застосування фторованих полімерів	88
ЛІТЕРАТУРА	98

СПИСОК СКОРОЧЕНЬ

АМА – алкілметакрилати

ММА – метилметакрилат

ФАМА – фторалкілметакрилати

Ф1 – 1,1,3-тригідроперфторпропилметакрилат

Ф2 – 1,1,5-тригідроперфторамілметакрилат

Ф3 – 1,1,7-тригідроперфторгептилметакрилат

ФА – 1,1,5-тригідроперфторамілакрилат

ФФ – ди-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафтораміл)фумарат

ПЛ – пероксид лаурилу

ДК – пероксид дикумилу

ДФПГ – 2,2-дифеніл-1-пікрилгідрозил

ІЧ – інфрачервона спектроскопія

S – ступінь перетворення мономеру в полімер (ступінь конверсії)

τ – час

T – температура

W – швидкість (ко)полімеризації

$W_{in.}$ – швидкість ініціювання процесу (ко)полімеризації

$f_{in.}$ – ефективність ініціювання

k_p – константа швидкості росту полімерного ланцюга

k_o – константа швидкості обриву полімерного ланцюга

n_D – показник заломлення світла

d_m – щільність мономеру

d_n – щільність (ко)полімеру

ВСТУП

Шостого квітня 1938 р. співробітник фірми «Дюпон» Рой Планкетт, працюючи з фреонами, побачив на стінках балону, в якому знаходився тетрафторетилен, білий порошок. Подальшими дослідженнями було встановлено, що цей порошок є полімером – політетрафторетиленом, який утворився внаслідок самовільної полімеризації тетрафторетилену. Новий полімер відразу привернув до себе увагу завдяки унікальному комплексу властивостей: неперевершена хімічна стійкість, відмінні антифрикційні, антиадгезійні, діелектричні, ізоляційні властивості, гідрофобність, а також здатність зберігати ці властивості у широкому температурному інтервалі, від -260°C до $+260^{\circ}\text{C}$.

Перше дослідно-промислове виробництво політетрафторетилену було здійснено у США на фірмі «Дюпон» (продукт випускався під торговою назвою Teflon) у 1943 р., всього через шість років після відкриття цього полімеру. В Англії політетрафторетилен почали виробляти за ліцензією фірми «Дюпон» з кінця 1947 р. У СРСР політетрафторетилен потрапив із зразками американської військової техніки, яка передавалась за системою ленд-лізу. У зв'язку з надзвичайними властивостями цього матеріалу, що дозволяли вирішувати багато проблем щодо виготовлення спеціальної техніки, постала задача налагодити виробництво політетрафторетилену. СРСР звернувся до США з приводу продажу ліцензії на використання технології одержання цього продукту. Але в продажу ліцензії було відмовлено. Тому виробництво політетрафторетилену в СРСР було налагоджено в середині 50-х рр. XX ст. під торговою маркою фторопласт-4. Так починалася історія фторполімерів. Станом на 2014 р. у світі вироблялося понад 220 тис. тон фторполімерів. Виробництво зростає зі швидкістю 3–10 % за рік, а споживання – 5–7 % за рік. Основним фторполімером на світовому ринку надалі залишається політетрафторетилен та його кополімери (майже 60 %), а решту – політрифтохлоретилен, полівініліденфторид, полівінілфторид та різноманітні кополімери. На даний час лідером із виробництва фторполімерів є США, на другому місці – Західна Європа, третє місце належить Китаю. В останній час все більшою популярністю користуються термопластичні фторвмістні кополімери. Перевагою термопластичних фторполімерів є висока технологічність, добрі діелектричні властивості, що розширює сфери їх використання.

Фторвмістні полімери мають ряд цінних технологічних та експлуатаційних властивостей, що забезпечує їх успішне використання в сучасних

наукоємних технологіях, у різних галузях промисловості, медицини, сільськогосподарства. За термічною і хімічною стійкістю вони багато в чому перевершують більшість полімерних матеріалів. Завдяки вдалому поєднанню механічних, антикорозійних і діелектричних властивостей ці матеріали здатні працювати в більш жорстких умовах, за яких інші полімери не зберігають свою працездатність. Однак деякі з них мають підвищену крихкість, що призводить до утворення тріщин та порушення нормальної експлуатації виробів. Не завжди також вдається отримати бездефектні блоки з необхідним рівнем реологічних властивостей. На сьогодні ці проблеми певною мірою вирішуються шляхом комбінування властивостей полімерів, які одержують на основі фторованих і вінільних мономерів. Для розробки технологій отримання таких матеріалів необхідно знати специфіку взаємодії між мономерами і їх вплив на кінетичні параметри кополімеризації у цих системах.

РОЗДІЛ 1

ТЕОРЕТИЧІ АСПЕКТИ РЕАКЦІЇ ВЗАЄМОДІЇ ФТОРОВАНИХ ТА ВІНІЛЬНИХ МОНОМЕРІВ

1.1. Роль міжмолекулярних взаємодій у реакціях полімеризації

Ідея про роль міжмолекулярних взаємодій у процесах утворення полімерів останнім часом набула значного поширення [1–5]. Наявність міжмолекулярних взаємодій у системі приводить до певної молекулярної організації, яка визначається її складом і температурою. Під молекулярною організацією мається на увазі структури гомо- і гетероасоціатів компонентів реакційної системи. Реакційна здатність компонентів залежить від характеру асоціату і його розміру, тобто ступеня асоціації. Концентрації зазначених структур визначаються початковим складом системи, механізмом реакції і температурою. Такий підхід дозволяє не тільки глибше зрозуміти механізм реакцій, вплив хімічної будови реагентів, природи розчинників на швидкість реакції, але і адекватно описати процеси автоприскорення, інші складні кінетичні особливості реакції.

На теперішній час накопичені експериментальні факти, що свідчать про вплив структури рідкого стану мономерів (олігомерів) на кінетику полімеризації [2, 7–15], які інтерпретують в рамках моделі про асоціати-«заготовки». Відповідно до цієї моделі асоціати-«заготовки» – це досить стійкі утворення, в яких взаємне положення молекул сприятливе для протікання реакції росту полімерного ланцюга. Умовою впливу цих асоціатів на кінетику кополімеризації є співвідношення $\tau_{\phi} > \tau_x$, де τ_{ϕ} – середній час життя асоціативних зв'язків, а τ_x – середня тривалість елементарного акту росту полімерного ланцюга. Вперше реальність існування кінетично активних асоціатів у полімеризаційних системах обґрунтована в роботі [11], у якій передбачено, що причиною такої кінетичної активності є особливий тип архітектури асоціату у вигляді регулярної структури з такою взаємною орієнтацією подвійних зв'язків мономерних молекул, яка є більш сприятливою для реакції росту ланцюга. Асоціат зі сприятливою орієнтацією здатний прискорювати полімеризаційний процес внаслідок зменшення стеричних обмежень. Так, під час полімеризації деяких вінільних мономерів поблизу температури плавлення [12], де регулярність взаємного розміщення молекул в асоціатах і високі значення τ_{ϕ} забезпечуються станом передкристалізації, спостерігається різке зростання швидкості процесу. Величини τ_{ϕ} експоненціально зменшуються з ростом температури, досягаючи до дуже низьких значень, які задовольняють умову $\tau_{\phi} > \tau_x$ [6]. Однак

для деяких мономерів (олігомерів), які схильні до сильних міжмолекулярних взаємодій, величина τ_ϕ навіть за температур, що вищі від температури плавлення, може зберігатися умова $\tau_\phi > \tau_x$. На прикладі полімеризації олігомерів метакрилового ряду були виявлені ефекти, які вдалося інтерпретувати тільки в рамках уявлень про асоціати-«заготовки». У роботі [13] відзначається, що під час вимірювання величини константи росту полімерного ланцюга (k_p) на прикладі диметакрилатів алкілендіолів було виявлено аномально високе значення k_p при низьких ступенях конверсії мономерів. У процесі вивчення складу кополімерів олігоєфіракрилатів з киснем повітря в ході окисної полімеризації [10] виявилось, що на ранніх стадіях перетворення кополімер містить аномально низьку концентрацію O_2 -ланок, а потім із ростом конверсії склад кополімеру нормалізується. Висловлено припущення про структуру рідкого стану початкового олігоєфіракрилату, яка характеризується настільки досконалою упаковкою, що коефіцієнт дифузії або розчинність кисню в олігоєфіракрилаті різко знижується у порівнянні зі звичайними, неструктурованими рідинами.

Гіпотеза кінетично активних асоціатів у полімеризації підтверджена експериментальними даними щодо впливу надмалих добавок співмономерів-гомологів на швидкість полімеризації алкілметакрилатів [2, 7, 14, 15], а також під час комп'ютерного моделювання будови асоціативних структур, що утворені цими мономерами [16–18]. При полімеризації алкілметакрилатів додавання малих добавок мономерів-гомологів приводить до різкого збільшення швидкості полімеризації, що свідчить про таку впорядкованість молекул мономерів, яка є сприятливою для реакції росту полімерного ланцюга. У той же час швидкість полімеризації нонілакрилату різко зменшується при додаванні малих кількостей ($\sim 1\%$) «родинних» мономерів алкілакрилатів: 2-етил-гексилакрилату і бутилакрилату, які відрізняються від нонілакрилату лише довжиною алкільного замісника. Взаємна впорядкованість молекул в асоціати є характерною для асоціатів міцелярного типу, в яких гідрофільні полярні складноєфірні групи і гідрофобні неполярні алкільні групи дифільних молекул алкілметакрилатів сегреговані [18]. Тому дифільні молекули добавок повинні легко включатися в асоціативні міцели основного мономера. Однак відмінності у величині алкільного фрагмента можуть впливати на позиційну або орієнтаційну впорядкованість молекули-«гостя» в асоціаті. Очевидно, в такому випадку молекули добавок через несприятливу орієнтацію своїх подвійних зв'язків будуть обривати ріст полімерного ланцюга, що зароджується в асоціатах алкілакрилатів із підвищеною швидкістю. Таким чином, впорядкованість молекул виявилася сприятливою для реакції росту полімерного ланцюга алкілметакрилатів і,

навпаки, несприятливою для цієї реакції алкілакрилатів. З викладеного вище випливає: під час обговорення проблем, які стосуються реакційної здатності мономерів, які схильні до утворення асоціатів, необхідно брати до уваги вплив структури рідкого стану мономерів на кінетику їх полімеризації. Наприклад, під час оцінки елементарних констант швидкості росту полімерного ланцюга не виключено, що в ряді випадків визначені не істинні значення k_p , які залежать від реакційної здатності реагентів, а їх ефективні величини, що визначаються властивостями реакційного середовища (асоціатоутворення і взаємоорієнтація молекул в асоціатах).

1.2. Асоціація фторакрилатів і їх вуглеводневих аналогів

Молекули в рідинах пов'язані силами міжмолекулярної взаємодії різного типу (дисперсійні, диполь-дипольні та ін.) та різної інтенсивності (енергія міжмолекулярної взаємодії ($E_{\text{ММВ}}$) знаходиться в межах від 2 до 48 кДж [19]. Характер взаємодій між молекулами органічних рідин, у тому числі мономерів, які мають схильність до асоціації, є предметом багатьох досліджень, тому що будова асоціатів у рідкій фазі зумовлює кінетику полімеризації [1, 8, 20], надмолекулярну структуру полімерів і їх фізичні властивості [21–23]. Гарними моделями для таких досліджень служать фторалкілметакрилати і їх вуглеводневі аналоги. У роботах [24–27] різними методами досліджували асоціацію ряду гомологів алкілметакрилатів і їх фторованих аналогів. Комп'ютерне моделювання дозволило встановити, що вищі алкілметакрилати утворюють асоціати, в яких молекули ефірів взаємно позиційно і орієнтаційно впорядковані [18]. Методом ПМР-спектроскопії встановлено, що в молекулах нижчих метакрилатів (метилметакрилату і бутилметакрилату) переважає асоціація по типу донорно-акцепторних специфічних зв'язків між протонами подвійного зв'язку однієї молекули і атомами кисню складноефірної групи іншої молекули, тоді як у вищих метакрилатів (нонілметакрилат) більш істотну роль відіграють дисперсійні взаємодії алкільних неполярних фрагментів [27]. Ці відмінності можуть приводити до різних асоціативних структур, утворення яких впливає, як на кінетику радикальної полімеризації, так і на фізичні властивості полімерів.

Введення атомів фтору в алкільний замісник акрилових ефірів викликає зміну молекулярних властивостей і структури як мономерів [25, 26], так і полімерів [28, 29]. Моделювання асоціативних структур фторалкілметакрилатів показало, що димеризація досліджених мономерів йде переважно

за рахунок взаємодії фторалкільних фрагментів молекул [30]. Структури енергетично вигідних димерів фторметакрилату, що містить шість CF_2 -груп в алкільному заміснику, наведені на рис. 1.1.

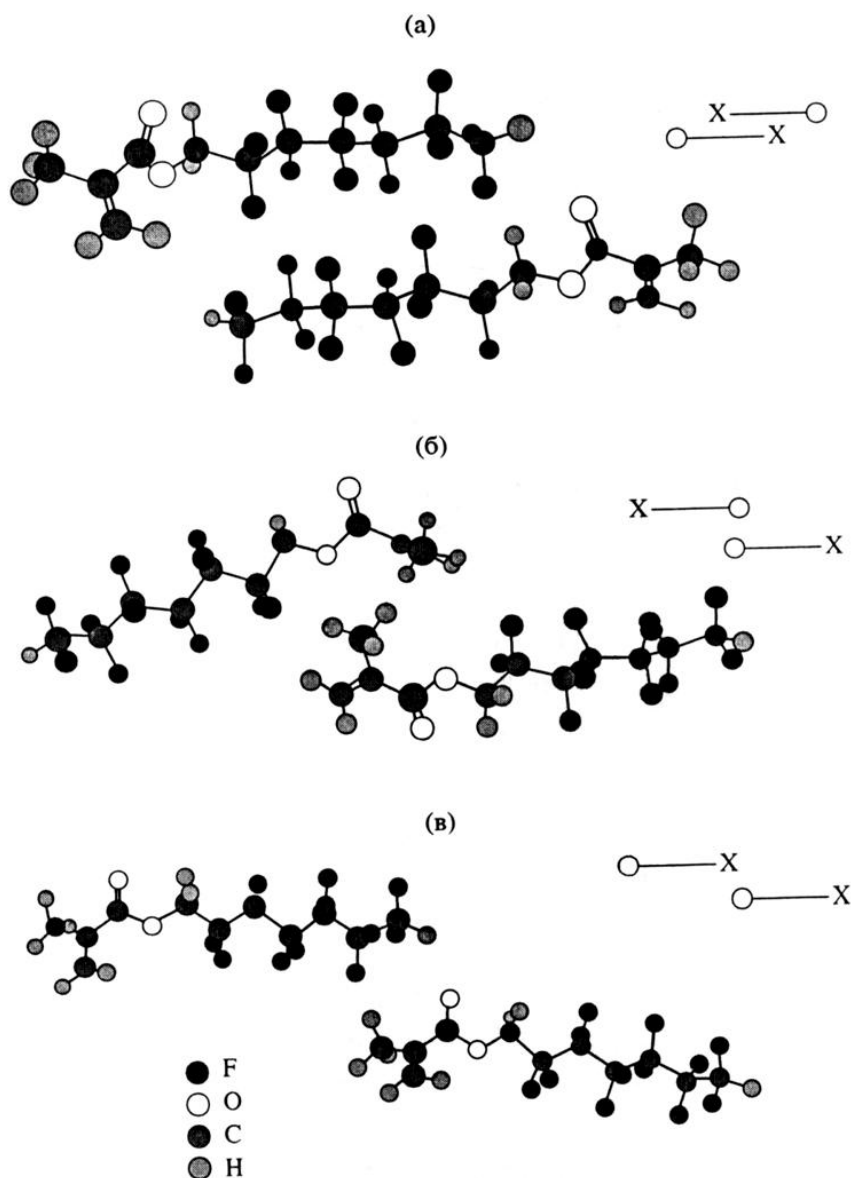


Рис. 1.1 Структура димерів ФАМА ($n = 6$, $X = H$) і її схематичне представлення (справа), в якому $X = H$ або F , коло – метакрильна група.
 (а) – взаємодія фторалкільних фрагментів, (б) – взаємодія метакрильних груп,
 (в) – взаємодія кінцевого атома H з метакрильною групою

Величини енергій міжмолекулярної взаємодії в таких димерах зростають зі збільшенням довжини фторалкільних фрагментів молекул від 10,7 до 40,8 кДж/моль, тоді як енергія взаємодії метакрильних фрагментів становить в середньому $7,4 \pm 0,4$ кДж/моль. Ці дані цілком узгоджуються зі значеннями енергій зв'язку між молекулами фторалкілметакрилатів, які

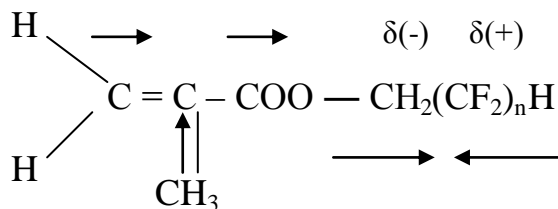
отримані під час вивчення залежності в'язкості від температури в інтервалі 293–353 К [26]. У міру збільшення кількості CF_2 -груп в алкільному заміснику від 2 до 8 значення $E_{\text{ММВ}}$ зростає від 15,4 до 28,5 кДж/моль для фторметакрилатів і від 15,1 до 25,1 кДж/моль для фторакрилатів, що в 1,5–2 рази перевищує відповідні значення для вуглеводневих аналогів (табл. 1.1).

Таблиця 1.1

Ступінь асоціації ФАМА і АМА під впливом різних температур [26]

T, K	$R = \text{H}, X = \text{H}$				$R = \text{CH}_3, X = \text{H}$			
	$n = 2$	$n = 4$	$n = 6$	$n = 8$	$n = 2$	$n = 2$	$n = 2$	$n = 8$
$\text{CH}_2 = \text{CRCOOCH}_2(\text{CF}_2)_n\text{X}$								
303	9,7	19,3	56,1	225,6	9,0	17,1	50,6	323,5
313	5,6	7,5	14,6	61,1	5,2	6,6	13,4	73,2
323	3,9	4,0	7,1	29,6	3,6	3,6	6,1	32,5
333	3,1	2,8	4,1	20,8	2,8	2,5	3,8	11,8
$\text{CH}_2 = \text{CR} - \text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$								
303	3,7	4,4	—	9,2	2,2	3,8	6,2	12,7
313	2,7	2,8	—	4,3	2,0	2,9	3,3	3,5
323	2,1	2,0	—	2,6	1,5	2,3	2,1	1,5
333	1,9	1,6	—	1,9	1,4	2,0	1,6	1,3

Із цих даних випливає, що стійкість асоціатів, які утворені молекулами фторметакрилатів, зростає зі збільшенням молекулярної маси ефірів і зменшується з ростом температури, причому з підвищенням температури в асоціатах руйнуються зв'язки між віддаленими молекулами і зберігається взаємодія між сусідніми молекулами. При температурі 333 К у більшості мономерів у конденсованому стані виявляються ди-, тримери, а для фторметакрилатів, що містять до восьми CF_2 -груп в алкільних замісниках, можливі навіть комплекси з 20 молекул. Вивчення спектрів ЯМР даних мономерів дозволило виявити, що основну роль в утворенні асоціативних зв'язків у молекулах фтормісних мономерів відіграє включення атома водню в ω -положенні алкільного замісника [28]. Доказом цього також є результати визначення ступеня асоціації фторованих ефірів, що мають кінцевий атом фтору. Показано [26], що заміна атома водню в CF_2H -групі на фтор приводить до зниження ступеня асоціації в сім разів, тоді як дані з комп'ютерного моделювання асоціативних структур свідчать про більш високі енергії міжмолекулярної взаємодії в ефірах з кінцевою CF_3 [30]. Участь протона CF_2H -групи в утворенні слабких водневих зв'язків між молекулами фторметакрилатів встановлена також методами ПМР і ІЧ-спектроскопії [24]. Виявлено також участь карбонільних груп фторалкіл-

$$\begin{array}{ccccccc}
 \text{H} & \longrightarrow & & \longrightarrow & \delta(-) & \delta(+) \\
 & \diagdown & & & & \\
 & \text{C} = \text{C} - \text{COO} - \text{CH}_2(\text{CF}_2)_n\text{H} \\
 & \diagup & \uparrow & & \longrightarrow & \longleftarrow \\
 \text{H} & & \text{CH}_3 & & &
 \end{array}$$


1.3. Ізомерія мономерів

Для молекул метакрилатів характерна ізомерія за рахунок обертання навколо зв'язку C(2) C(3) із *син-пері*-планарним (*sp*-) або *анти-пері*-планарним (*ap*-) розташуванням зв'язків C=C і C=O, що відповідають величині торсійного кута O=C–C=C 0° або 180°. Структурні формули ізомерів для

метилметакрилату представлені на рис. 1.2, а розрахункові дані теплот утворення, дипольних моментів, величин зарядів на атомах подвійного зв'язку представлені у таблиці 1.2.

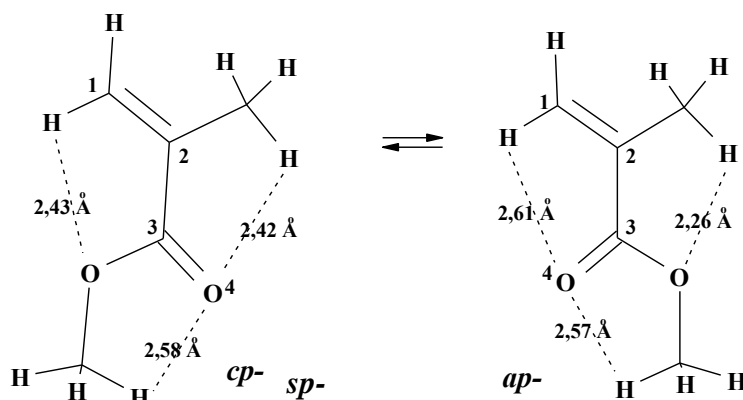


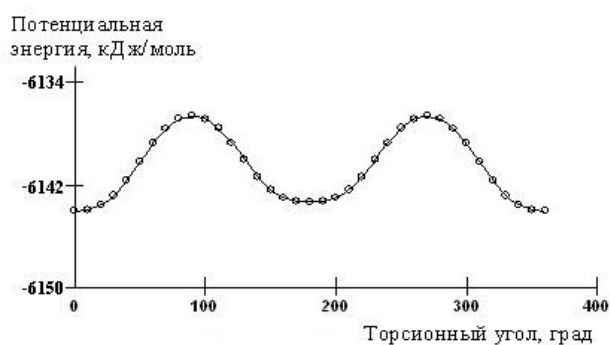
Рис. 1.2 Структурні формули поворотних ізомерів метилметакрилату

Таблиця 1.2

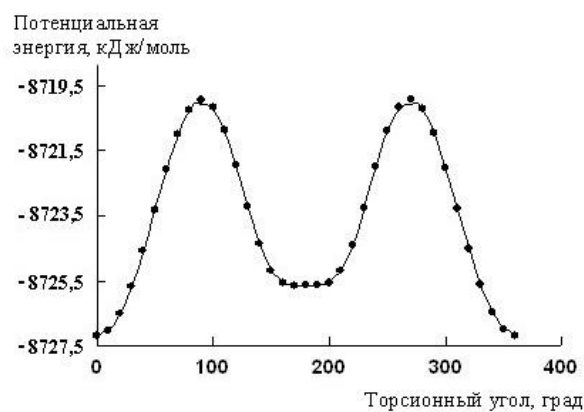
Розрахункові характеристики ізомерів ММА, Ф1, Ф2, ФА [31]

Мономер	Ізомер	$-H_{298}$, кДж/моль	μ , D	Заряди на атомах, а. о.		Потенційна енергія, кДж/моль	
				C(1)	C(2)	0°	180°
ММА	<i>sp</i> -	318,98	1,75	-0,145	-0,125	7,84	7,04
	<i>ap</i> -	320,37	2,05	-0,143	-0,125	4,15	7,71
Ф1	<i>sp</i> -	1153,09	2,65	-0,137	-0,126	7,58	5,95
	<i>ap</i> -	1155,18	2,85	-0,129	-0,130	4,82	5,36
Ф2	<i>sp</i> -	1921,28	3,46	-0,134	-0,126	5,13	5,15
	<i>ap</i> -	1921,18	3,25	-0,128	-0,131		
ФА	<i>sp</i> -	1893,50	3,59	-0,119	-0,193	7,28	7,28
	<i>ap</i> -	1891,95	3,16	-0,114	-0,196	8,16	7,61

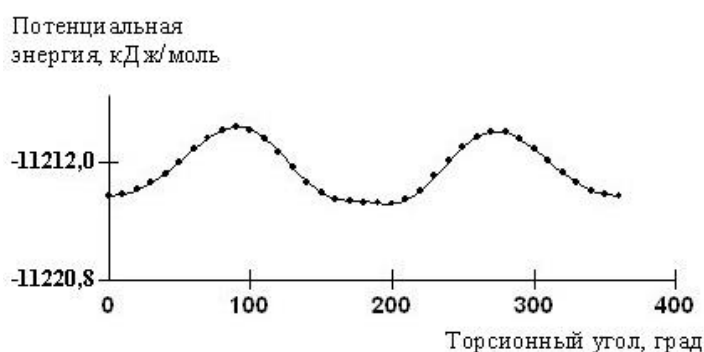
У випадку даних фторметакрилатів розрахунок дає два мінімуми потенційної енергії з близькою величиною бар'єру, що становить від 4,2 до 8,4 кДж/моль (табл. 1.2, рис. 1.3).



sp-ММА



sp-Φ1



sp-Φ2

Рис. 1.3 Залежність потенційної енергії від торсійного кута обертання навколо зв'язку C(2) – C(3) для деяких *ap*- і *sp*-метакрилатів

Це означає, що в групі $O=C-C=C$ можливе вільне обертання навколо простого $C-C$ зв'язку, а за досить низької температури можуть існувати дві ізомерні форми. Деяке переважання *sp*- або *ap*-ізомерів залежить від наявності метильного замісника при атомі C(2) і довжини фторалкільного залишку. Дійсно, порівняння розрахункових значень теплоти утворення для *sp*- і *ap*-ізомерів (табл. 1.2) показує, що для ММА і Ф1 характерне незначне переважання *ap*-, а для ФА – *sp*-форми, тоді як для Ф2 теплоти утворення обох ізомерних форм, а отже, і їх кількості в суміші практично однакові. Ці закономірності узгоджуються із даними для акрилової кислоти і метилакрилату [32–35], згідно з якими обертання навколо цього зв'язку для зазначених молекул не ускладнене, різниця енергій конформерів становить від 0,69 до 3,4 кДж. Для переважаючої конфігурації характерне більше значення величини μ , що можливо пов'язане з розподілом зарядів у супряженій системі $C=C-C=O$ і утворення внутрішньо-молекулярних водневих зв'язків у кожній з конфігурацій. У молекулі ММА від'ємний заряд на атомі C(1) більший, ніж на C(2), а в Ф1 і Ф2 вони майже однакові (табл. 1.2), тобто, під час переходу від ММА до фтор-

метакрилатів змінюється розподіл зарядів на атомах подвійного зв'язку. Відсутність метильного замісника при С(2) в ФА у порівнянні з Ф2, що має такий же фторалкільний радикал, приводить до зменшення від'ємного заряду на С(1) і збільшенню його на С (2), тобто подвійний зв'язок поляризується. Крім того, для мономеру Ф1 не можна не враховувати можливе утворення *ap*-ізомеру за рахунок обертання навколо зв'язків О(5)–С(6), С(6)–С(7) і підходу атома водню кінцевої – CF₂Н групи до карбонільного атома кисню О(4) на відстань 2,25 Å (рис. 1.2). Така структура містить велику кількість внутрішньомолекулярних Н-зв'язків (рис. 1.4, структура б), що відповідає виграшу в теплоті утворення ~ 4,2 кДж/моль (табл. 1.2) і означає велику ймовірність утворення такого ізомеру у порівнянні із «розгорнутими» формами (рис. 1.4, структура а). Загалом слід враховувати можливість утворення асоціативних пар *ap-ap*, *sp-sp* і *ap-sp*-ізомерів.

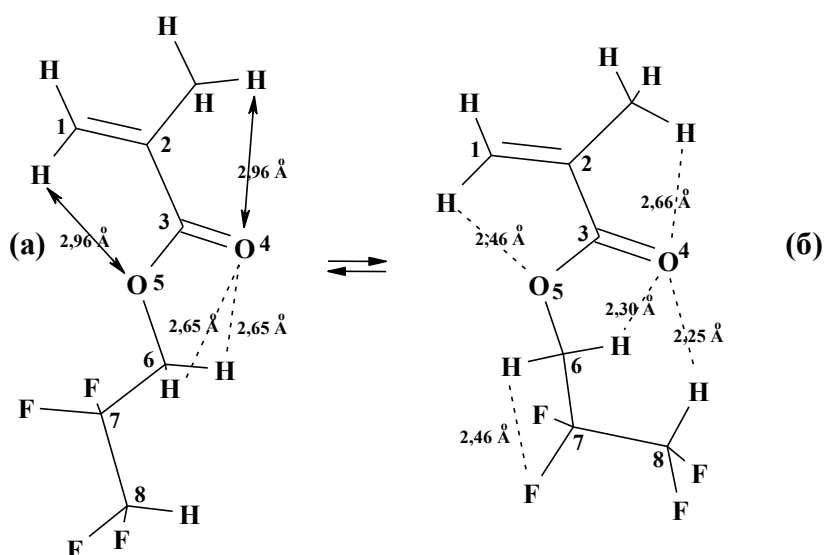


Рис. 1.4 Структурні формули поворотних ізомерів Ф1

1.4. Електронні і геометричні параметри асоціатів

Асоціати ММА, в яких молекули зближені з боку подвійних зв'язків або в яких взаємодія відбувається за участю карбонільних і метильних груп представлені на рис. 1.5. Розраховані величини теплот утворення асоціатів ММА різної будови (табл. 1.3) досить близькі і складають 10–15 кДж [31]. Можливі незначні відмінності значень ΔH пояснюються тим, що кожний із

асоціатів ММА стабілізований у більшості випадків двома міжмолекулярними водневими зв'язками (рис. 1.5, табл. 1.3). Їх утворення підтверджується даними геометричних і електронних параметрів оптимізованих структур **1–8**, причому віддаль $O \dots H$ в них складає 2,28–2,52 Å. Якщо в такій взаємодії беруть участь атоми водню метильної або оксиметильної груп, то їх позитивний заряд збільшується на 0,018–0,036 а. о. (рис. 1.5, структури **4, 5, 8**), а для атомів H вільної групи збільшення заряду трохи нижче і становить від 0,010 до 0,022 а. о. (рис. 1.5, структури **4** і **5**). Водночас збільшення від'ємного заряду на карбонільних і ефірному атомах кисню ще менше, ніж на атомах H , і становить від 0,008 до 0,015 і від 0,004 до 0,008 а. о. відповідно. Таке зіставлення передбачає, що участь в утворенні водневого зв'язку атома водню вільної групи ММА і сполучення в ланцюзі $C(1)=C(2)-C(3)=O$ (**4**) приводить до зміни зарядів на атомах $C(1)$ і $C(2)$. Різниця зарядів на цих атомах може як зменшуватися, що приводить до деполаризації подвійного зв'язку, так і збільшуватися, що рівносильно її поляризації. Зазначена поляризація частіше спостерігається у тому випадку, коли в утворенні асоціатів беруть участь *sp*-ізомери ММА. Для фторованих мономерів $\Phi 1$ і $\Phi 2$, навпаки, поляризація частіше спостерігається в асоційованих структурах за участю *ap*-форми (табл. 1.3). Крім того, у взаємодії тут беруть участь також атоми фтору, тобто відбувається утворення зв'язків $H \dots F$. Наявність цих зв'язків у структурі розглянутих асоціатів зменшує зміну зарядів на атомах H ($\sim 0,01$ а. о.) і F (0,007–0,009 а. о.), але при цьому збільшує відстань від 2,40 до 2,59 Å між вказаними атомами у порівнянні зі зв'язками $O \dots H$. Проте, збільшення загальної кількості центрів взаємодії між двома молекулами мономерів $\Phi 1$ і $\Phi 2$ приводить до зростання теплоти утворення асоціата. Найміцніші структури утворюються при симетричному розташуванні двох молекул будь-якого з цих мономерів один щодо одного таким чином, що атом водню кінцевої групи $-CF_2H$ фторалкільного замісника однієї з молекул взаємодіє з карбонільним атомом кисню іншої молекули (структура **9**, рис. 1.6 і 1.7) і навпаки. Теплота утворення таких асоціатів становить 32,05 ($\Phi 1$) і 25,01 ($\Phi 2$) кДж/моль і є максимальною, що узгоджується також із даними, які наведені у роботі [30]. Розрахунки дозволяють очікувати більшої стійкості подібних асоціатів $\Phi 1$ і $\Phi 2$ при підвищенні температури у порівнянні з асоціатами ММА.

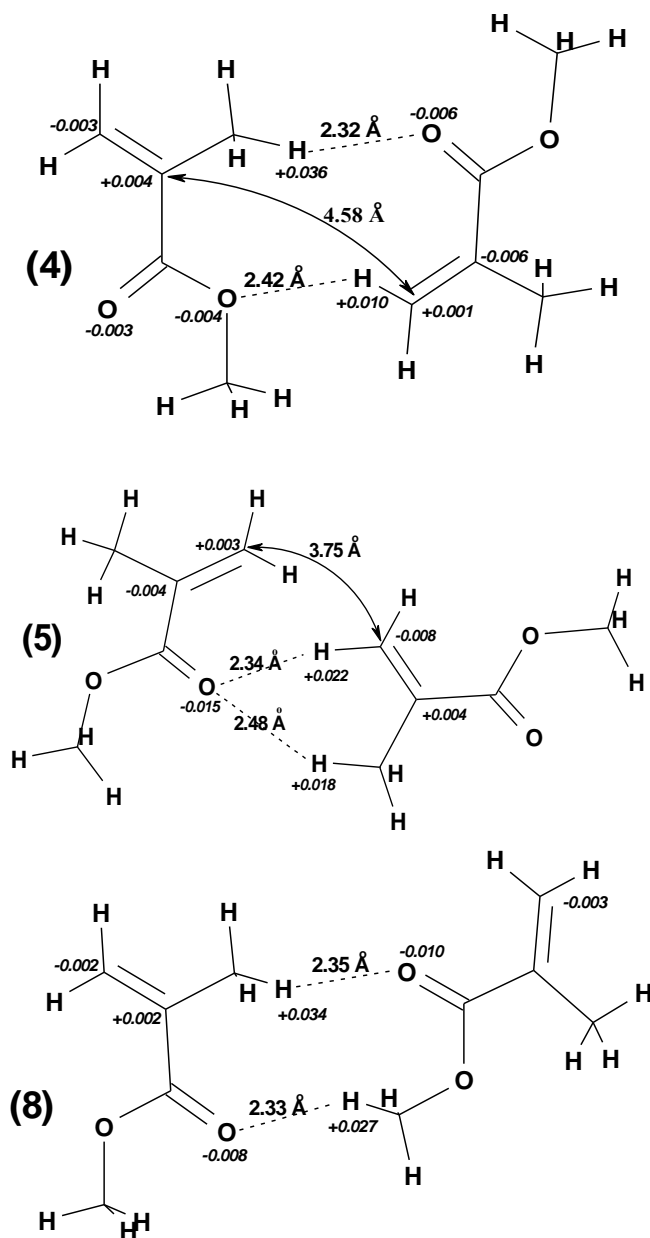


Рис. 1.5 Структура асоціатів ММА

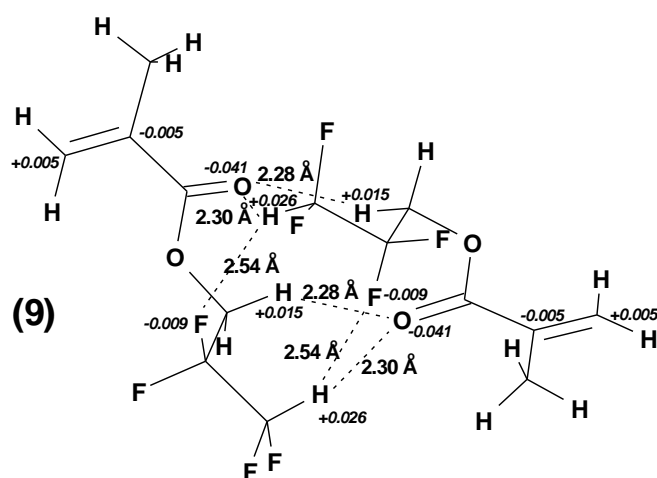
Таблиця 1.3
Характеристика димерних асоціатів ММА, Ф1, Ф2 і ФА
(розрахункові дані, метод АМ1) [31]

Димери	№ структури	–Δ Н, кДж/моль	μ, D	Віддаль між О...Н (F...H), Å	Зміна заряду на атомах С=C			
					акрилату 1		акрилату 2	
					C(1)	C(2)	C(1)	C(2)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
ap-MMA	1	10,52	3,95	2,33; 2,42	+0,006	–0,006	+0,003	–0,008
	2	9,72	4,12	2,29	+0,005	–0,005	–0,001	–0,011
sp-MMA	3	15,59	3,38	2,28; 2,34; 2,52	+0,005	–0,003	+0,002	–0,008
	4	11,31	1,94	2,32; 2,42	–0,003	+0,004	+0,001	–0,006

1	2	3	4	5	6	7	8	9
<i>ap-sp</i> -MMA	5	11,89	3,38	2,34; 2,48	+0,003	-0,004	-0,008	+0,004
	6	9,55	2,02	2,36; 2,37	-0,004	-0,007	-0,001	-0,001
	7	12,03	2,74	2,29	+0,007	-0,005	-0,001	-0,005
	8	12,73	0,68	2,33; 2,35	-0,002	+0,002	-0,003	0
<i>ap</i> -Φ1	9	32,05	6,06	2,28; 2,28; 2,30; 2,30 (2,54, 2,54)	+0,005	-0,005	+0,005	-0,005
<i>sp</i> -Φ1	10	35,45	4,91	2,24; 2,24 (2,31; 2,31)	+0,004	-0,006	+0,004	-0,006
<i>ap-sp</i> -Φ1 ¹⁾	11	13,99	4,79	2,33 (2,41; 2,44; 2,47)	+0,016	-0,017	-0,001	+0,002
	12	12,73	4,57	2,40; 2,42 (2,40; 2,55)	+0,003	-0,001	+0,007	-0,009
<i>sp</i> -Φ2	13	22,25	3,04	2,19; 2,23 (2,32; 2,68)	0	0	+0,004	-0,001
	14	11,61	5,81	2,20 (2,59; 2,56; 2,60)	+0,001	-0,002	+0,005	-0,003
	15	10,60	0,08	2,19; 2,23 (2,32; 2,68)	+0,005	-0,003	+0,005	-0,002
<i>ap</i> -Φ2	16	27,06	2,67	2,19; 2,19 (2,46; 2,46)	-0,006	+0,005	-0,006	+0,005
<i>ap-sp</i> -Φ2	17	25,01	2,72	2,19; 2,19 (2,46; 2,45)	+0,006	-0,004	+0,005	-0,003
<i>sp</i> -ΦA	18	24,76	1,63	2,19; 2,19 (2,49; 2,54)	+0,006	-0,007	+0,005	-0,004
<i>sp</i> -ΦA	19	7,84	1,87	(2,50; 2,50)	+0,010	-0,006	+0,004	-0,003

¹⁾ ізомер *ap*-Φ1 згорнутий

*жирним шрифтом виділено зміну зарядів, що відповідає збільшенню поляризації подвійного зв'язку.



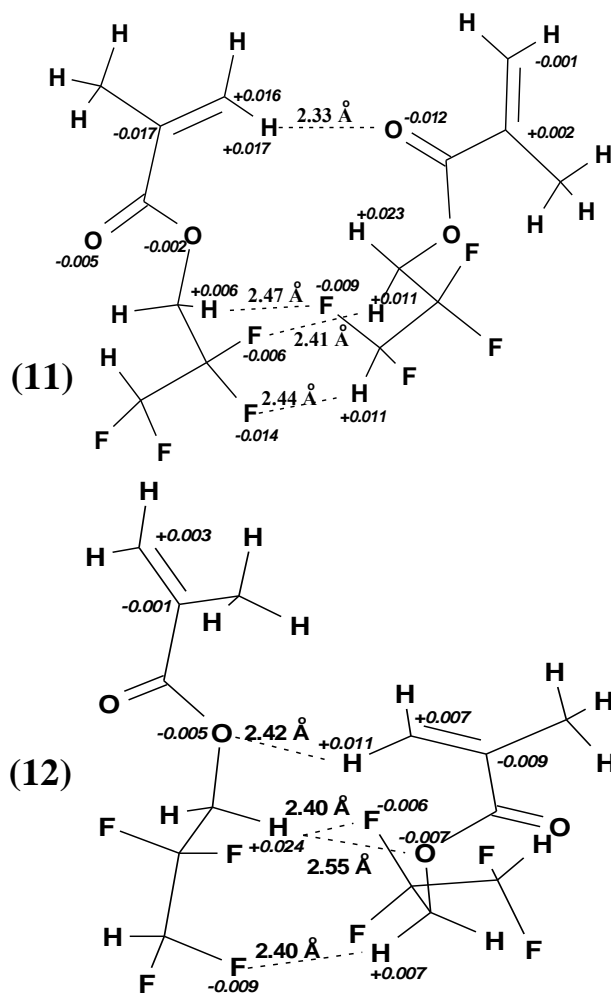


Рис. 1.6 Структура асоціатів $\Phi 1$

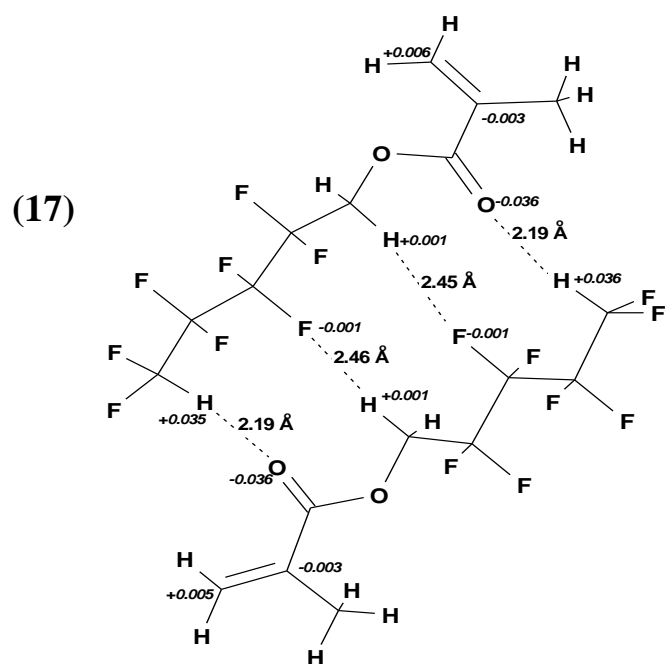


Рис. 1.7 Структура асоціату $\Phi 2$

Якщо використовувати мономер ФА (аналог Ф2), у якому відсутній метильний замісник при атомі С(2) подвійного зв'язку, то *sp*-ізомер утворює асоціати з активованим подвійним зв'язком. При цьому можливе утворення симетричних форм з декількома водневими зв'язками О ... Н і F ... Н (асоціат **18**, рис. 1.8), як у структурі **17** (рис. 1.7), з величиною ΔH , яка приблизно однакова і для мономеру Ф2 (табл. 1.3), що має однаковий з ФА фторалкільний замісник. Однак на відміну від Ф2, в молекулі ФА відсутні стеричні затруднення для підходу до вінільної групи, вона доступніша і може брати участь у взаємодії. Наприклад, у структурі асоціату **19** (рис. 1.8) атоми водню як при С(1), так і при С(2) знаходяться на однаковій відстані 2,5 Å від двох атомів фтору другої молекули ФА, і взаємодія тільки цих атомів, без участі атомів кисню, приводять до стабілізації асоціату з невеликою величиною ΔH , що дорівнює $-7,84$ кДж. Таке значення ΔH прямо свідчить про те, що зв'язки F ... Н в розглянутих асоціатах фторалкілметакрилатів слабші, ніж зв'язки О ... Н.

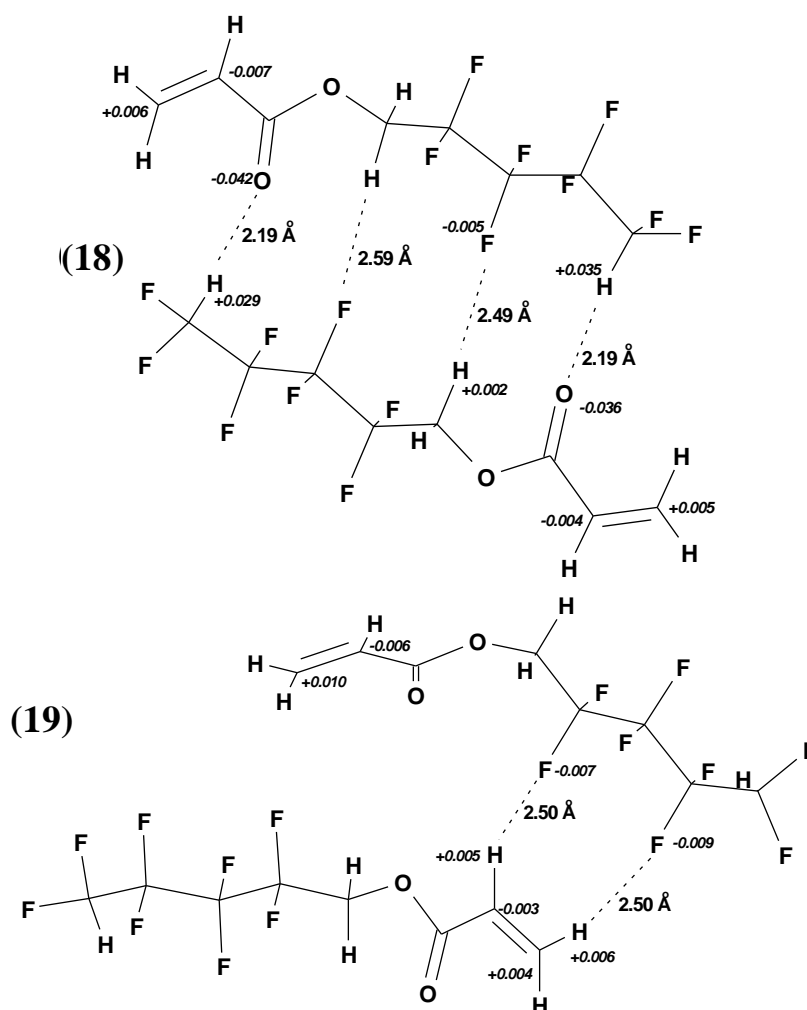


Рис. 1.8 Структура асоціатів ФА

Розрахунки і виявлені експериментально аномалії властивостей мономерів і їх сумішей (щільність, в'язкість) доводять, що асоціати можуть існувати в рідкій фазі, особливо за низьких температур, брати участь у реакції полімеризації активніше, ніж неасоційовані молекули. Структура, енергетичні і електронні параметри асоціатів, які можуть утворюватися в сумішах фторалкілметакрилатів з ММА, наведені на рис. 1.9 та у табл. 1.4. Природно, що в даному випадку не можуть утворюватися регулярні структури, наприклад, такі, як для асоціату **17** мономеру Ф2 (рис. 1.7), оскільки молекула другого мономеру, ММА, менша за розміром і не містить атомів фтору. Це приводить до зменшення в цілому величин теплоти утворення асоціатів (табл. 1.4), які можна порівняти з тими, що були отримані для димеризованих асоціатів ММА (табл. 1.3). У той же час для деяких структур, наприклад, **21** (рис. 1.9, табл. 1.4) величина ΔH може бути досить великою, як для вище розглянутих асоціатів Ф1 і Ф2 з великою кількістю водневих зв'язків (структури **9**, **19**).

Таблиця 1.4

Характеристика асоціатів ММА з фторметакрилатами

Димери	№ структури	$-\Delta H$, кДж/Моль	μ , D	Віддаль між О...Н (F...Н), Å	Зміна заряду на атомах C=C			
					метакрилату ¹		метакрилату ²	
					C(1)	C(2)	C(1)	C(2)
<i>ap</i> -Ф1 <i>ap</i> -ММА ¹⁾	20	7,21	3,81	2,35; 2,43 (2,65)	-0,008	+0,001	+0,005	-0,011
<i>sp</i> -Ф1 <i>sp</i> -ММА	21	27,32	3,97	2,21; 2,27; 2,34 (2,56)	-0,003	+0,002	+0,006	-0,008
<i>ap</i> -Ф2 <i>sp</i> -ММА	22	9,80	1,74	2,32 (2,55)	-0,013	+0,015	+0,013	-0,011
<i>ap</i> -Ф2 <i>ap</i> -ММА	23	10,77	1,93	2,31; 2,33	-0,004	+0,006	-0,004	+0,005
<i>ap</i> -ФА <i>ap</i> -ММА ²⁾	24	13,49	2,58	2,25; 2,31	-0,003	-0,005	+0,004	-0,005
<i>ap</i> -ФА <i>ap</i> -ММА	25	12,11	4,75	2,22 (2,54; 2,56)	+0,005	-0,005	-0,005	+0,003
<i>sp</i> -ФА <i>sp</i> -ММА	26	13,58	3,97	2,22 (2,45)	-0,005	+0,002	+0,004	-0,002

1) ізомер *ap*-Ф1 згорнутий; 2) аналог структури **23**.

*жирним шрифтом виділено зміну зарядів, що відповідає збільшенню поляризації подвійного зв'язку.

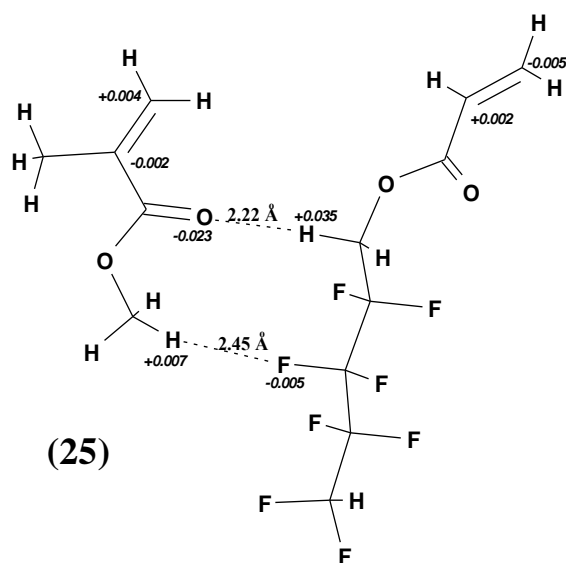
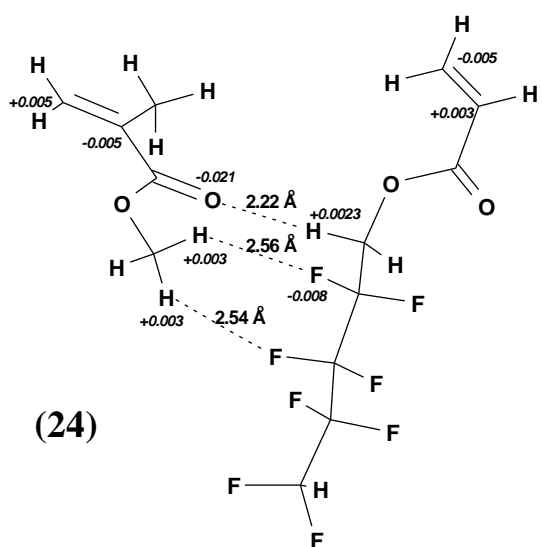
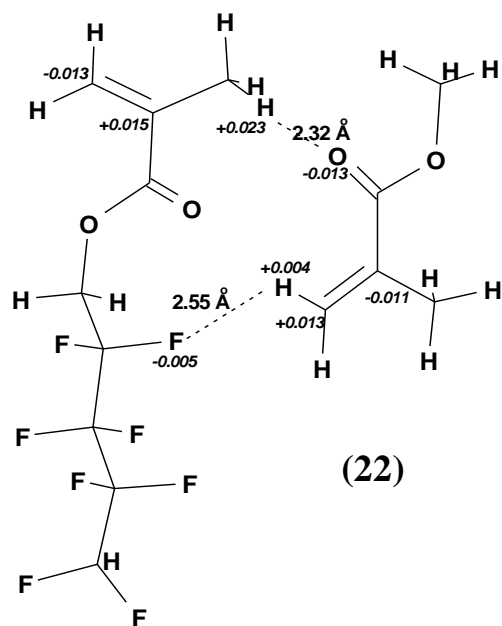
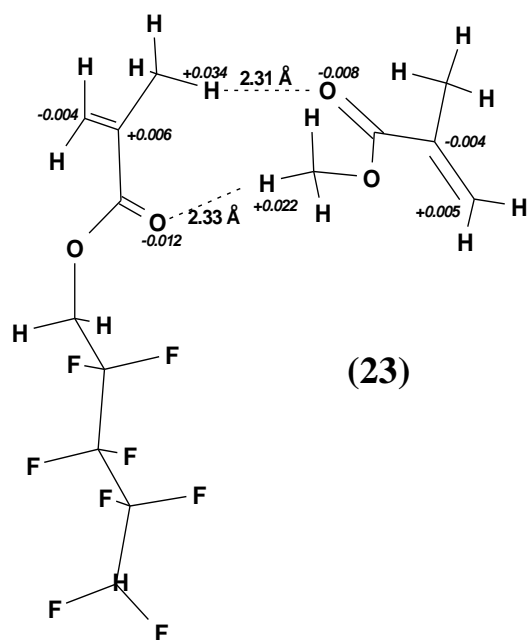
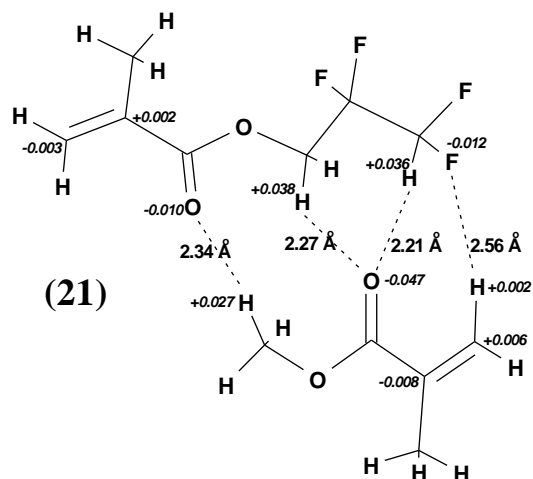
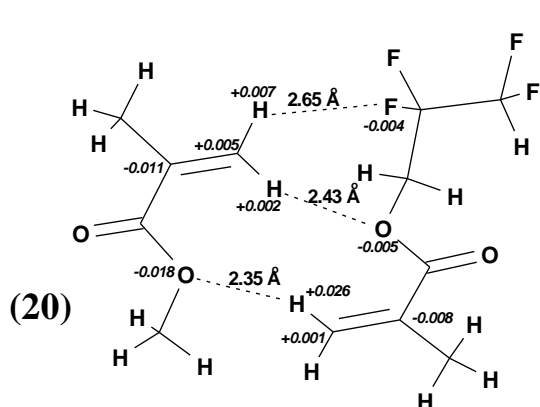


Рис. 1.9 Структура асоціатів MMA з $\Phi 1$ (18, 19) і з $\Phi 2$ (20, 21, 23, 24)

Зміна розподілу зарядів на атомах C(1) і C(2), в асоціатах ММА з Ф1 і Ф2 приводить до поляризації подвійного зв'язку фторвмістних мономерів. Для ММА аналогічний ефект виявлено тільки в разі асоціату з Ф2 (структура **23**, рис. 1.9). В асоціатах ФА з ММА заряди на атомах C(1) і C(2) обох мономерів змінюються в сторону деполізації подвійних зв'язків. Деяким доказом того, чи дійсно така тенденція пов'язана з впливом метильної групи при атомі C(2) фторованого мономера, є результати розрахунку для структури **24**, що є копією **23**, з тією відмінністю, що група CH_3 в структурі **24** відсутня. Оптимізація геометрії асоціату **24** показує, що зміна зарядів на атомах подвійного зв'язку в цій структурі дійсно не сприяє її активізації, хоча тепловий ефект утворення дещо вищий у порівнянні з асоціатом **23** (табл. 1.4). На підставі наведених вище даних можна припускати, що в сумішах з ММА фторалкілметакрилати будуть приєднуватися до макрорадикалів більш активно, ніж ММА, тобто склад кополімеру буде збагачений ланками фторованих мономерів. У сумішах ММА з ФА, навпаки, немає підстав очікувати переважного приєднання даного фторованого мономера.

Експериментально, зокрема методами ІЧ, ПМР, ЯМР спектроскопії, рентгенографії, та за даними температурної залежності відносної в'язкості мономерів [24, 26, 30–31] доведено, що між атомами кисню біля подвійного зв'язку мономерів, навіть між атомами фтору і воднем метильної групи або групи CF_2H виникають міжмолекулярні водневі зв'язки. Зокрема, залежність величини щільності від складу суміші мономерів і кополімерів, дозволяє оцінити ступінь асоціації при взаємодії фторметакрилатів з метилметакрилатом. Припускаючи, що в суміші мономерів між молекулами не виникає взаємодій, її щільність може бути визначена як адитивна величина, що враховує внесок кожного з компонентів. На рис. 1.10–1.12 представлені величини щільності досліджуваних фторметакрилатів і їх сумішей з ММА у температурному інтервалі 45–90 °С.

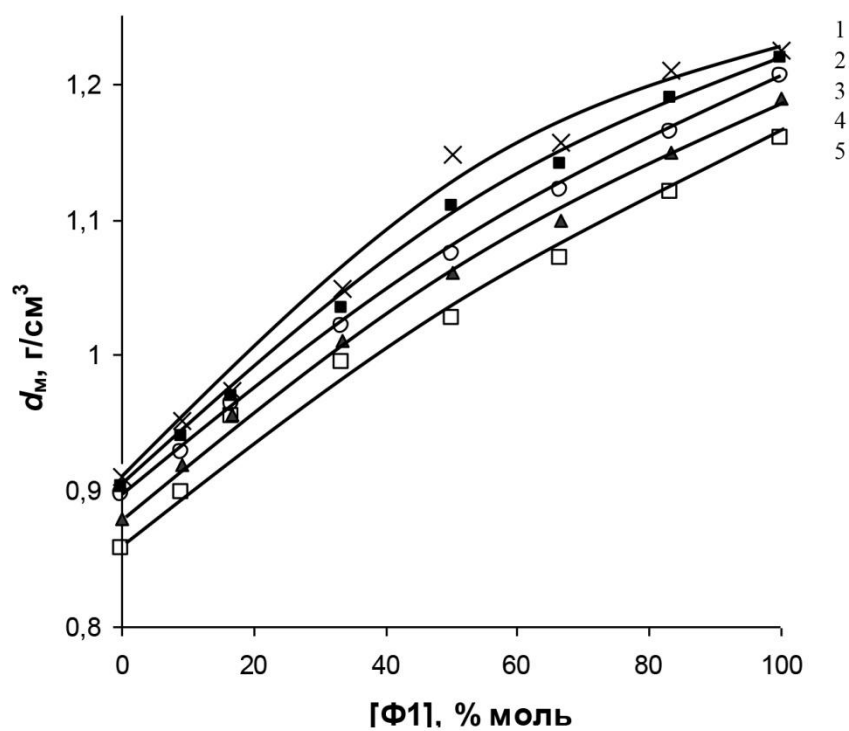


Рис. 1.10 Залежність щільності сумішей $\Phi 1$ з ММА від їх складу за температури ($^{\circ}\text{C}$): 1–45, 2–55, 3–65, 4–75, 5–90

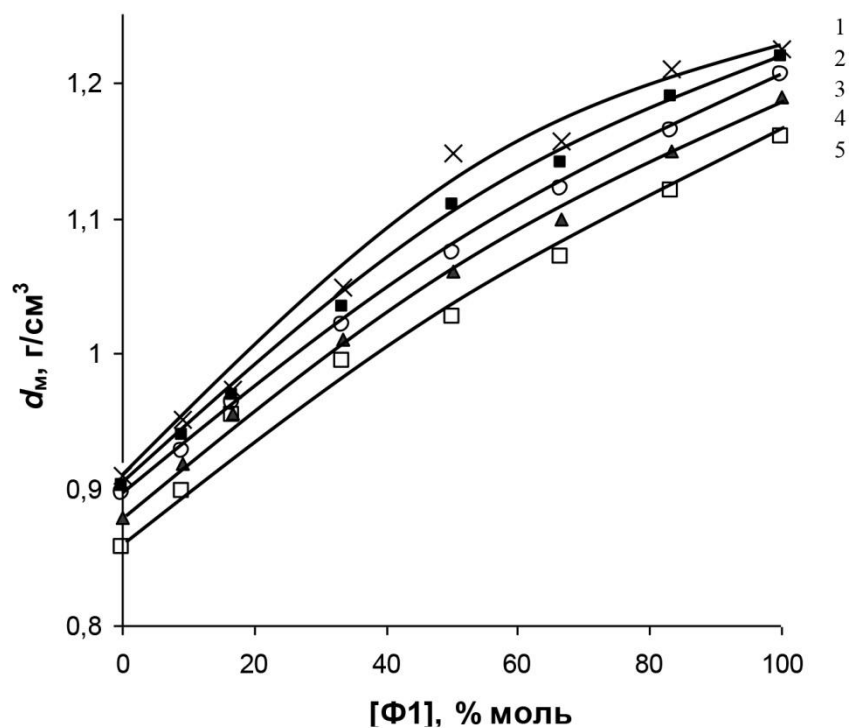


Рис. 1.11 Залежність щільності сумішей $\Phi 2$ з ММА від їх складу за температури ($^{\circ}\text{C}$): 1–45, 2–55, 3–65, 4–75, 5–90

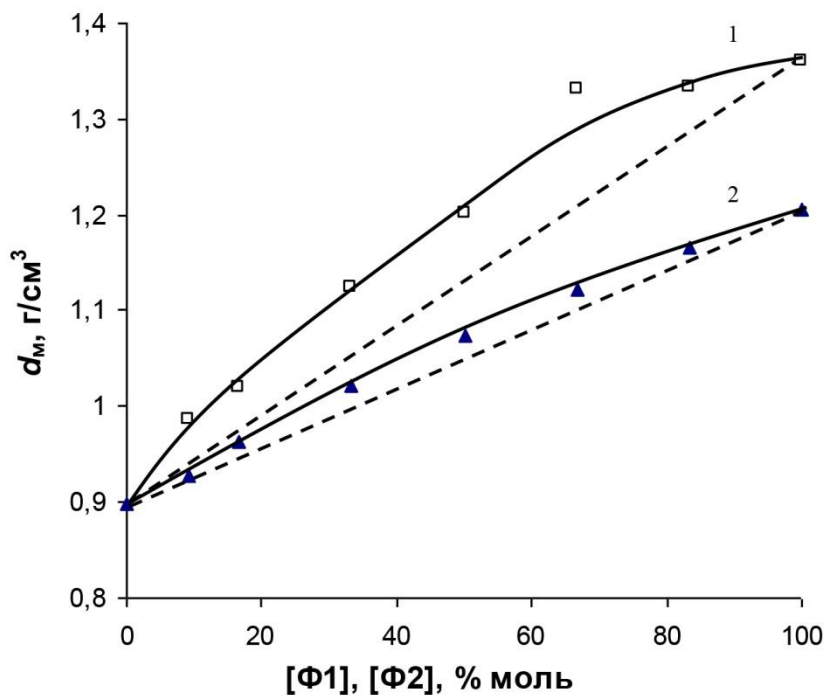


Рис. 1.12 Залежність щільності сумішей ММА з $\Phi 2$ (1), ММА з $\Phi 1$ (2) від їх складу за температури 65 °С (точки – експериментальні дані, пунктирні лінії – розрахункові)

Як видно з рисунків, щільність не є величиною адитивною і залежить від складу суміші. Зіставлення розрахункових і експериментальних величин щільності вказує на можливість міжмолекулярних взаємодій між компонентами суміші. Так, для сумішей $\Phi 2$ з ММА величини щільності, які отримані експериментально за 65 °С (рис. 1.12) відрізняються від розрахункових на 4–6 %, а для сумішей $\Phi 1$ з ММА – максимум на 2 %. Відхилення від адитивності зростає зі збільшенням довжини фторалкільного замісника і зниженням температури від 75 °С до 45 °С. За 90 °С спостерігається лінійна залежність щільності від складу суміші мономерів, що свідчить про руйнування міжмолекулярних зв'язків, які виникають за більш низьких температур. Збільшення щільності сумішей $\Phi 1$ і $\Phi 2$ з ММА свідчить про більш вигідне взаємне розташування груп атомів і щільну упаковку цих мономерів за рахунок дисперсійних сил або утворення додаткових водневих зв'язків (наприклад, між F і H або O і H). Під час аналізу щільності кополімерів (рис. 1.13) виявлено, що для кополімерів $\Phi 1$ з ММА експериментальні та розраховані за методом групових внесків [36] величини практично збігаються. Для кополімерів $\Phi 2$ з ММА спостерігається відхилення від адитивності, що свідчить про щільну упаковку

макромолекул внаслідок більш сильної взаємодії бічних груп Ф2, порівняно з Ф1.

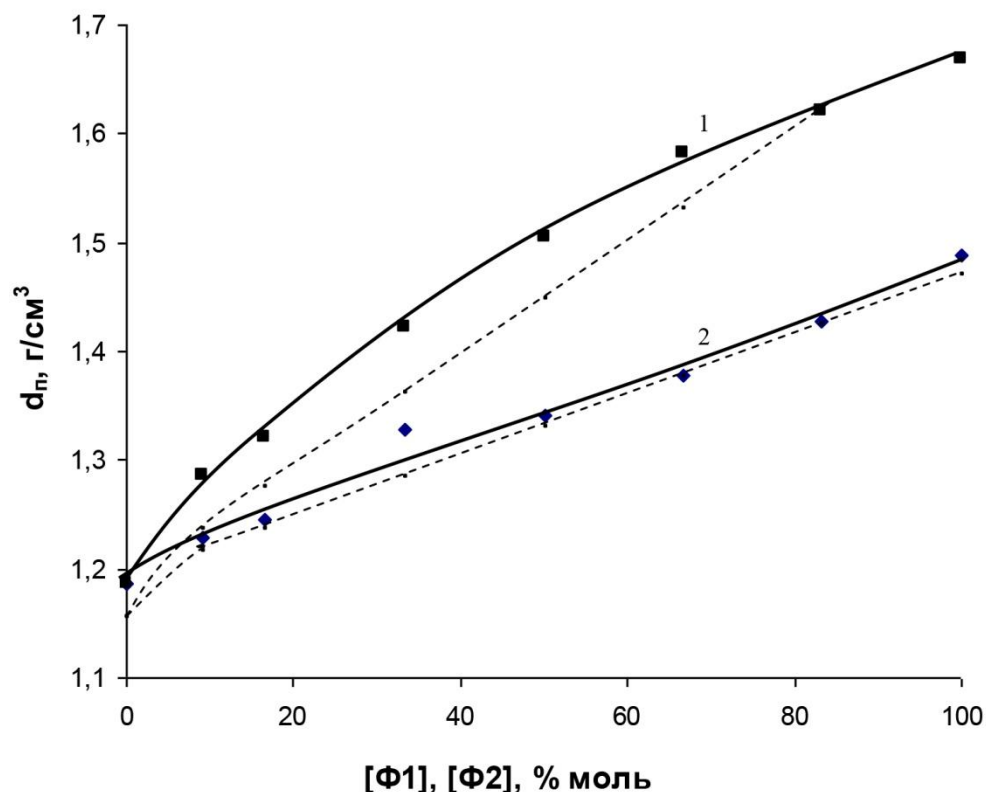


Рис. 1.13 Залежність щільності кополімерів ММА з Ф2 (1), ММА з Ф1 (2) від складу суміші мономерів (точки – експериментальні дані, пунктирні лінії – розрахунок за методом групових внесків)

В'язка течія рідини, у якій утворюються досить стійкі структури, що не руйнуються в ламінарному потоці, також дозволяє оцінити ступінь асоціації [37]. Методом віскозиметрії визначені в'язкості сумішей фторметакрилатів з ММА в температурному інтервалі 25–65 °С [31]. Залежності в'язкості від складу суміші мономерів (рис. 1.14, 1.15) показують, що зі збільшенням кількості фторованого компонента в суміші від 9,09 до 83,3 % моль, в'язкість сумішей Ф1 з ММА зростає в 1,5–2 рази, а сумішей Ф2 з ММА в 2–3 рази. При цьому в'язкість сумішей Ф1 з ММА на 20–35 % нижча, ніж в'язкість сумішей Ф2 з ММА і змінюється лінійно у даному інтервалі температур. Для суміші Ф2 з ММА за температур 25 °С і 35 °С залежність в'язкості від складу має нелінійний характер (рис. 1.15).

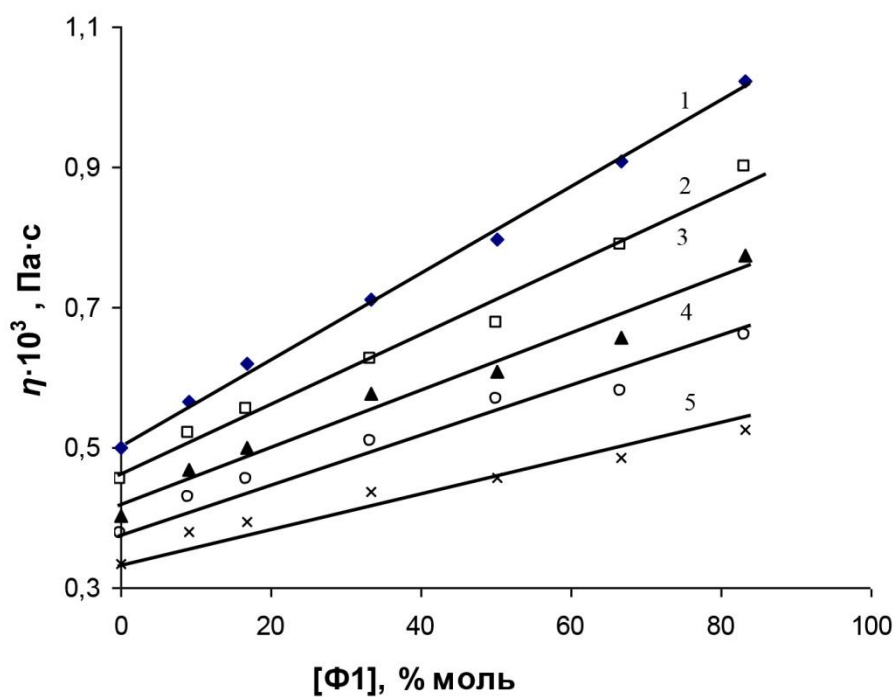


Рис. 1.14 Залежність в'язкості суміші мономерів Φ1 і MMA від їх складу за різних температур. Температура, °C: 1–25, 2–35, 3–45, 4–55, 5–65

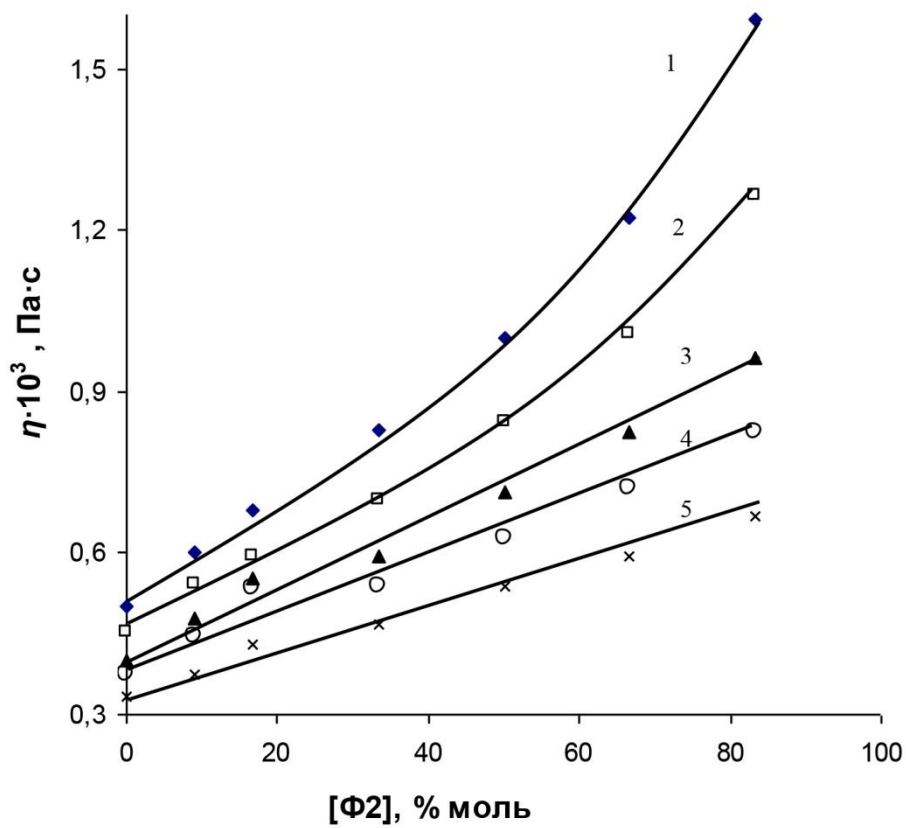


Рис. 1.15 Залежність в'язкості суміші мономерів Φ2 і MMA від їх складу за різних температур. Температура, °C: 1–25, 2–35, 3–45, 4–55, 5–65

Найбільш ймовірною причиною встановлених експериментальних закономірностей зміни в'язкості є посилення взаємодії між молекулами мономерів зі збільшенням довжини фторалкільного замісника та кількості Ф1 і Ф2 в суміші, які обмежують їх рухливість. Із залежності $\ln \eta$ від $1/T$ (рис. 1.16), яка має лінійний характер, визначена енергія активації в'язкої течії E_{AB} , що характеризує енергію взаємодії між молекулами мономерів. Значення E_{AB} для сумішей Ф1 і Ф2 з ММА представлені в таблиці 1.5. Для ММА $E_{AB} = 8,4$ кДж/моль.

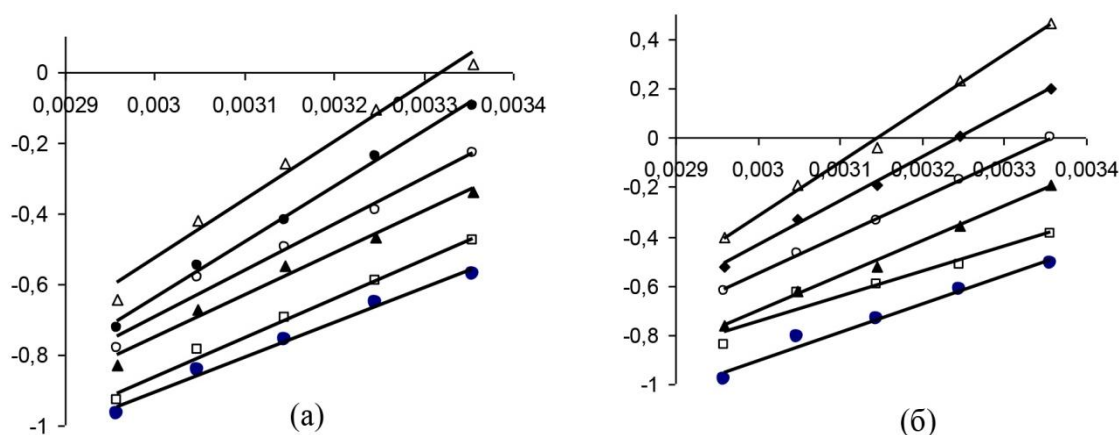


Рис. 1.16 Залежність $\ln \eta$ від $1/T$ для сумішей: а) Ф1 з ММА, б) Ф2 з ММА.
Концентрація Ф1 і Ф2 у суміші, % моль: 1–9,09; 2–16,7; 3–33,3; 4–50,0;
5–66,7; 6–83,3

Таблиця 1.5

В'язкість і енергія активації в'язкої течії сумішей мономерів
(с – концентрація фторметакрилатів у суміші)

с, моль, %	η, Па с					E _{AB} , кДж/моль
	25 °С	35 °С	45 °С	55 °С	65 °С	
Φ1–ММА						
9,1	0,57	0,52	0,47	0,43	0,38	8,3
16,7	0,62	0,56	0,49	0,46	0,39	8,3
33,3	0,71	0,63	0,58	0,51	0,44	9,4
50,0	0,79	0,68	0,61	0,57	0,46	10,7
66,7	0,91	0,79	0,66	0,58	0,49	13,0
83,3	1,02	0,90	0,77	0,66	0,53	13,7

9,1	0,60	0,54	0,48	0,45	0,38	9,3
16,7	0,68	0,59	0,55	0,53	0,43	9,6
33,3	0,83	0,70	0,59	0,54	0,47	11,8
50,0	0,99	0,84	0,71	0,63	0,54	12,9
66,7	1,22	1,01	0,83	0,72	0,59	14,9
83,3	1,59	1,27	0,96	0,83	0,68	18,9

Аналіз даних таблиці 1.5 показує, що E_{AB} зростає в міру підвищення кількості фторованого компонента в суміші мономерів і збільшення довжини фторалкільного замісника у фторметакрилатів. На підставі отриманих даних про в'язкості сумішей мономерів розрахований ступінь асоціації для досліджуваних систем за рівнянням [37]:

$$g = \frac{2Nh}{\eta} \cdot \frac{\rho}{M} \exp\left(1 - \frac{T}{\eta} \frac{d\eta}{dT}\right),$$

де N – число Авогадро ($N = 6,02204 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹); h – стала Планка ($h = 6,62618 \cdot 10^{-34}$ Дж·с); ρ – щільність мономерної суміші, г/см³; η – в'язкість мономерної суміші, Па·с; M – молекулярна маса мономерів, г/моль; T – температура, К.

З аналізу отриманих результатів можна зробити висновок, що суміші фтор-метакрилатів з ММА в області температур 25–65 °С асоційовані. Як видно з рис. 1.17 і 1.18 і табл. 1.6 ступінь асоціації зростає зі збільшенням частки фторованого компонента в мономерній суміші і зменшується зі збільшенням температури. Так, за температури 25 °С дані мономери утворюють комплекси з 20–60 молекул, а за її підвищення до 65 °С кількість асоціатів зменшується приблизно в 10 разів. Значення ступеня асоціації сумішей Ф1 з ММА показують, що при вмісті фторованого компонента 9,1–16 моль % асоціація спостерігається тільки за 25 °С, а із збільшенням вмісту Ф1 від 33,3 до 83,3 моль % асоціація можлива і за більш високих температур. Навпаки, суміші ММА з Ф2, який містить у два рази більше CF₂-груп в алкільному заміснику, утворюють асоціати у всьому дослідженому інтервалі температур.

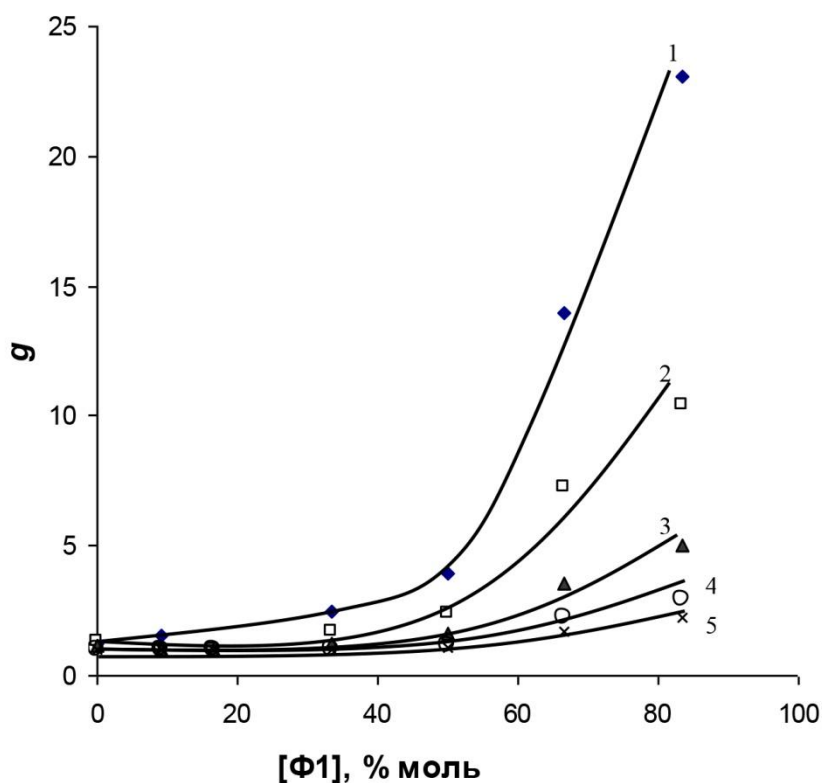


Рис. 1.17 Залежність ступеня асоціації суміші $\Phi 1$ і ММА від їх складу за різної температури ($^{\circ}\text{C}$): 1–25, 2–35, 3–45, 4–55, 5–65

Експериментальні результати дозволяють стверджувати, що у реакційній суміші знаходяться гомо- і гетероасоціати. Структура можливих асоціатів визначена квантово-хімічними методами за даними енергетичних та електронних параметрів. Виходячи з того, що для метакрилатів характерна ізомерія внаслідок обертання навколо зв'язку $\text{C2}-\text{C3}$ із *син-пері*-планарним (*sp*-) або *анти-пері*-планарним (*ap*-) розміщенням зв'язків $\text{C}=\text{C}$ і $\text{C}=\text{O}$, розраховані теплоти утворення можливих ізомерів. Проведені розрахунки $-\Delta H$ показали, що для ММА і $\Phi 1$ характерна незначна перевага *ap*-форми, тоді як для $\Phi 2$ значення теплоти утворення обох ізомерних форм практично рівноцінні. Тому у процесі розгляду структури асоціатів слід враховувати наявність асоціативних пар *ap-ap*-, *sp-sp*- і *ap-sp*-ізомерів. Найбільш стійкі асоціати утворюються в *ap-sp*-ММА, *ap*- $\Phi 1$, *ap*- $\Phi 2$. Найбільш стійкі структури утворюються при симетричному розміщенні молекул мономерів, як, наприклад, для димерів $\Phi 2$. Молекула ММА є меншою за розміром, ніж фторметметакрилати, та не містить атомів фтору, тому у сумішах цих мономерів не виявлено асоціатів з регулярною структурою. Відповідно до цього оптимізовані структури гетероасоціатів мають меншу величину $-\Delta H$ (7–27 кДж/моль), ніж гомоасоціати. Гетероасоціати *ap*- $\Phi 2$ з *ap*-ММА при

$-\Delta H = -10,8 \text{ кДж/моль}$ мають більшу поляризацію подвійних зв'язків у порівнянні з гетероасоціатами Ф1 із ММА з $\Delta H = -7,2 \text{ кДж/моль}$, що може привести до збільшення активості цих структур у реакціях кополімеризації.

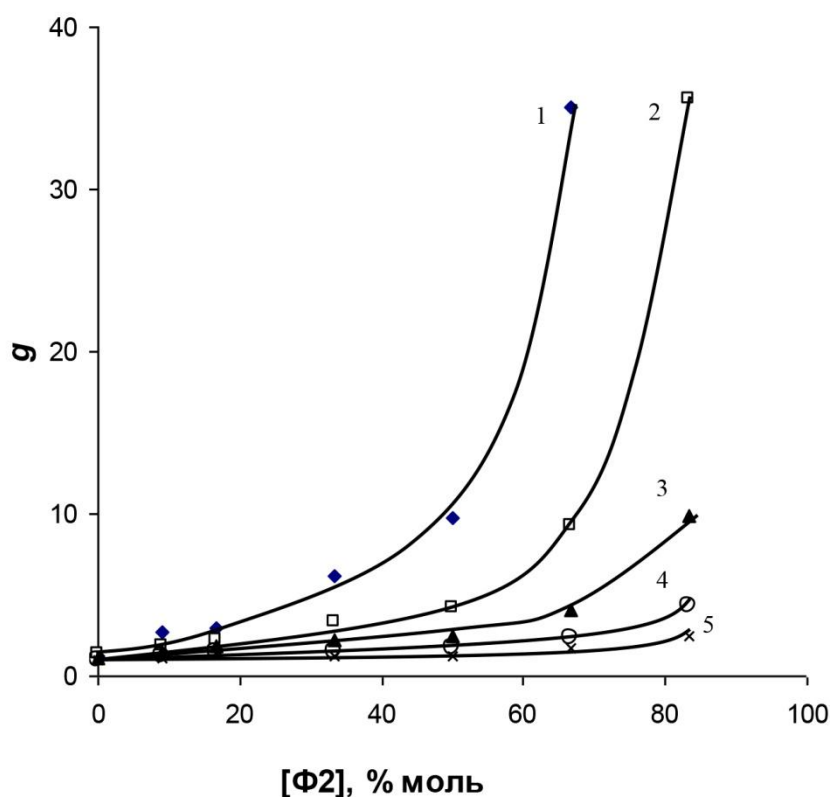


Рис. 1.18 Залежність ступеня асоціації суміші Ф2 и ММА від їх складу за різної температури ($^{\circ}\text{C}$): 1–25, 2–35, 3–45, 4–55, 5–65

Таблиця 1.6

Ступінь асоціації сумішей ММА з Ф1 і Ф2 за умови різної концентрації фторметакрилатів (c) у суміші

$t, ^{\circ}\text{C}$	$c, \text{ моль } \%$					
	9,1	16,7	33,3	50,0	66,7	83,3

Ф1–ММА

25	1,5	1,5	2,5	3,9	14,0	23,0
35	1,0	1,0	1,7	2,4	7,5	10,0
45	1,0	1,0	1,3	1,6	3,5	5,1
55	1,0	1,0	1,0	1,2	2,2	2,9
65	1,0	1,0	1,0	1,1	1,7	2,2

Ф2–ММА

25	2,7	2,9	6,2	9,7	35,0	65,0
35	1,9	2,2	3,3	4,2	9,2	35,5
45	1,5	1,9	2,2	2,4	4,1	9,8
55	1,2	1,5	1,5	1,7	2,4	4,3
65	1,2	1,3	1,2	1,2	1,7	2,4

1.5. Міжмолекулярні взаємодії та структура полімерів

Концепція впливу міжмолекулярних взаємодій у полімерах на їх фізичні властивості активно вивчається і набуває дедалі більшого експериментального підтвердження [3, 38, 39]. Специфіка структури рідкого стану фторалкілметакрилатів характерна і для полімерів цих сполук [28, 40, 41], що свідчить про високу стабільність асоціатів. Рентгенографічно показано [29], що поліфторалкілметакрилати мають мезоморфну структуру, яка характеризується наявністю шарів, що утворені антипаралельно упакованими бічними ланками в одношаровій упаковці (рис. 1.2), і яка добре узгоджується зі структурою гребнеподібних полімерів [21].

За такого укладання фторвмісні бічні радикали міцно утримуються один біля одного всередині вуглеводневих основних ланцюгів. Ці взаємодії настільки сильні, що зберігаються в поверхневому шарі полімеру, ускладнюючи орієнтацію фторованих ділянок бічних ланцюгів назовні. Наслідком цього є низька поверхнева активність поліфторметакрилатів. У той же час, полімери на основі фторвмісних ефірів акрилової кислоти з кінцевою трифторметильною групою в алкільному заміснику мають поверхневу активність у 3–4 рази більшу, ніж їх аналоги з дифторметильною групою [42].

У кожному гомологічному ряду структура полімерів із різною довжиною бічних замісників відрізняється не якісно, а лише ступенем впорядкованості, який зростає зі збільшенням числа CF_2 -груп у бокових ланцюгах полімерів. У полімері з цього ряду, що містить десять CF_2 -груп, встановлено факт утворення рідкокристалічного стану [29]. Особливості будови бічних ланцюгів впливають на молекулярний рух у гребнеподібних полімерах [43]. Вивчення молекулярного руху в гребнеподібних поліфторалкілметакрилатах за допомогою методів діелектричної та ядерної релаксації [44] показало, що здатність бічних груп до їх впорядкованого просторового розташування і кристалізації виражена більшою мірою і з'являється у нижчих гомологів, а

перехід у високоеластичний стан і плавлення зміщені до більш високих температур у порівнянні з поліметакрилатом.

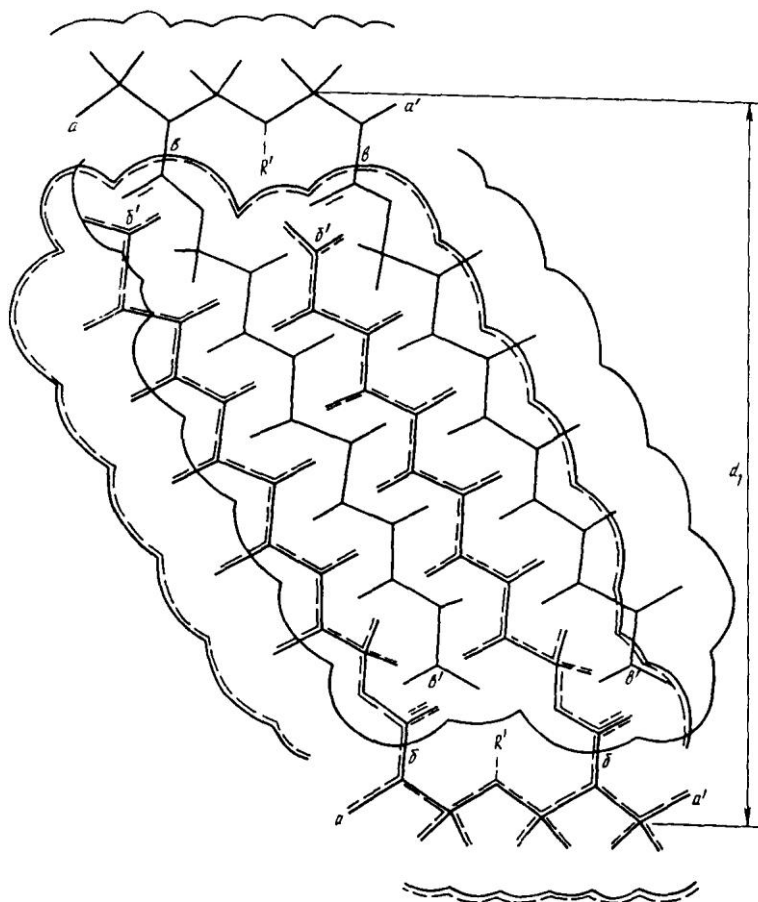


Рис. 1.19 Схема укладання макромолекул полімеру з $n = 10$: α - α' – фрагмент основного ланцюга поліфторметакрилату; β - β' , δ - δ' , R' – бокові радикали

Вплив хімічної природи фторалкільного замісника у мономері на стереоконтроль в реакції росту в радикальній полімеризації досліджували в роботах [45, 46]. Показано [45], що наявність у мономері і макрорадикалі груп CF_2H сприяє побудові регулярних макромолекул. Однак подальше вивчення мікроструктури поліфторалкілметакрилатів показало, що фторалкільні замісники, як і бічні замісники поліалкілметакрилатів [46], не мають помітного впливу на стереохімічну будову полімерів. Як і в разі нефторованих аналогів реакція росту регулюється значною мірою α -метильною групою, яка впливає на орієнтацію бічних ланцюгів і визначає тенденцію до синдіотактичного росту.

РОЗДІЛ 2

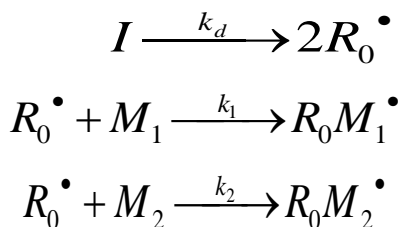
РАДИКАЛЬНА КОПОЛІМЕРИЗАЦІЯ

2.1. Кінетична схема радикальної кополімеризації

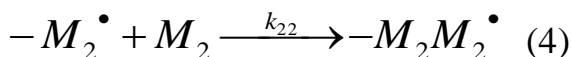
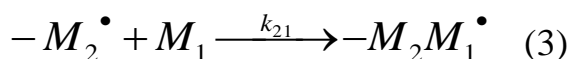
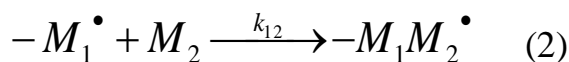
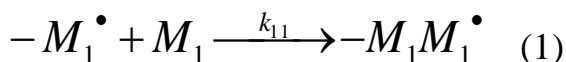
Інтерес до дослідження процесів кополімеризації, основні уявлення про які склалися ще в 40-х рр. минулого століття, не слабшає й нині через ряд причин. По-перше, з технологічної точки зору, кополімеризація дозволяє синтезувати полімери зі специфічними фізико-механічними властивостями на основі двох-, трьох- (і більше) компонентних систем. По-друге, вивчення поведінки мономерів у реакціях кополімеризації дозволяє встановити зв'язок між хімічною структурою і їх реакційною здатністю. На сучасному етапі проблема зв'язку структури мономерів і радикалів з їх реакційною здатністю в кополімеризації вирішується різними шляхами: експериментальними [47, 48], квантово-хімічними [49, 50] та за допомогою емпіричних методів [51, 52].

Кополімеризація двох мономерів приводить до утворення активних частинок (макрорадикалів) двох типів: один тип – з M_1 на кінці ланцюга, другий тип – з M_2 . У загальному випадку кінетична схема радикальної кополімеризації має такий вигляд [53]:

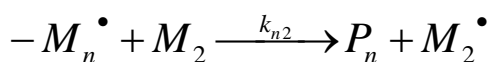
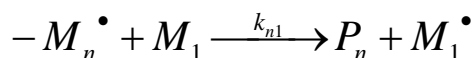
1. Стадія ініціювання:



2. Стадія росту:

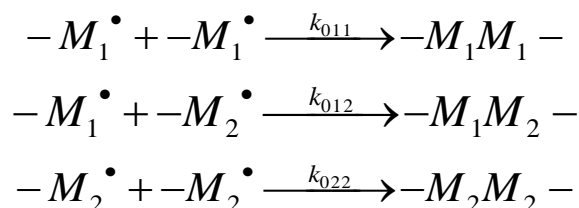


3. Стадія переносу ланцюга:



де M_n , – макрорадикал, P_n – неактивна полімерна молекула, яка має ступінь полімеризації n .

4. Стадія обриву ланцюга:



Для описання швидкості радикальної кополімеризації припускають, що процес включає чотири реакції росту і три реакції обриву ланцюга. Кожна із чотирьох реакцій росту ланцюга характеризується своєю константою швидкості. Швидкість витрачання мономерів визначається рівняннями:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^\bullet][M_1] + k_{21}[M_2^\bullet][M_1] \quad (2.1)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{22}[M_2^\bullet][M_2] + k_{12}[M_1^\bullet][M_2] \quad (2.2)$$

Склад кополімеру виражається рівнянням:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2]([M_1] + r_2[M_2])} \quad (2.3)$$

де $r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$ і $r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$ – константи кополімеризації.

Якщо кількість мономеру M_1 , який міститься в кополімері, позначити F_1 , то

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d([M_1] + [M_2])} \quad (2.4)$$

а кількість його у мономерній суміші позначити f_1 , то

$$f_1 = 1 - f = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \quad (2.5)$$

Тоді із рівнянь (2.3), (2.4) і (2.5) можна вивести рівняння «миттєвого» складу кополімеру:

$$F_1 = \frac{f_1(r_1 f_1 + f_2)}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$$

Це рівняння отримало назву рівняння складу Майо–Льюїса і було виведено практично одночасно декількома авторами [54].

Використання цього рівняння обмежене низкою умов:

- 1) константи кополімеризації стали не залежать від природи передостанньої і більш далеких ланок у макрорадикалі;
- 2) ступінь конверсії мономерів малий (до 5 %), а відношення мольних концентрацій мономерів у суміші постійне;
- 3) реакції росту незворотні, тобто кополімеризація протікає в області, яка далека від рівноваги для обох мономерів;
- 4) реакційна система гомогенна;
- 5) олігомерні продукти не утворюються.

Склад кополімеру зазвичай відрізняється від складу початкової мономерної суміші. Відносна схильність мономерів до кополімеризації не збігається з відношенням швидкостей їх гомополімеризації. Деякі мономери більш реакційноздатні під час кополімеризації, ніж можна було очікувати, судячи зі швидкості їх гомополімеризації. Супряження із заступником знижує активність радикалу значно більшою мірою, ніж підвищує активність мономеру [55–58]. Тому мономер, який більш активний у кополімеризації, є менш активний у гомополімеризації. Ряд мономерів, наприклад, малеїновий ангідрид, ефіри фумарової кислоти не здатні до гомополімеризації, але при цьому легко вступають у реакцію кополімеризації [59]. Реакційна здатність мономерів у радикальній кополімеризації визначається супряженням, полярністю, ступенем екранування подвійного зв'язку замісниками. Зі збільшенням енергії супряження в мономері зростає його активність у реакціях приєднання до радикалів внаслідок резонансної стабілізації перехідного стану. З цієї ж причини збільшується стабільність утворених радикалів. Отже, ряди активностей мономерів протилежні рядам активностей відповідних радикалів, що становить сутність правила антибатності. Так вінілацетат є одним із найменш реакційноздатних мономерів, тоді як його радикал – один із найбільш реакційноздатних. Протилежне співвідношення реакційної здатності спостерігається для стиролу [59]. Однак у разі речовин із середньою реакційною здатністю дана концепція не застосовується, наприклад, під час визначення реакційної здатності полістирольних і поліакрилонітрильних радикалів у реакціях взаємодії з різними субстратами, що відрізняються за полярністю [60]. Різні форми рівняння кополімеризації

відповідають «миттєвому» складу кополімеру, тобто складу кополімеру, що утворився з даної початкової суміші мономерів при дуже малих ступенях перетворення ($<5\%$). У всіх випадках, крім того, коли склад кополімеру і суміші мономерів однаковий (азеотропний склад), склад кополімеру відрізняється від складу суміші мономерів. Склад суміші мономерів змінюється, тому що один з мономерів реагує швидше і входить до складу макромолекули в більшій кількості. Зі збільшенням ступеня перетворення відбувається накопичення в мономерній суміші менш реакційноздатного мономера. Внаслідок цього у кополімерів з'являється неоднорідність макромолекул за складом.

2.2. Кінетичні закономірності полімеризації алкілметакрилатів

Полімеризацію ряду фторалкілметакрилатів (ФАМА) часто порівнюють з полімеризацією їх вуглеводневих аналогів. Тому доцільно розглянути наявні літературні дані про закономірності полімеризації мономерів ряду алкілметакрилатів (АМА). Метилметакрилат і інші складні ефіри метакрилової кислоти є зручними моделями для перевірки різних кінетичних схем радикальної полімеризації. У ряді алкілметакрилатів найбільш вивченим у кінетичному відношенні є метилметакрилат. Типові залежності глибини полімеризації від часу цього мономера на початкових стадіях у присутності пероксидного ініціатора наведені на рис. 2.1.

Численні роботи з кінетики радикальної полімеризації цього мономера проаналізовані в монографіях [59, 61]. Однак дані про кінетичні константи розрізняються між собою, що пояснюється проведенням досліджень кінетики радикальної полімеризації метилметакрилату різними методами і в різних умовах. Причини відмінностей між літературними значеннями констант швидкостей елементарних стадій росту і обриву обумовлені:

- а) вибором констант рівняння Марка–Куна–Хаувінка;
- б) різницею способів оцінки значень молекулярної маси або середньої кінетичної довжини ланцюга на підставі в'язкості;
- в) використанням різних припущень про співвідношення швидкостей обриву шляхом рекомбінації і шляхом диспропорціонування;
- г) величиною похибки методу нестационарної кінетики.

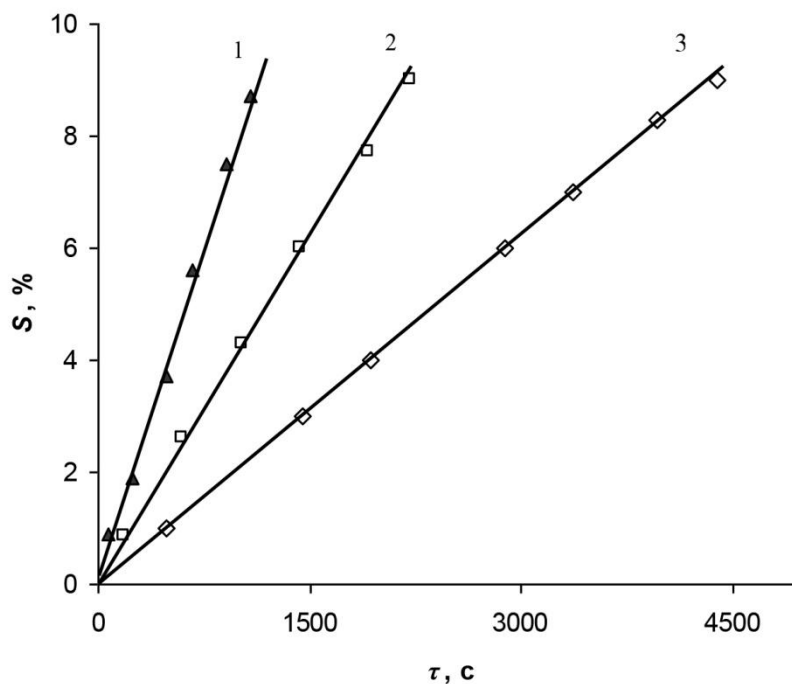


Рис. 2.1 Залежність конверсії ММА (S) від часу (τ) за температури, $^{\circ}\text{C}$: 1–75; 2–65; 3–55. $[\text{ПЛ}] = 0,05 \text{ \% моль}$

Застосування одного і того ж методу і однієї і тієї ж апаратури дозволяє знизити систематичну помилку у визначенні енергії активації росту E_p і обриву ланцюга E_o . Значення E_p коливаються в межах від 4,4 до 6,3, а E_o – від 0 до 4,0 ккал/моль [55]. Кінетичні закономірності радикальної полімеризації мономерів ряду алкілметакрилатів описані в роботах [56–59]. Авторами цих робіт проведена експериментальна оцінка елементарних констант швидкостей росту і обриву ланцюга при полімеризації в блоці п'яти різних мономерів: метилметакрилату (ММА), бутилметакрилату (БМА), октилметакрилату (ОМА), лаурилметакрилату (ЛМА) і цетилметакрилату (ЦМА). Початкова (стаціонарна) ділянка полімеризації алкілметакрилатів, кінетичні параметри полімеризації яких представлені в таблиці 2.1 характеризується такими закономірностями:

а) швидкості полімеризації АМА і середні молекулярні маси (ММ) полімерів залежать від природи мономерів і збільшуються в ряду АМА з ростом довжини алкільного замісника;

б) полімеризація всіх АМА має порядок 0,5 за концентрацією ініціатора;

в) ступінь полідисперсності полімерів близька до двох і не залежить від природи АМА, що свідчить про обрив макрорадикалів шляхом рекомбінації;

г) відношення $k_p/k_o^{1/2}$ зростає в ряду алкілметакрилатів зі збільшенням алкільного радикалу, при практичній сталості константи швидкості росту, яка коливається біля середньої величини $300 \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}$, що свідчить про зменшення константи швидкості обриву k_o в цьому ряду мономерів;

д) при переході від нижчих АМА до вищих спостерігається деяке зниження швидкості ініціювання.

Таблиця 2.1

Кінетичні параметри радикальної полімеризації алкілметакрилатів на початкових стадіях перетворення за температури 60°C [60]

Мономер	$k_p/k_o^{1/2}, (\text{м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с})^{1/2}$	$f_{in.}$
метилметакрилат	0,11	0,5
бутилметакрилат	0,19	0,3
октилметакрилат	0,35	0,2
лаурилметакрилат	0,53	0,1
цетилметакрилат	0,69	0,1

Ці результати дозволяють вважати, що зниження дифузійно-контрольованої k_o в ряду алкілметакрилатів пов'язане зі зменшенням внутрішньомолекулярної (сегментальної) рухливості макрорадикалів, яка є лімітуючою стадією обриву ланцюга. На початкових стадіях k_o для кожного з мономерів ряду алкілметакрилатів залишається величиною сталою.

Авторами [56] проведена експериментальна оцінка елементарних констант швидкостей під час полімеризації АМА в масі за 30°C і секторним методом визначено середній час життя макрорадикалів (τ^*). Дані про константи росту і обриву наведені в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2

Константи швидкостей реакцій росту і обриву при радикальній полімеризації АМА у масі за 30°C [56]

Мономер	$k_p/k_o^{1/2},$ $(\text{м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с})^{1/2}$	$\tau^*, \text{с}$	$k_p/k_o \cdot 10^6$	k_p	$k_o \cdot 10^{-6}$	$\eta \cdot 10^3,$ Па·с	f_{in}
				$\text{м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}$			
ММА	0,061	1,7	12,0	251	21	0,53	0,80
БМА	0,116	3,5	36	360	10	0,91	0,48
ОМА	0,15	6,4	94	240	2,6	1,92	0,40
ЛМА	0,58	40	750	460	0,6	3,96	0,05
ЦМА	0,74	78	1800	300	0,16	7,52	0,06

Звертає на себе увагу величина $k_p/k_o^{1/2}$ при переході від бутилметакрилату до цетилметакрилату, вона зростає більше, ніж на порядок, а k_p/k_o –

більше, ніж на два порядки. Незвично велике значення k_p/k_o для цетилметакрилату обумовлене великим значенням τ^* , яке становить 78 ± 15 секунд при загальній швидкості полімеризації $W = 6,5 \cdot 10^{-5}$ кмоль/м³·с [58]. У ряді алкілметакрилатів із ростом довжини алкільного замісника монотонно знижується ефективність ініціювання. При цьому для вищих АМА спостерігаються дуже низькі значення f_{in} порівняно з нижчими гомологами, причину чого, можливо, слід шукати в ефекті клітини [61].

Практично постійне значення константи швидкості росту ланцюга, яке знаходиться в межах 300 м³/кмоль·с, означає, що для алкілметакрилатів ця величина не залежить від довжини алкільного замісника і на реакцію росту не впливають ні стеричні затруднення, які створюються цим типом замісників, ні в'язкість мономеру. Низькі значення k_o є специфічною рисою реакції утворення гребнеподібних молекул, що проявляються внаслідок взаємодії бічних груп між собою, а це є наслідком аномальних властивостей полімерів у розчинах, гелях, розплавах [62]. Основні особливості полімеризації алкілметакрилатів зводяться до того, що в таких системах зі збільшенням довжини бічної алкільної групи зростає час життя макрорадикалів, зменшується величина k_o , тоді як значення k_p залишається практично постійним. Пояснення цього явища пов'язують з утрудненням сегментальної дифузії макрорадикалів через взаємодію алкільних груп, що є характерним для гребнеподібних полімерів [43]. Дослідження полімеризації мономерів ряду алкілметакрилатів до глибоких студій перетворення показало [63], що збільшення довжини бічного замісника у мономері приводить до закономірної зміни виду інтегральних кінетичних кривих. Для ММА ці криві мають S-подібний вигляд, типовий для полімеризації з яскраво вираженим гель-ефектом. Для БМА і ОМА ступінь прояву гель-ефекту поступово слабшає, а для вищих алкілметакрилатів (ЛМА і ЦМА) S-подібна ділянка на інтегральних кривих не виявляється.

2.3. Кінетичні закономірності полімеризації фторованих ефірів мет- акрилової та фумарової кислот

Аналіз наявних у літературі публікацій [31, 64–69], показує, що полімеризація фторованих ефірів акрилової і метакрилової кислот підпорядковується тим закономірностям, що і полімеризація алкілметакрилатів. На рис. 2.2–2.3 наведені залежності глибини радикальної полімеризації від часу Φ_1 та Φ_2 у присутності ініціатора [31].

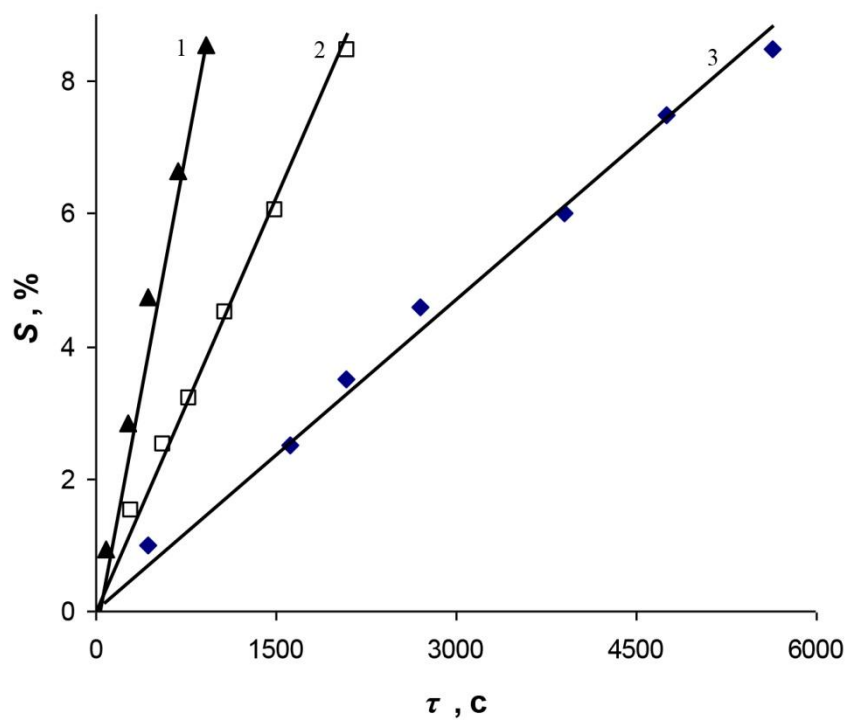


Рис. 2.2 Залежність конверсії (S) ΦI від часу (τ) за температури, $^{\circ}C$: 1–75; 2–65; 3–55. $[ПІ] = 0,05$ % моль

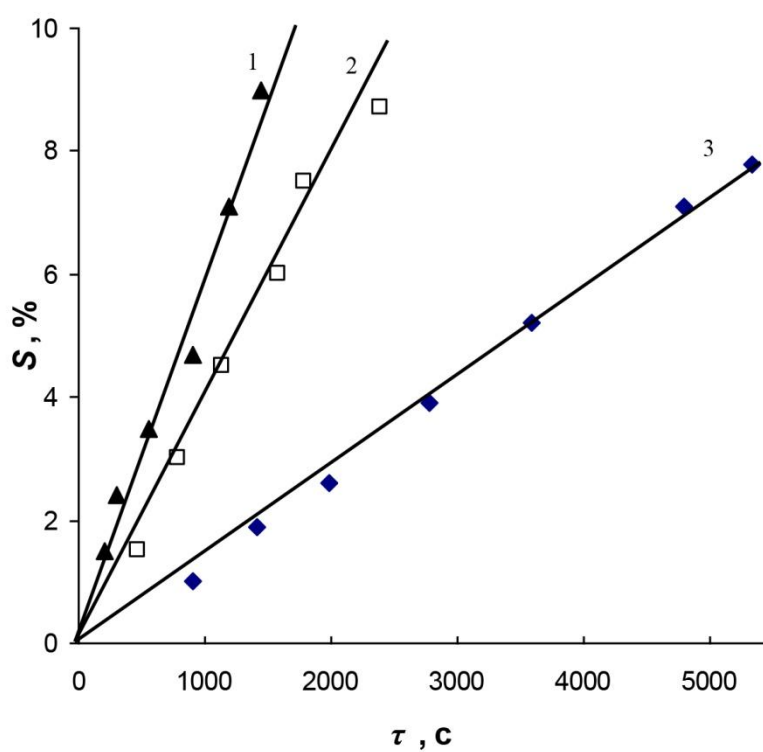


Рис. 2.3 Залежність конверсії (S) $\Phi 2I$ від часу (τ) за температури, $^{\circ}C$: 1–75; 2–65; 3–55. $[ПІ] = 0,05$ % моль

Виявлено, що швидкість накопичення полімеру зменшується в такому порядку: ММА > Ф1 > Ф2. Величини швидкості полімеризації досліджуваних мономерів на початкових стадіях в температурному інтервалі 55–75 °С представлені в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3

Швидкість полімеризації мономерів ММА, Ф1, Ф2 [31]

Мономер	$W \cdot 10^4$, кмоль/м ³ ·с		
	Температура полімеризації, °С		
	55	65	75
ММА	1,48	3,46	7,39
Ф1	1,30	2,35	4,46
Ф2	0,95	1,73	3,52

Спостережуване зменшення швидкості полімеризації Ф1 і Ф2 зі збільшенням довжини фторалкільного замісника можна пояснити впливом стеричного фактора, обумовленого наявністю в структурі фторметакрилатів об'ємних фторалкільних замісників, які екранують подвійний зв'язок. Більше того, електронегативні властивості атомів фтору, які викликають зміщення електронної густини від подвійного зв'язку в молекулі фторметакрилату, сприяють стабілізації радикалу, що утворюється з цього мономера. Тому збільшення довжини фторалкільного замісника, а також кількості атомів фтору в ньому, приводять до зниження реакційної здатності фторметакрилатів. Радикали цих мономерів більш стабільні і менш реакційно-здатні, ніж радикали ММА. Крім того, зменшення швидкості може бути також пов'язане зі збільшенням ступеня асоціації з ростом довжини фторалкільного замісника. Очевидно, всі разом ці фактори приводять до зниження швидкості полімеризації Ф1 і Ф2 у порівнянні зі швидкістю полімеризації ММА. Таким чином, можна очікувати, що швидкість кополімеризації фторованих мономерів з ММА буде визначатися концентрацією ММА у суміші мономерів.

Дані про кінетичні параметри радикальної полімеризації Ф1, Ф2, Ф3 у присутності пероксиду бензоїлу з концентрацією $5 \cdot 10^{-3}$ кмоль/м³, наведені у таблиці 2.4.

Таблиця 2.4

Кінетичні параметри радикальної полімеризації фтормет-акрилатів
за 60 °C [68]

Мономер	$W \cdot 10^5$, кмоль/м ³ ·с	$k_p/k_o^{1/2}$, (м ³ /кмоль·с) ^{1/2}	$k_o \cdot 10^{-5}$, м ³ /кмоль·с
Ф1	2,8	0,18	15,3
Ф2	3,6	0,25	7,5
Ф3	4,6	0,31	4,9

Зміна швидкостей реакцій на початкових стадіях перетворення мономеру в полімер (W) ряду фторметакрилатів за умови збільшення довжини фторалкільного замісника відбувається подібно до того, як це спостерігається під час полімеризації незаміщених мономерів ряду алкілметакрилатів. Початкові швидкості полімеризації зростають при збільшенні довжини фторалкільного замісника. Величина $k_p/k_o^{1/2}$ послідовно зростає під час переходу від Ф1 до Ф3, причому $k_p/k_o^{1/2}$ для Ф1, який можна розглядати як перший член ряду фторметакрилатів, у півтора рази перевищує відповідну величину для метилметакрилату. Для полімеризації цих мономерів, як і у випадку мономерів ряду алкілметакрилатів, на початку реакції спостерігається лінійна ділянка з постійною швидкістю полімеризації, за якою настає автоприскорення. Зростання довжини фторалкільного замісника приводить до зміщення початку гелі-ефекту в область більш високих конверсій. Теплоти полімеризації фторалкілметакрилатів (табл. 2.5) близькі до величини теплот полімеризації ряду алкілметакрилатів [68] і помітний вплив довжини фторалкільного замісника на цей параметр полімеризації відсутній. Це дозволяє вважати, що константи швидкості росту ланцюга в ряду фторметакрилатів мають мати практично однакову величину.

Таблиця 2.5

Теплота полімеризації (ΔQ) і температура склування (T_c)
поліфторметакрилатів [64]

Мономер	ΔQ , кДж/моль	T_c , °C
Ф1	57,6	75
Ф2	56,0	35
Ф3	58,6	—
ММА	58,9	100

2.4. Ініціювання кополімеризації фторметакрилатів з метилметакрилатом

Як було встановлено у роботі [70], під час полімеризації алкілметакрилатів спостерігається значне зниження ефективності ініціювання f_{in} при збільшенні довжини алкільного радикалу. Аналіз впливу довжини фторалкільного замісника, кількості фторованого компонента в суміші мономерів на стадію ініціювання кополімеризації проведено з використанням методу інгібування. Як інгібітор використовувався стабільний радикал 2,2-дифеніл-1-пікрілгідразил (ДФПГ). Швидкість ініціювання розраховувалась за формулою [71]:

$$W_{ин} = \frac{[Z]}{\tau_{инд}},$$

де $[Z]$ – концентрація інгібітору, кмоль/м³;

$\tau_{инд}$ – індукційний період, с.

Полімеризація мономерів ММА і Ф2 в присутності ДФПГ після закінчення індукційного періоду протікає з постійною швидкістю (рис. 2.4). Тривалість індукційного періоду під час полімеризації Ф2 приблизно в два рази більша, ніж для ММА. Швидкості ініціювання у процесі полімеризації зазначених мономерів, які розраховані на підставі відповідних періодів інгібування, складають для ММА – $9,9 \cdot 10^{-8}$ кмоль / м³·с і $2,1 \cdot 10^{-8}$ кмоль / м³·с для Ф2. Залежність конверсії від часу у процесі кополімеризації Ф2 з ММА у присутності ДФПГ представлена на рис. 2.4, 2.5. Як видно з рис. 2.5, при вмісті Ф2 у початковій суміші мономерів 9,1 % моль період інгібування становить 1310–3100 с при зміні концентрації ДФПГ від 0,0015 до 0,0045 % моль. Після закінчення періоду інгібування швидкість кополімеризації Ф2 з ММА досягає стаціонарного значення, однак, її величина приблизно на 10 % нижча від швидкості кополімеризації у відсутності інгібітора. Це можна пояснити тим, що продукт приєднання ДФПГ до радикалу також може мати властивості інгібітора кополімеризації цієї суміші мономерів [59], але значно слабші, ніж ДФПГ. У той же час, цей факт може бути пов'язаний зі зменшенням концентрації ініціатора внаслідок його витрачання в зоні реакції.

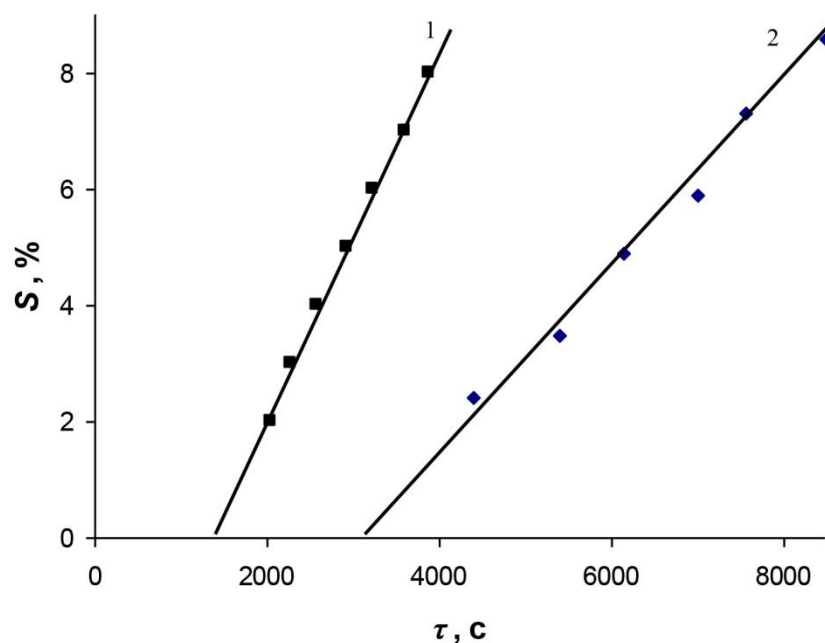


Рис. 2.4 Залежність конверсії мономерів (S) від часу (τ) інгібованої ДФПГ полімеризації ММА (1) і $\Phi 2$ (2). $T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$. $[\text{ДФПГ}] = 0,0015\text{ \% моль}$. $[\text{ПЛ}] = 0,05\text{ \% моль}$

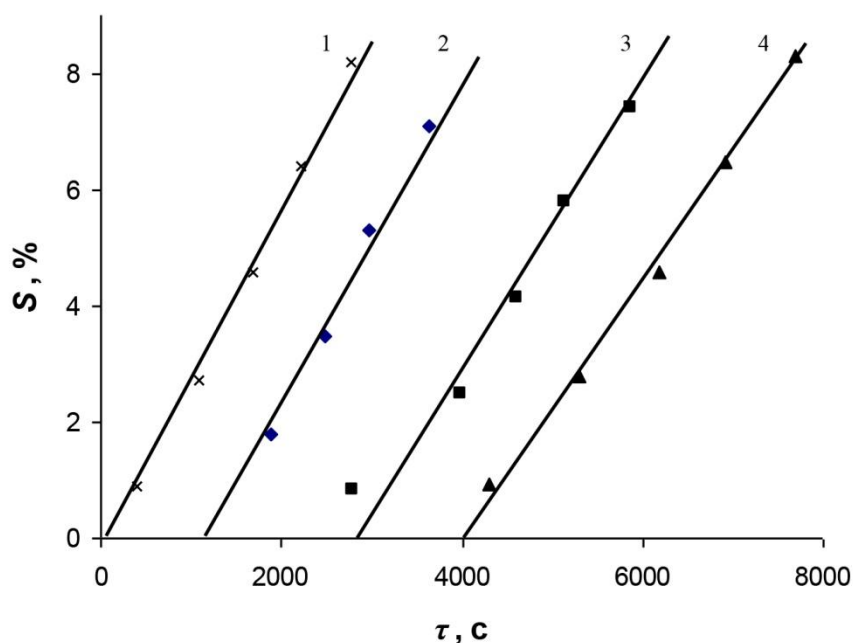


Рис. 2.5 Залежність конверсії мономерів (S) від часу (τ) інгібованої ДФПГ кополімеризації $\Phi 2$ (9,1 % моль) з ММА. $T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$. $[\text{ПЛ}] = 0,05\text{ \% моль}$. $[\text{ДФПГ}],\text{ \% моль}$: 1–0; 2–0,0015; 3–0,003; 4–0,0045

Збільшення концентрації $\Phi 2$ у початковій суміші мономерів приводить до зростання періоду інгібування (рис. 2.6), що зумовлене, ймовірно, міжмолекулярними взаємодіями між мономерами. Залежність періоду інгібування

від концентрації інгібітору носить лінійний характер (рис. 2.7), що вказує на кількісну взаємодію первинних радикалів із молекулами інгібітору.

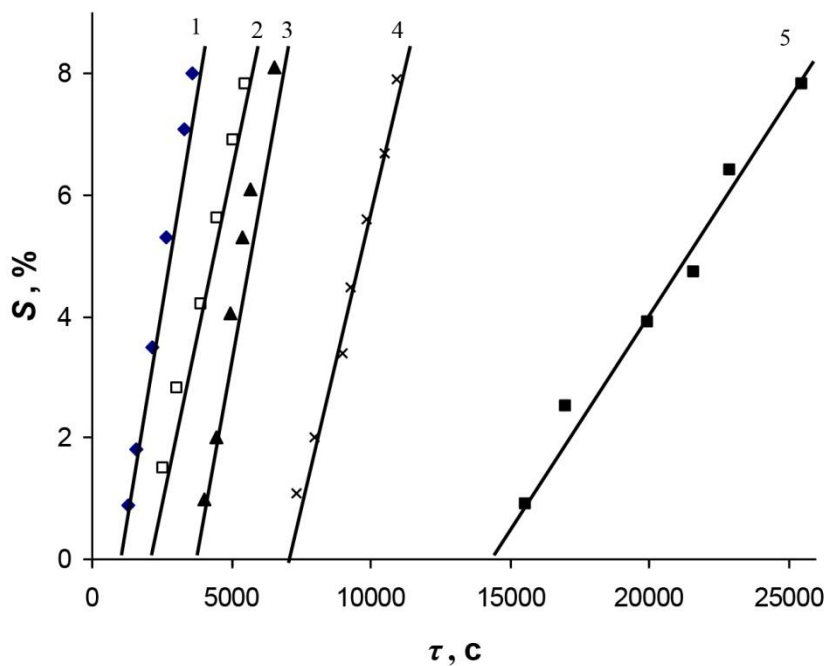


Рис. 2.6 Залежність конверсії мономерів (S) від часу (τ) інгібованої ДФПГ кополімеризації $\Phi 2$ з ММА. $T = 65^\circ \text{C}$. $[\text{ДФПГ}] = 0,0015\% \text{ моль}$. $[\text{ПЛ}] = 0,05\% \text{ моль}$. Концентрація $\Phi 2$ у початковій суміші мономерів, $\% \text{ моль}$: 1–9,09; 2–16,7; 3–33,3; 4–50; 5–66,7; 6–100

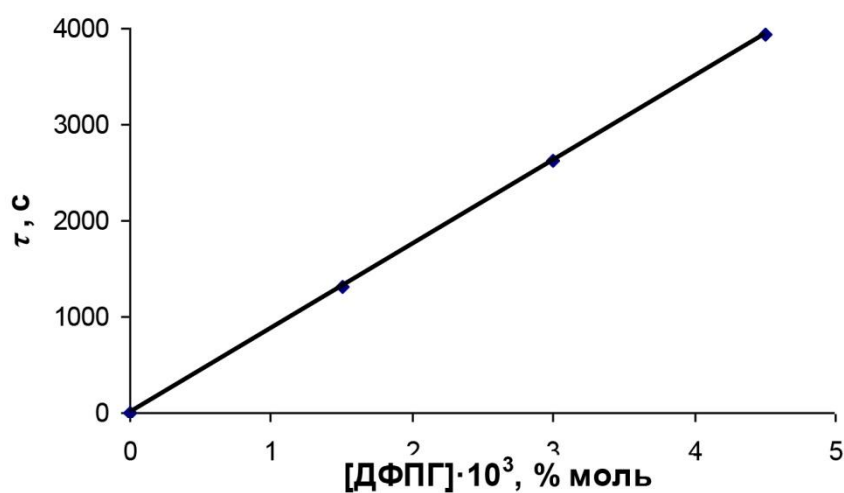


Рис. 2.7 Залежність періоду інгібування від концентрації ДФПГ під час кополімеризації $\Phi 2$ з ММА. $T = 65^\circ \text{C}$

На підставі даних про періоди інгібування розрахована швидкість ініціювання під час кополімеризації Ф2 з ММА та встановлена залежність її від складу початкової суміші мономерів, яка наведена на рис. 2.7, із якого видно, що збільшення концентрації фторметакрилату знижує швидкість ініціювання.

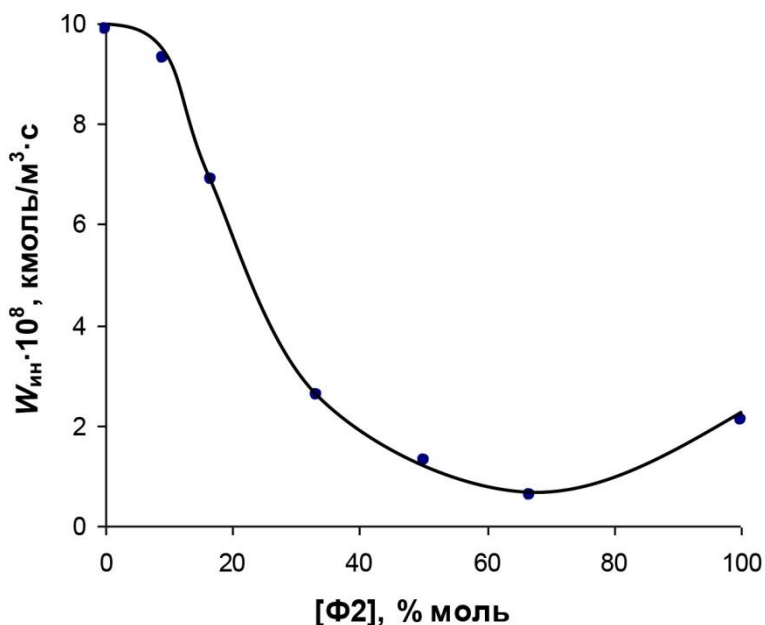


Рис. 2.8 Залежність швидкості ініціювання ($W_{ин}$) процесу кополімеризації Ф2 з ММА від складу початкової суміші мономерів за 65 °С. $[ПЛ] = 0,05$ % моль

Швидкість ініціювання радикальної полімеризації визначається рівнянням:

$$W_{ин} = 2k_{расп}[C]f_{ин},$$

де $k_{розп}$ – константа швидкості розпаду ініціатора, $[C]$ – концентрація ініціатора, $f_{ин}$ – ефективність ініціювання. Зменшення швидкості ініціювання зі збільшенням концентрації Ф2 в суміші мономерів може бути викликане зниженням ефективності ініціювання, яка дуже чутлива до зміни властивостей реакційного середовища [59]. Це цілком ймовірно, якщо врахувати, що процес ініціювання контролюється дифузією при виході первинного радикала з «клітки» розчинника (суміші мономерів). У випадку заміни в суміші мономерів частини ММА на фторметакрилат в ній зменшується концентрація подвійних зв'язків і в результаті цього збільшується час, який потрібен первинному вільному радикалу для ефективної атаки подвійного зв'язку, що може приводити до зниження ефективності ініціювання і, відповідно швидкості ініціювання.

Аналогічний ефект, мабуть, також надає утворення асоціатів молекулами Ф2 і ММА, що створює додаткові стеричні перешкоди виходу радикалів з «клітки». У роботі [5] на прикладі фторметакрилатів вивчено вплив середовища на ефективність ініціювання і показано, що ймовірність виходу первинного радикалу з «клітки» пов'язана зі стабільністю асоціатів: чим вища їх стабільність, тим нижча дифузія радикалу з «клітки» і, відповідно, менша величина f_{in} . Крім того, встановлено [5], що величина константи швидкості ініціювання в ряду фторметакрилатів зменшується в 1,5–2 рази зі збільшенням числа CF_2 -груп. Оскільки вільний радикал містить неспарений електрон, а атоми фтору в молекулах фторметакрилату мають негативний заряд, це також буде перешкоджати виходу вільного радикалу з «клітки». Підтвердження цього – зменшення швидкості ініціювання з ростом довжини фторалкільного замісника. Аналіз кінетики інгібованої кополімеризації Ф1 і Ф2 з ММА [72–74] в температурному інтервалі 55–75 °С (рис. 2.9–2.12) показав, що швидкість ініціювання під час кополімеризації Ф1 з ММА вища у порівнянні із швидкістю ініціювання в системі Ф2–ММА. Наприклад, при вмісті фторованого компоненту у суміші мономерів 16,7 % моль вона становить для системи Ф1–ММА $(2,35,0) \cdot 10^{-8}$ кмоль/м³·с, а для Ф2–ММА – $(2,1–23,6) \cdot 10^{-8}$ кмоль/м³·с у даному температурному інтервалі. Це також обумовлено, ймовірно, зниженням ефективності ініціювання внаслідок зростання енергії взаємодії між молекулами Ф2 і ММА у порівнянні з Ф1. Для порівняння, швидкість ініціювання під час полімеризації ММА в даному температурному інтервалі складає $(2,6–44,0) \cdot 10^{-8}$ кмоль/м³·с.

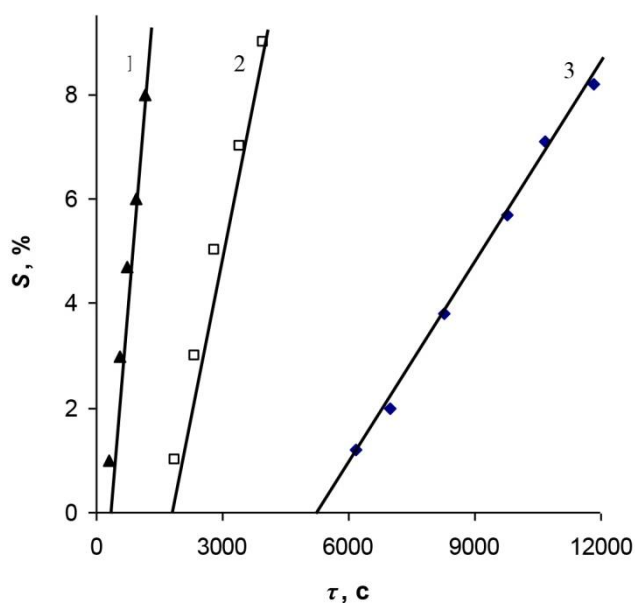


Рис. 2.9 Залежність конверсії мономерів (S) від часу (τ) інгібованої ДФПГ кополімеризації Ф1(16,7 % моль) з ММА за температури, °С: 1–75; 2–65; 3–55.
 $[ПЛ] = 0,05$ % моль. $[ДФПГ] = 0,0015$ % моль

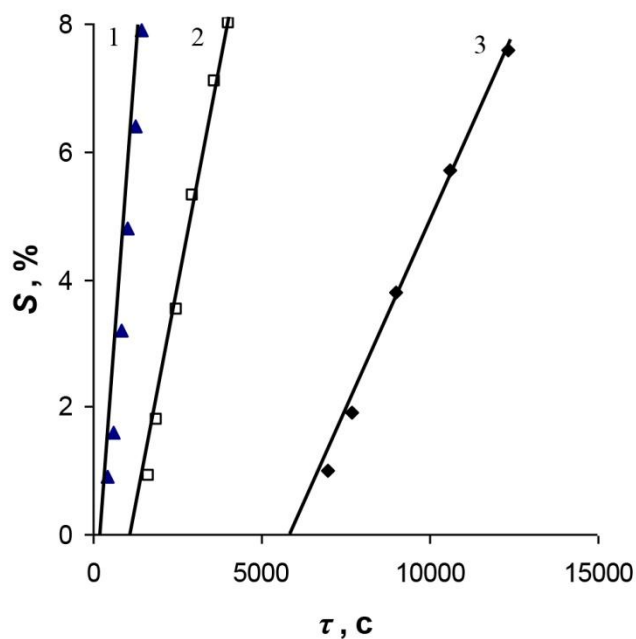


Рис. 2.10 Залежність конверсії мономерів (S) від часу (τ) інгібованої ДФПГ кополімеризації $\Phi 2$ (9,1 % моль) з ММА а температури, $^{\circ}\text{C}$: 1–75; 2–65; 3–55.
 $[\text{ПЛ}] = 0,05$ % моль. $[\text{ДФПГ}] = 0,0015$ % моль

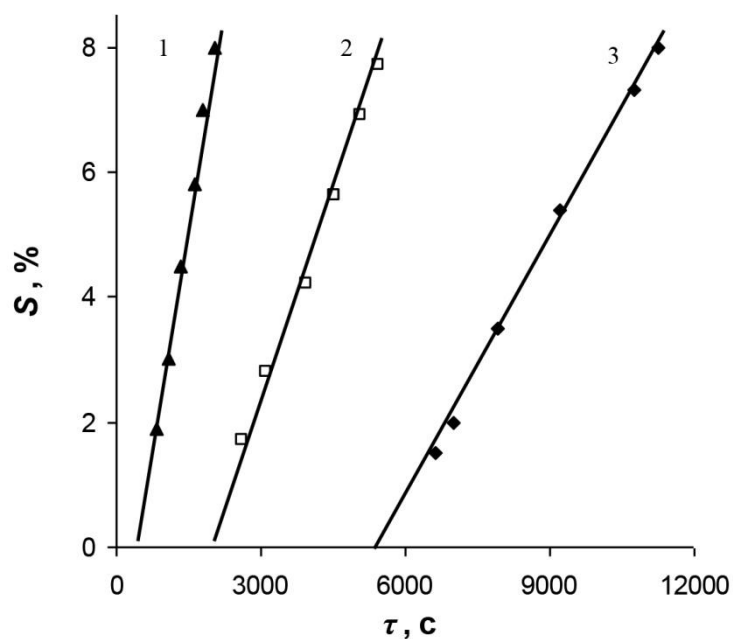


Рис. 2.11 Залежність конверсії мономерів (S) від часу (τ) інгібованої ДФПГ кополімеризації $\Phi 2$ (16,7 % моль) з ММА за температури, $^{\circ}\text{C}$: 1–75; 2–65; 3–55.
 $[\text{ДФПГ}] = 0,0015$ % моль, $[\text{ПЛ}] = 0,05$ % моль

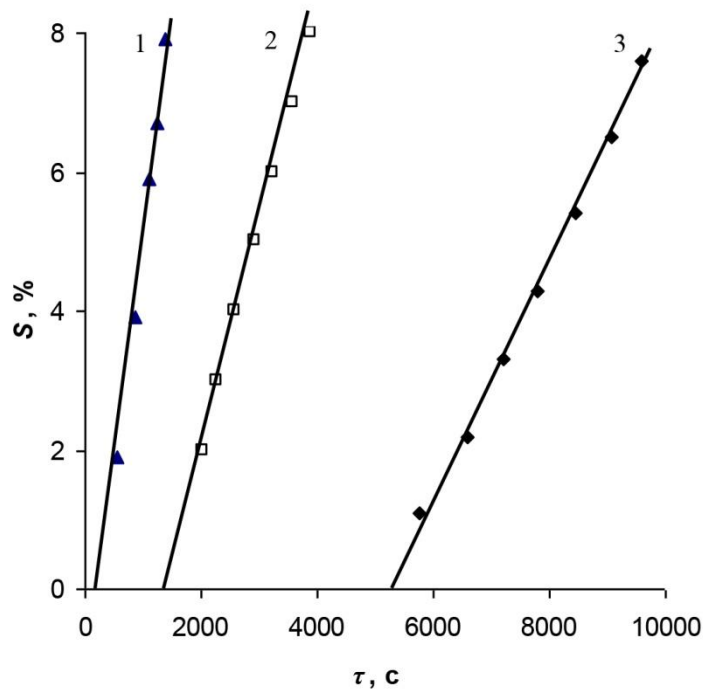


Рис. 2.12 Залежність конверсії мономерів (S) від часу (τ) інгібованої ДФПГ полімеризації ММА за температури, $^{\circ}\text{C}$: 1–75; 2–65; 3–55.
 $[\text{ДФПГ}] = 0,0015 \text{ \% моль}$, $[\text{ПЛ}] = 0,05 \text{ \% моль}$

Використовуючи значення швидкості кополімеризації і швидкості ініціювання ММА з Ф1, ММА з Ф2, розраховані k_o/k_p^2 і їх залежності від температури на основі рівняння [59]:

$$W = k_p[M] \frac{W_{ин.}^{1/2}}{k_o^{1/2}},$$

$$1) \text{ для } \Phi 1\text{--ММА: } \frac{k_o}{k_p^2} = (1,02 \pm 0,12) \cdot 10^4 \exp \left[\frac{28000 \pm 2600}{RT} \right],$$

при $[\Phi 1] = 16,7 \text{ \% моль}$

$$2) \text{ для } \Phi 2\text{--ММА: } \frac{k_o}{k_p^2} = (7,4 \pm 0,2) \cdot 10^4 \exp \left[\frac{45000 \pm 4000}{RT} \right],$$

при $[\Phi 2] = 9,1 \text{ \% моль}$

$$3) \text{ для } \Phi 2\text{--ММА: } \frac{k_o}{k_p^2} = (6,05 \pm 0,10) \cdot 10^6 \exp \left[\frac{47000 \pm 4500}{RT} \right],$$

при $[\Phi 2] = 16,7 \text{ \% моль}$

$$4) \text{ для ММА: } \frac{k_o}{k_p^2} = (7,5 \pm 0,1) \cdot 10^3 \exp \left[\frac{37000 \pm 4000}{RT} \right].$$

Наведені вирази для співвідношення констант швидкостей певною мірою відображають вплив фторованого компонента, а також довжини фторалкільного замісника на ефективну енергію активації процесу кополімеризації досліджуваних мономерів. З цих даних видно, що значення ефективної енергії активації для системи Ф2–ММА вище, ніж для Ф1–ММА, тобто зі збільшенням довжини фторалкільного замісника ефективна енергія активації зростає, в той же час за умови збільшення концентрації Ф2 у початковій суміші мономерів приблизно в 2 рази, практично не впливає на енергію активації. Оскільки, як відомо, енергія активації реакції обриву макрорадикалів незначна, то розраховані значення, в основному, характеризують енергію активації реакції росту ланцюга.

2.5. Кінетика кополімеризації метилметакрилату з фторованими мономерами на початкових стадіях

Кінетика радикальної кополімеризації метилметакрилату з фторалкілметакрилатами на початкових стадіях у температурному інтервалі 45–90 °С представлена в роботі [31]. Вміст фторованих компонентів у початковій суміші мономерів варіювався від 9,09 до 83,3 % моль. Для дослідження кополімеризації як ініціатори використовувалися пероксид лаурилу, концентрація якого становила 0,5 % моль, та пероксид дикумилу з концентрацією 0,2 % моль. Пероксиди і їх концентрації обрані на основі періодів їх напіврозпаду за певних температур з тим розрахунком, щоб реакція кополімеризації протікала в кінетичній області, що забезпечує практично постійну концентрацію первинних радикалів протягом усього процесу. При використанні пероксиду лаурилу при 90 °С ця умова не виконується, тому що період його напіврозпаду становить приблизно 45 хв, внаслідок чого швидкість ініціювання різко зменшується в ході кополімеризації. У зв'язку з цим за 90 °С процес проводився у присутності пероксиду дикумилу, константа швидкості розпаду якого за цієї температури на два порядки нижча, ніж для пероксиду лаурилу.

На рис. 2.13–2.17 представлені залежності глибини кополімеризації Ф1 і Ф2 з ММА на початкових стадіях. На підставі отриманих кінетичних даних розраховані швидкості кополімеризації ММА з Ф1 і Ф2 і встановлені їх залежності від складу початкової суміші мономерів, які представ-

лені на рис. 2.18–2.20. Як видно з цих рисунків, за умови збільшення концентрації фторованого компонента у початковій суміші мономерів швидкість кополімеризації Ф1 з ММА за 45 °С зростає, а за більш високих температур – зменшується. Показано [83–84], що за 65 °С (рис. 2.19, крива 1) збільшення концентрації Ф1 приводить до зниження швидкості кополімеризації. За 90 °С (рис. 2.20, крива 1) збільшення концентрації Ф1 у початковій суміші мономерів до 50 % моль приводить до зниження швидкості, а при концентраціях Ф1 60–80 % моль процес протікає з практично однаковою швидкістю.

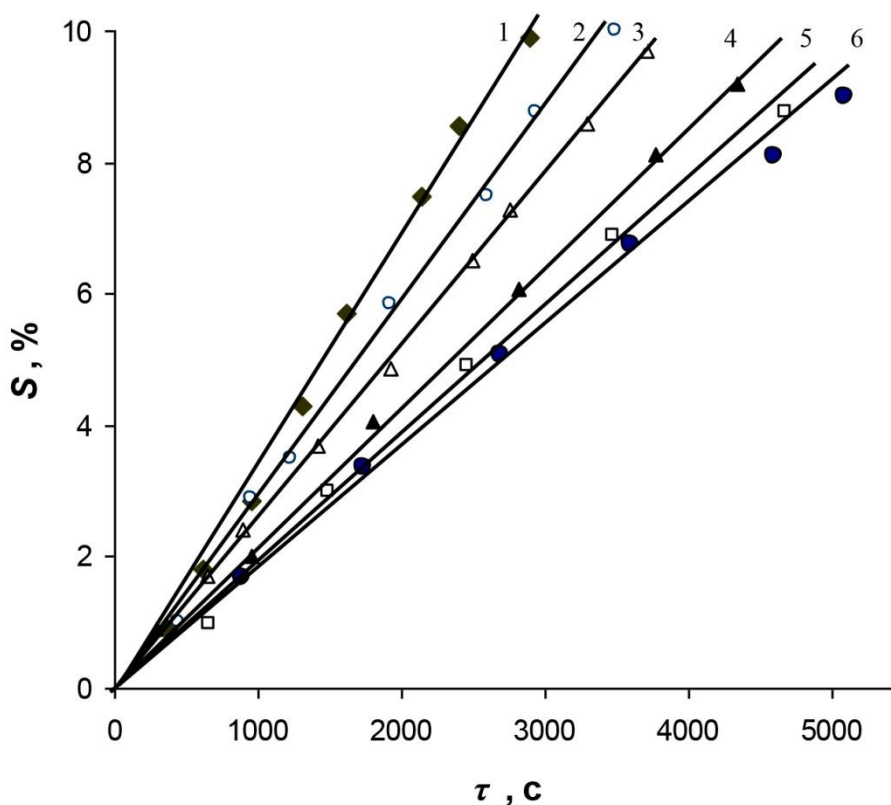


Рис. 2.13 Залежність конверсії мономерів (S) від часу (τ) під час кополімеризації Ф1 з ММА. $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$. $[ПЛ] = 0,5\text{ \% моль}$. Концентрація Ф1, % моль: 1–50,0; 2–83,3; 3–66,6; 4–33,3; 5–16,7; 6–9,09

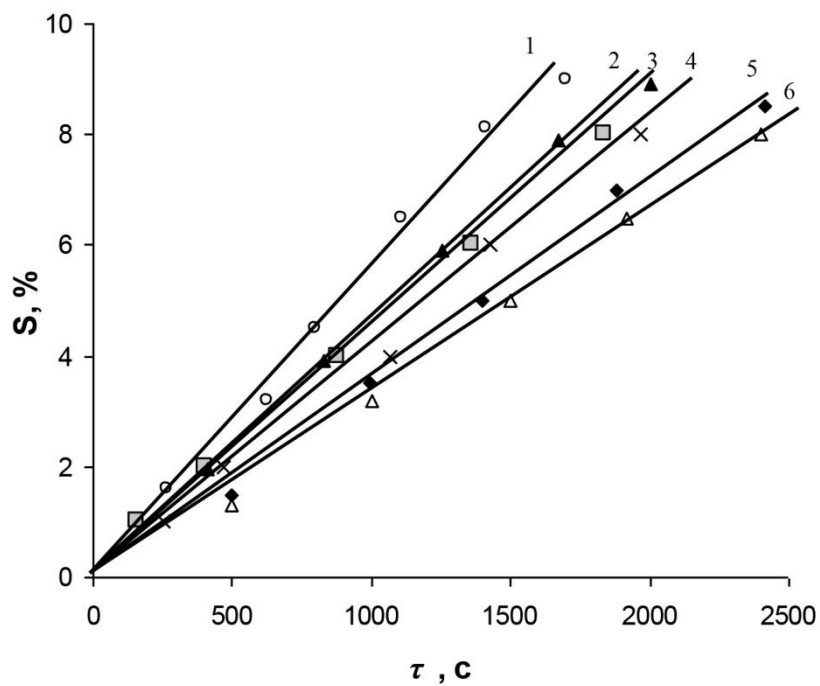


Рис. 2.14 Залежність конверсії мономерів (S) від часу (τ) під час кополімеризації $\Phi 1$ з ММА. $T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$. $[\text{ПЛ}] = 0,05\text{ \% моль}$. Концентрація $\Phi 1$, \% моль : 1–9,1; 2–33,3; 3–16,7; 4–50,0; 5–66,7; 6–83,3

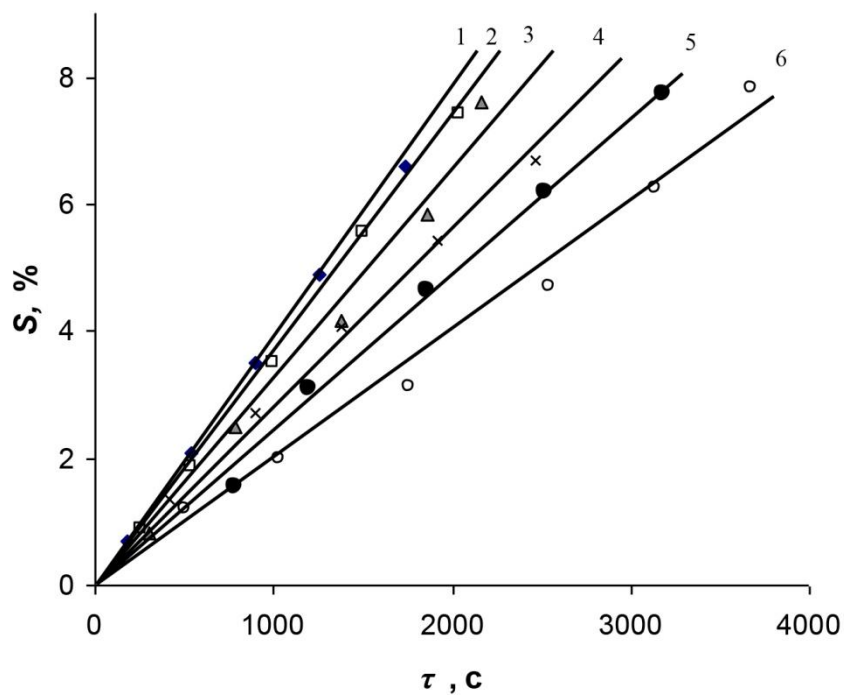


Рис. 2.15 Залежність конверсії мономерів (S) від часу (τ) під час кополімеризації $\Phi 1$ з ММА. $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$. $[\text{ПДК}] = 0,2\text{ \% моль}$. Концентрація $\Phi 1$, \% моль : 1–9,1; 2–16,7; 3–33,3; 4–50,0; 5–83,3; 6–66,7

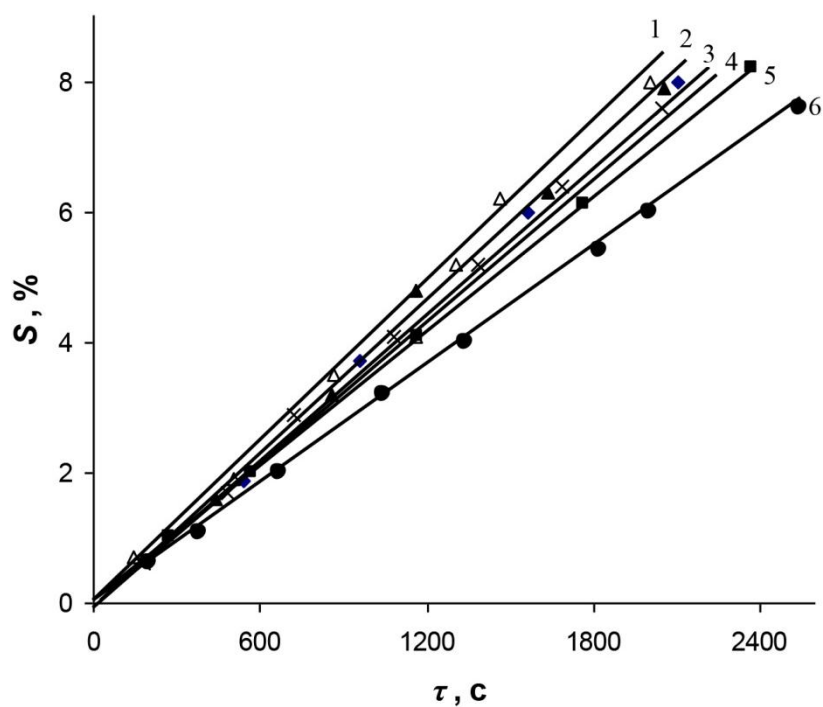


Рис. 2.16 Залежність конверсії мономерів (S) від часу (τ) під час кополімеризації $\Phi 2$ з ММА. $T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$. $[\text{ПЛ}] = 0,05\text{ \% моль}$. Концентрація $\Phi 2$, \% моль : 1–50,0; 2–33,3; 3–9,1; 4–16,7; 5–66,7; 6–83,3

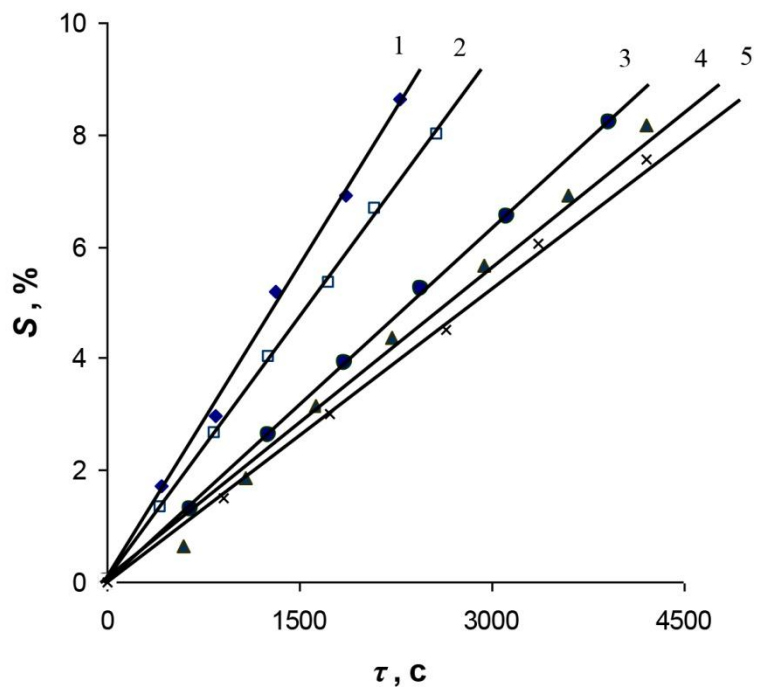


Рис. 2.17 Залежність конверсії мономерів (S) від часу (τ) під час кополімеризації $\Phi 2$ з ММА. $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$. $[\text{ПДК}] = 0,2\text{ \% моль}$. Концентрація $\Phi 2$, \% моль : 1–9,09; 2–16,7; 3–50,0; 4–33,3; 5–66,7

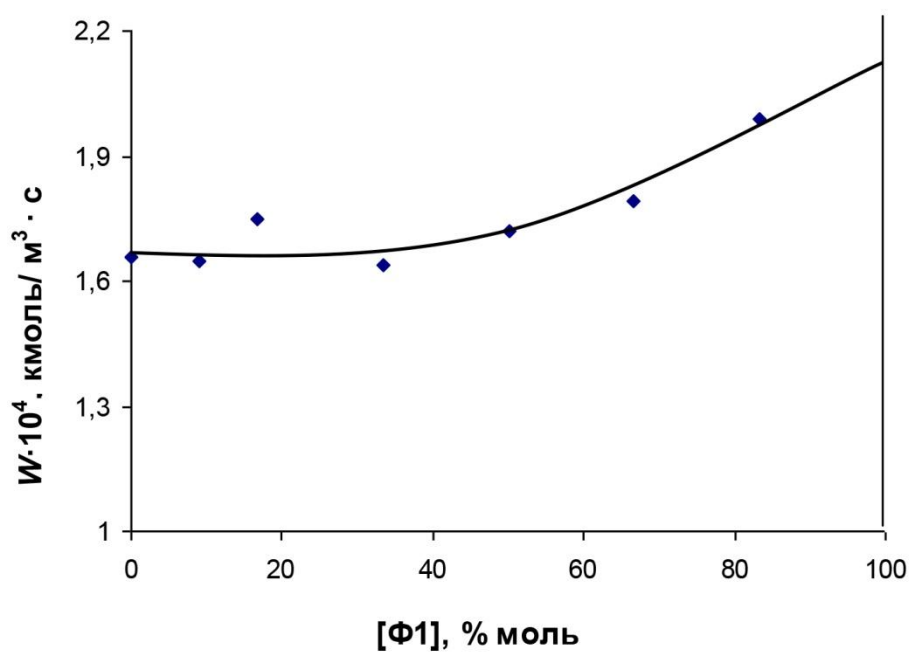


Рис. 2.18 Залежність швидкості кополімеризації (W) $\Phi 1$ з MMA від концентрації $\Phi 1$ у початковій суміші мономерів. $T = 45^\circ \text{C}$, $[ПЛ] = 0,5\%$ моль

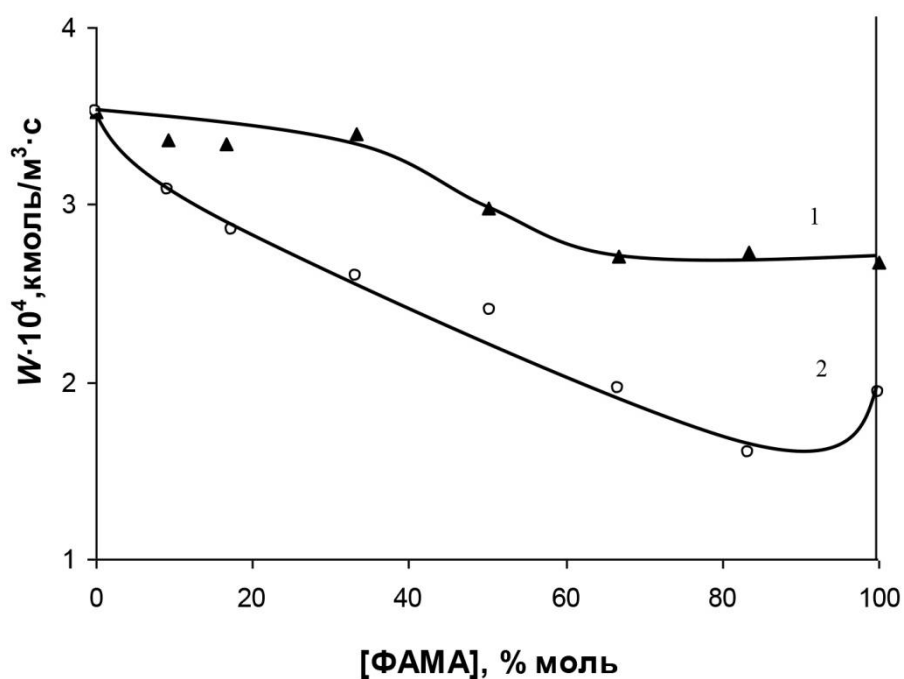


Рис. 2.19 Залежність швидкості кополімеризації (W) MMA з $\Phi 1$ (1), $\Phi 2$ (2) від концентрації $\Phi АМА$ у початковій суміші мономерів.
 $T = 65^\circ \text{C}$. $[ПЛ] = 0,05\%$ моль

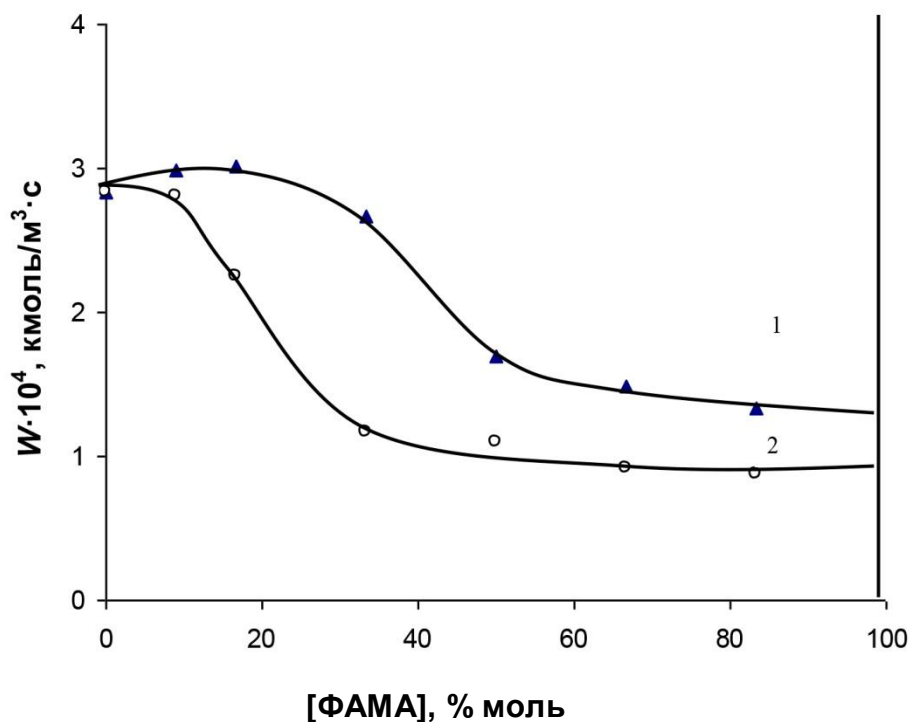


Рис. 2.20 Залежність швидкості кополімеризації (W) ММА з $\Phi 1$ (1), $\Phi 2$ (2) від концентрації $\Phi АМА$ у початковій суміші мономерів
 $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$. $[ПДК] = 0,2\text{ \% моль}$

Під час кополімеризації $\Phi 2$ з ММА також спостерігається зниження швидкості при збільшенні концентрації фторованого компоненту. За $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ швидкість кополімеризації у даній системі у порівнянні зі швидкістю полімеризації ММА значно знижується, навіть за невеликої концентрації $\Phi 2$ у початковій суміші мономерів (рис. 2.19, крива 2). У той же час за $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ швидкість кополімеризації спочатку зростає, потім в інтервалі концентрацій $\Phi 2$ 9,1–33,3 % моль – знижується, а при подальшому її збільшенні швидкість практично постійна. Порівняння величин швидкостей кополімеризації досліджуваних систем показало, що процес у системі $\Phi 2$ –ММА протікає повільніше, ніж в $\Phi 1$ –ММА. Наприклад, швидкість кополімеризації $\Phi 2$ з ММА за $65\text{ }^{\circ}\text{C}$, яка розрахована із залежностей «ступінь конверсії – час» (рис. 2.18) при збільшенні вмісту $\Phi 2$ від 9,09 до 83,3 % моль зменшується від $3,0 \cdot 10^{-4}$ до $1,5 \cdot 10^{-4}$ кмоль/м³·с, тоді як у системі $\Phi 1$ –ММА за цих умов швидкість кополімеризації складає $3,3 \cdot 10^{-4}$ – $2,7 \cdot 10^{-4}$ кмоль/м³·с. Така ж закономірність спостерігається і під впливом інших температур. Таким чином, встановлено [74, 85–86], що як у випадку полімеризації $\Phi 1$ і $\Phi 2$, так і кополімеризації їх з ММА спостерігається зменшення швидкості при переході від $\Phi 1$ до $\Phi 2$, тобто проявляється вплив довжини фторалкільного

замісника на кінетику процесу. При цьому характер залежності початкової швидкості кополімеризації фторметакрилатів із метилметакрилатом від складу початкової суміші мономерів більшою мірою визначається температурою процесу і меншою – будовою фторметакрилатів.

Характер зміни швидкості свідчить про визначальний вплив міжмолекулярних взаємодій у суміші мономерів, що обумовлені асоціативною природою фторалкілметакрилатів [26]. Показано [2, 7, 8, 15], що будова асоціатів у рідкій фазі визначає кінетику полімеризації, головну роль в якій відіграє ступінь впорядкованості інтермедіатів асоціативного типу «радикальний аддукт-мономер». Отримані дані інтерпретуються в рамках моделі про асоціати-«заготовки» [13]. Виходячи з цієї моделі, зростання швидкості кополімеризації Ф1 з ММА за 45 °С (рис. 2.18) пояснюється тим, що позиційна і орієнтаційна впорядкованість молекул мономерів сприяє протіканню реакції. За підвищенням температури до 65 °С відбувається, мабуть, руйнування асоціатів, що сприяють протіканню реакції кополімеризації, про що свідчить практично рівномірне зниження швидкості процесу з ростом кількості фторованого компоненту. Як показують квантово-хімічні розрахунки, теплоти утворення асоціатів молекулами досліджуваних мономерів, найбільш стійкими асоціатами є ті, в яких розташування подвійних зв'язків не сприятливе для реакції росту полімерного ланцюга. Із підвищенням температури орієнтація молекул зменшується, тому що збільшується тепловий хаотичний рух молекул. За 90 °С крива залежності швидкості кополімеризації від складу суміші мономерів має S-подібний вигляд, причому максимум спостерігається при невеликих концентраціях фторованого компоненту. Це свідчить про утворення таких структур між фторметакрилатом і ММА, в яких розташування подвійних зв'язків мономерів сприяє швидшому переносу активного реакційного центру. У випадку більш високого вмісту фторованого мономера в початковій мономерній суміші ці структурні утворення мабуть руйнуються, причому для мономера Ф2 з більш довгим фторалкілним замісником вони стають менш стійкими, ніж для Ф1. Фторфумарат не здатний до гомополімеризації, що пов'язане з нездатністю 1,2-заміщених етиленів до полімеризації внаслідок стеричних перешкод [49], але даний мономер вступає в реакцію кополімеризації з ММА, що можна пояснити відсутністю у радикалів ММА замісників у положенні «2». Кополімеризація ФФ з ММА на початкових стадіях протікає за тими ж закономірностями, що і кополімеризація ММА з фторметакрилатами. За однакових умов ініціювання ФФ кополімеризується з ММА (рис. 2.21) з меншою швидкістю у порівнянні з фторметакрилатами, а швидкість стано-

висті $1,12 \cdot 10^{-4}$ кмоль/м³·с при концентрації ФФ у початковій суміші мономерів 16,7 % моль. Причиною більш низької швидкості кополімеризації ФФ з ММА, ймовірно, є стеричні перешкоди для росту полімерного ланцюга, які створюються фторалкільними замісниками.

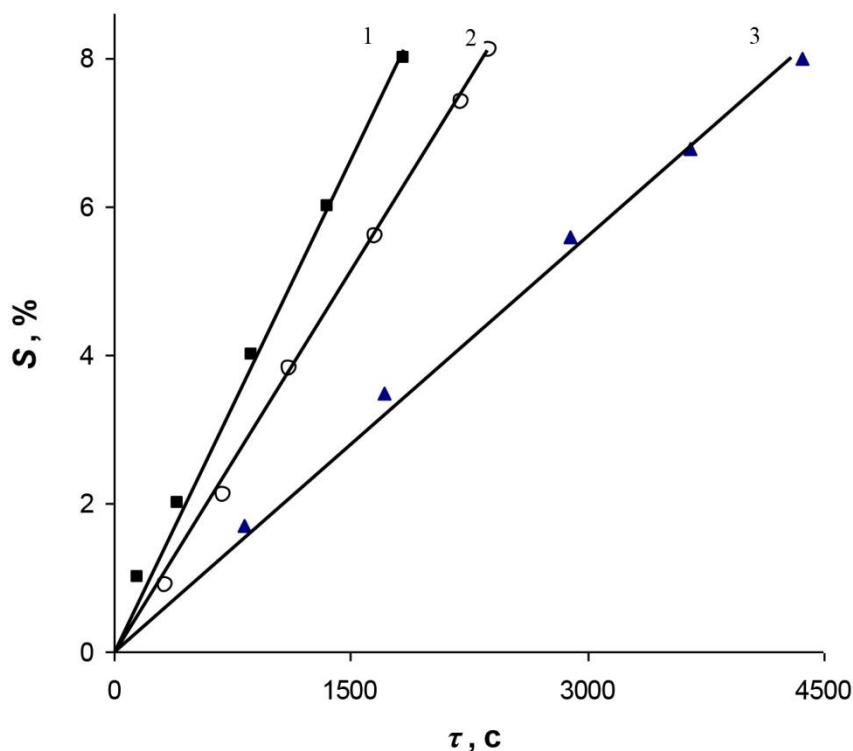


Рис. 2.21 Залежність конверсії мономерів (S) від часу (τ) кополімеризації ММА з Ф1 (1), Ф2 (2) і ФФ (3). $T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$. Концентрація фторованого компонента: 16,7 % моль, $[\text{ПЛ}] = 0,05\text{ \% моль}$

Збільшення концентрації ФФ в суміші мономерів призводить до зниження швидкості процесу, причому до більш суттєвого, ніж у випадку з фторметакрилатами. З рис. 2.22 видно, що збільшення концентрації ФФ всього на 3 % моль призводить до зниження швидкості приблизно на 25 % (швидкість змінюється від $3,88 \cdot 10^{-4}$ до $2,92 \cdot 10^{-4}$ кмоль/м³·с), тоді як під час кополімеризації ММА з фторметакрилатами таке зменшення швидкості спостерігається при збільшенні частки фторованого компонента у суміші на 20 % моль в разі Ф1 і на 40 % моль в разі Ф2.

Швидкість кополімеризації ФФ з ММА, яка розрахована на підставі даних кінетики кополімеризації цієї системи в температурному інтервалі 55–75 °С (рис. 2.23, 2,24), зростає від $1,43 \cdot 10^{-4}$ до $7,32 \cdot 10^{-4}$ кмоль/м³·с і від $1,28 \cdot 10^{-4}$ до $5,29 \cdot 10^{-4}$ кмоль/м³·с при концентрації ФФ у початковій суміші мономерів 7,3 і 10,3 % моль.

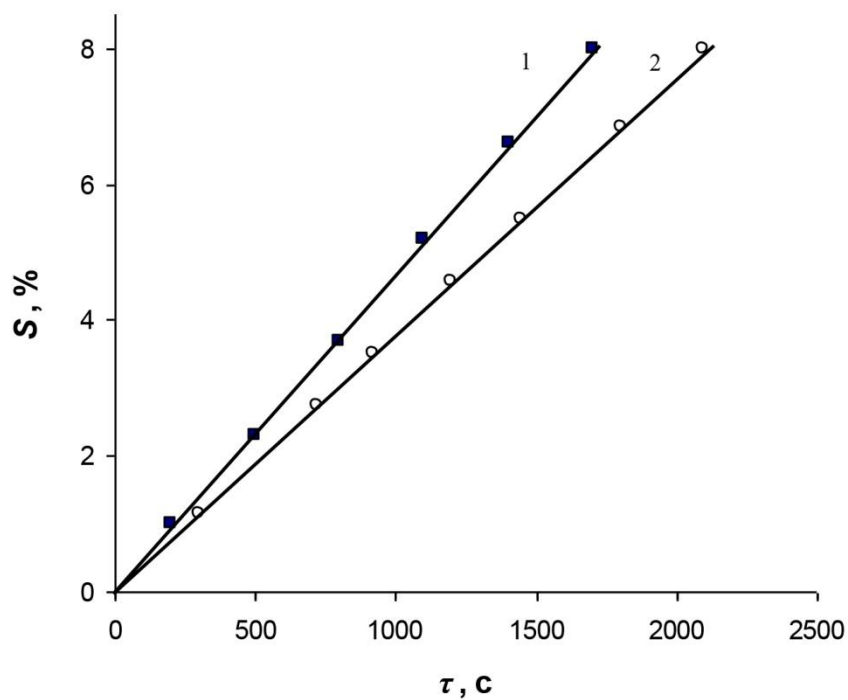


Рис. 2.22 Залежність конверсії мономерів (S) від часу (τ) кополімеризації $\Phi\Phi$ з ММА. $T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$. $[\text{ПЛ}] = 0,08\text{ \% моль}$. Концентрація $\Phi\Phi$, \% моль : 1–7,3; 2–10,3

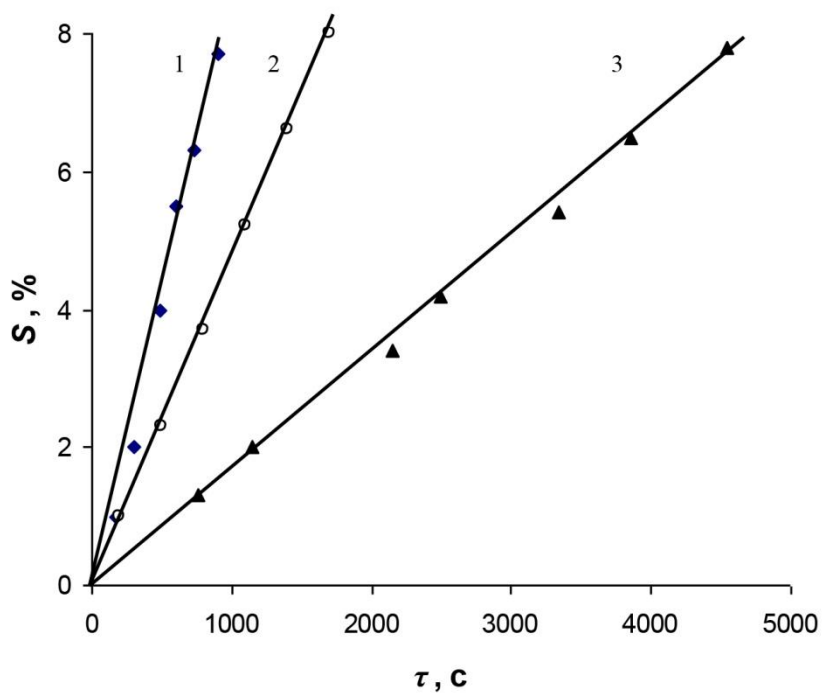


Рис. 2.23 Залежність конверсії мономерів (S) від часу (τ) кополімеризації $\Phi\Phi$ (7,3 \% моль) з ММА за температур $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1), $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2), $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ (3).
 $[\text{ПЛ}] = 0,08\text{ \% моль}$

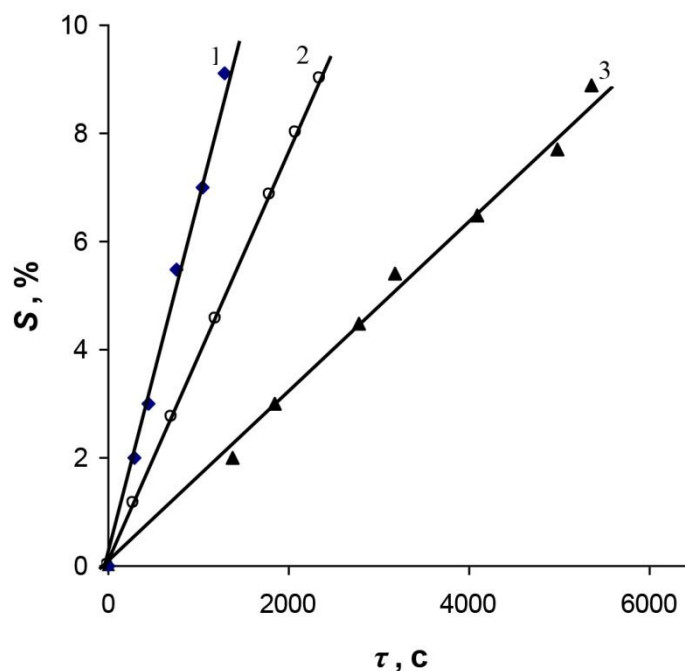


Рис. 2.24 Залежність конверсії мономерів (S) від часу (τ) кополімеризації ФФ з ММА (10,3 % моль) за температур 75 °C (1), 65 °C (2), 55 °C (3). $[ПЛ] = 0,08$ % моль

2.6. Кополімеризація фторованих мономерів із метилметакрилатом до глибоких стадій

Кінетика кополімеризації фторованих мономерів з метилметакрилатом до глибоких стадій за 65 °C представлена у роботах [84, 87]. Отримані експериментальні дані (конверсія мономерів визначалася гравіметрично) представлені на рис. 2.25–2.27 у вигляді інтегральних кривих накопичення полімеру в часі, а також на рис. 2.28 і 2.29 у вигляді диференційних кривих зміни швидкості процесу кополімеризації від конверсії мономерів і від часу реакції.

Для всіх досліджуваних систем характерний S-подібний хід зміни конверсії від часу. При цьому на початкових стадіях спостерігається лінійна ділянка, після 10–20 % конверсії швидкість (W) полімеризації зростає (автоприскорення), на завершальних стадіях швидкість процесу знижується.

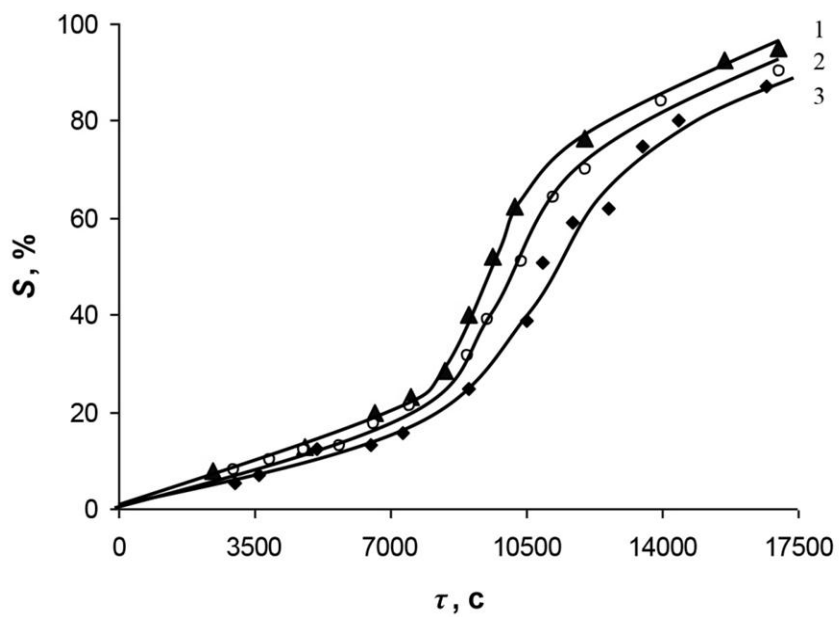


Рис. 2.25 Залежність конверсії мономерів (S) від часу (τ) кополімеризації ММА з $\Phi 1$. $T = 65^\circ\text{C}$. $[\text{ПЛ}] = 0,05\%$ моль. Концентрація $\Phi 1$, % моль: 1–0; 2–16,7; 3–33,3.

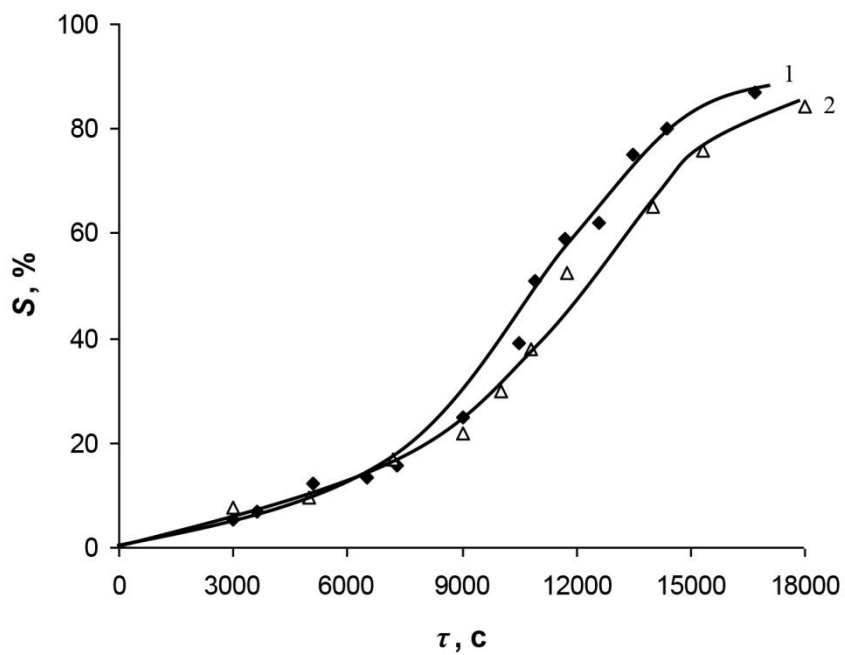


Рис. 2.26 Залежність конверсії мономерів від часу у процесі кополімеризації ММА з $\Phi 1$ (1), $\Phi 2$ (2) на глибоких стадіях за температури 65°C . $[\text{ПЛ}] = 0,05\%$ моль. Концентрація $\Phi 1$ і $\Phi 2$ –33,3 % моль

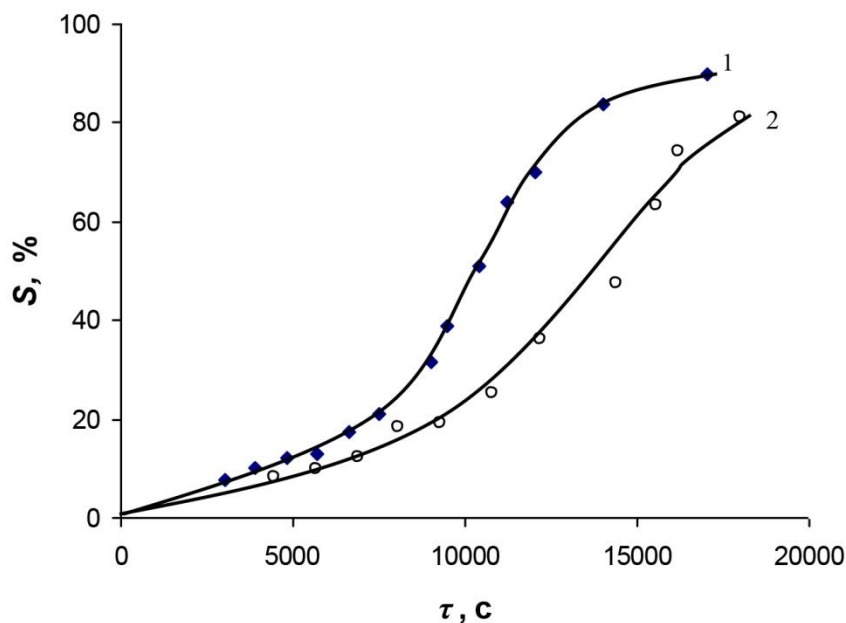


Рис. 2.27 Залежність конверсії мономерів від часу у процесі кополімеризації ММА з $\Phi 1$ (1), $\Phi\Phi$ (2) на глибоких стадіях. $T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$. $[ПЛ] = 0,05\text{ \% моль}$.
Концентрація $\Phi 1$ і $\Phi\Phi$ —16,7 % моль

Аналізуючи представлені дані слід зазначити, що незалежно від ступеня конверсії, природи і кількості фторованого компонента, швидкість полімеризації ММА завжди вища за швидкість його кополімеризації з фторованими мономерами. Збільшення кількості $\Phi 1$, як видно з рис. 2.25, приводить до зниження швидкості утворення полімеру на всіх стадіях синтезу. Вплив природи фторованих мономерів на кінетику їх кополімеризації з ММА представлено на рис. 2.26 і 2.27, з яких видно, що швидкість процесу знижується під час переходу від $\Phi 1$ до $\Phi 2$ і ще більш істотно у процесі кополімеризації $\Phi\Phi$ з ММА.

Будова фторованого мономера і його кількість у мономерній суміші позначаються не тільки на величині максимальної швидкості кополімеризації (W_{max}), що досягається на стадії автоприскорення, а й на значенні конверсії, за якої воно починається ($S_{поч.авт.}$). Чим більше загальний вміст фтору, тим раніше починається автоприскорення і тим нижча максимальна швидкість, що досягається на стадії гель-ефекту (рис. 2.2–2.28, табл. 4.2). Час початку автоприскорення (τ поч. авт.) практично не залежить від складу системи (рис. 2.29). Збільшення частки фторованого компонента в системі призводить до зниження інтенсивності автоприскорення, а швидкість досягає максимального значення за більш високих конверсій (S_{max}) (рис. 2.28).

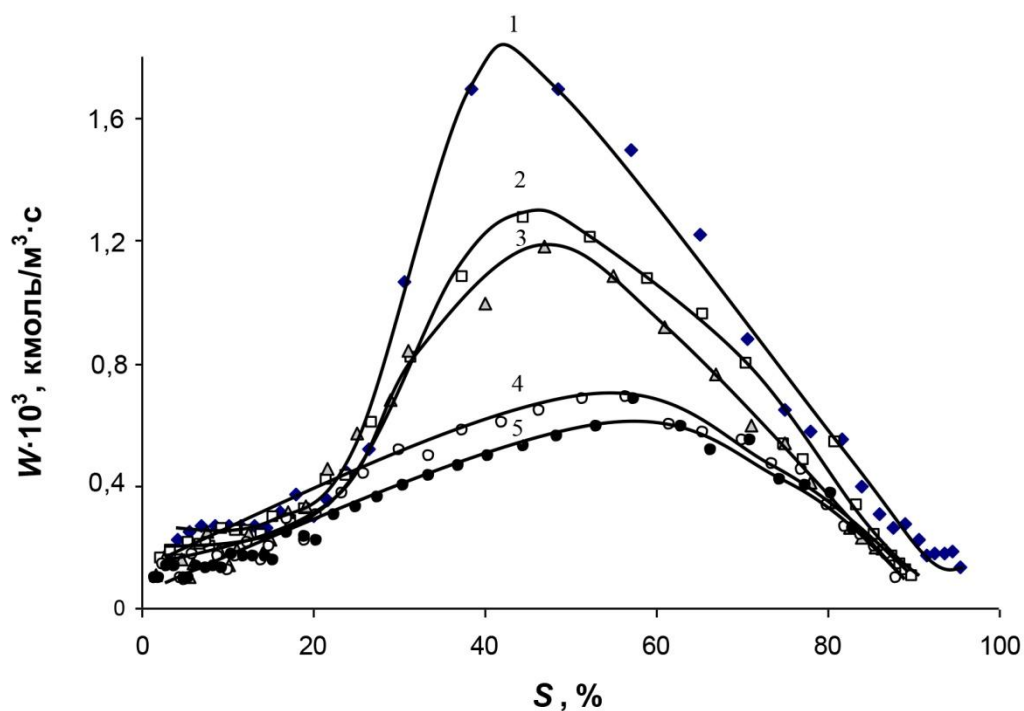


Рис. 2.28 Залежність швидкості полімеризації ММА (1) і його кополімеризації з $\Phi 1$ (2, 3), $\Phi 2$ (4), $\Phi\Phi$ (5) від глибини перетворення. $T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$. $[\text{ПЛ}] = 0,05\text{ \% моль}$. Концентрація ММА, \% моль : 1–100; 2, 5–83,3; 3, 4–66,7

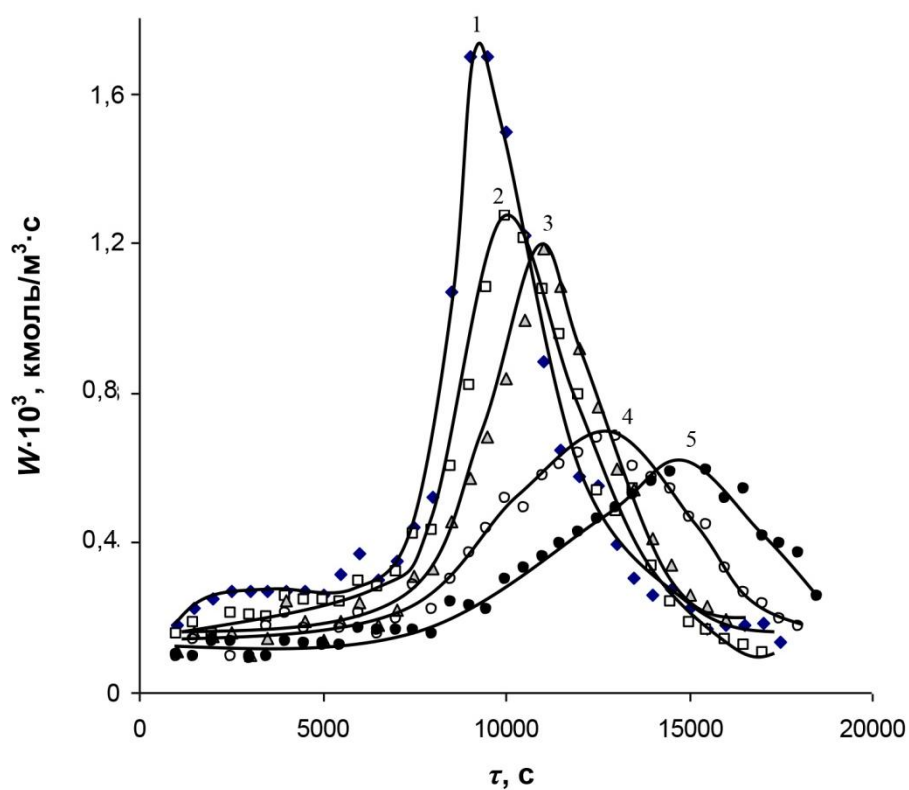


Рис. 2.29 Залежність швидкості полімеризації ММА (1) і його кополімеризації з $\Phi 1$ (2, 3), $\Phi 2$ (4), $\Phi\Phi$ (5) від часу. $[\text{ПЛ}] = 0,05\text{ \% моль}$. Концентрація ММА, \% моль : 1–100; 2, 5–83,3; 3, 4–66,7

Відомо, що причиною автоприскорення в полімеризаційній системі є зростання мікрів'язкості середовища [71], яке ускладнює бірадикальний обрив і приводить до збільшення часу життя макрорадикалу. Схильність фторметакрилатів до утворення водневих зв'язків з подальшим виникненням досить стійких асоціативних структур певним чином упорядковує мікро-структуру мономер-полімерної суміші. У міру накопичення в системі полімеру, до складу якого включено поліфторований мономер, що містить атоми фтору в досить довгому і об'ємному бічному заміснику, в'язкість системи буде зростати не тільки за рахунок присутності полімерних молекул, але і за рахунок утворення водневих зв'язків між бічними групами сусідніх макромолекул. Чим більше атомів фтору входить до складу макромолекул, тим сильніша взаємодія буде спостерігатися. Подібний ефект для поліфторметакрилатів, що утворюють гребенеподібні полімери, описаний у роботі [29]. Утворення водневих зв'язків сприяє зростанню мікрів'язкості у системі і автоприскорення настає тим раніше, чим їх більше. Це відповідає даним, представленим у таблиці 2.6.

Таблиця 2.6

Кінетичні параметри кополімеризації метилметакрилату з фторованими мономерами при різних конверсіях ($T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Склад суміші мономерів, % моль	$W \cdot 10^4$, кмоль/м ³ ·с	$T_{\text{поч.авт.}} \cdot 10^{-3}$, с	$S_{\text{поч.авт.}}$, %	$W_{\text{max.}} \cdot 10^4$, кмоль/м ³ ·с	$\tau_{\text{max.}} \cdot 10^{-3}$, с	$S_{\text{max.}}$, %	Кіл-ть фтору, %
ММА	3,52	7,0	21	16,98	9,0	38,5	0
Ф1:ММА 16,7:83,3	3,37	7,5	19	12,73	10,0	44,5	6,3
Ф1:ММА 33,3: 66,7	3,12	7,5	17	11,86	11,0	47,0	12,6
Ф2:ММА 33,3:66,7	2,86	7,5	17	6,85	13,0	56,5	16,9
ФФ:ММА 16,7:83,3	1,19	4,0	6,5	6,82	15,0	57,5	9,3

Зниження рухливості як макромолекул, так і макрорадикалів ускладнює дифузію мономерів до активних центрів, що зменшує ефективність ініціювання, перешкоджає бірадикальному обриву і приводить до зсуву початку автоприскорення у бік більш низьких конверсій. На користь цього свідчать дані щодо зміни в'язкості кополімерів, що представлені на рис. 2.30. Для системи ФФ–ММА зростання в'язкості починається після 10 % конверсії мономера, тоді як для системи Ф1–ММА – після 17 %.

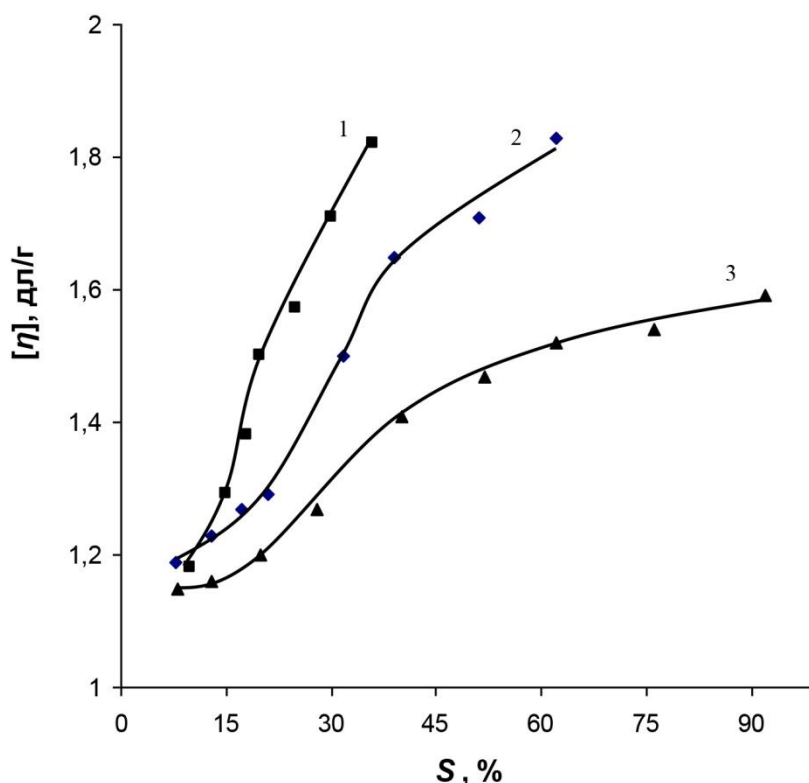


Рис. 2.30 Залежність характеристичної в'язкості розчинів кополімерів ММА з ФФ (1), ММА з Ф1 (2) і ПММА (3) за температури 25 °С від конверсії мономерів. Концентрація ММА у суміші мономерів складає 83,3 % моль

Максимальна зафіксована швидкість кополімеризації для системи ФФ–ММА приводить до утворення кополімеру, який має високі значення в'язкості, що цілком узгоджується з проведеним аналізом експериментальних даних по швидкості кополімеризації. Зіставляючи дані про асоціацію та кінетику кополімеризації фторованих мономерів з метилметакрилатом (табл. 2.7), слід відзначити такі особливості синтезу кополімерів на їх основі: про утворення асоціативних структур свідчать результати визначення в'язкої течії сумішей мономерів; ступінь асоціації зменшується внаслідок підвищення температури і зростає під час збільшення кількості фторованого мономера у суміші або довжини фторалкільного замісника. Кількісно це підтверджується даними про енергії активації в'язкої течії. Розрахунок ентальпій утворення гомо- і гетероасоціатів показує їх термодинамічну стійкість. Наявність у суміші мономерів асоціатів, час існування яких такий самий або навіть більший від часу взаємодії вільного радикалу з подвійним зв'язком мономера, впливає на кінетику кополімеризації досліджуваних мономерів. Так, наприклад, стійкість асоціатів для системи Ф1–ММА за 45 °С сприяє зростанню швидкості кополімеризації в міру збільшення кількості Ф1 у суміші. При підвищенні температури до 65 °С стійкість асоціатів, як свідчать дані про ступінь асоціації, зменшується і це

призводить до зниження швидкості кополімеризації. За температури 90 °C асоціати руйнуються, а швидкість кополімеризації визначається реакційною здатністю мономерів.

Таблиця 2.7

Ступінь асоціації, в'язкість і швидкість кополімеризації сумішей Ф1 з ММА і Ф2 з ММА

Кількість ФМА у суміші, % моль	Ф1 (45 °C)			Ф1 (65 °C)			Ф2 (65 °C)		
	g	η , Па·с	$W \cdot 10^4$, кмоль/м ³ ·с	G	η , Па·с	$W \cdot 10^4$, кмоль/м ³ ·с	g	η , Па·с	$W \cdot 10^4$, кмоль/м ³ ·с
0	1,2	0,40	1,66	1,0	0,33	3,52	1,0	0,33	3,52
9,1	1,0	0,47	1,65	1,0	0,38	3,37	1,1	0,38	3,08
16,7	1,0	0,49	1,75	1,0	0,39	3,34	1,3	0,43	2,86
33,3	1,3	0,58	1,64	1,0	0,44	3,40	1,2	0,47	2,60
50,0	1,7	0,61	1,72	1,1	0,46	2,98	1,2	0,54	2,41
66,7	3,5	0,66	1,79	1,7	0,49	2,71	1,7	0,59	1,96
83,3	5,1	0,77	1,99	2,2	0,53	2,73	2,4	0,68	1,60

Відомо, що асоціативні структури мономерів можуть зберігатися і в полімері [29]. Крім цього, між макромолекулами полімеру, що містять атоми фтору, можливе утворення водневих зв'язків. Все це сприяє більш високому структуруванню системи, що виражається в зростанні її в'язкості. Дослідження кополімеризації фторованих мономерів з ММА до глибоких стадій показало, що зі збільшенням кількості фторованого компонента у вихідній мономерній суміші, а також довжини фторалкільного замісника момент початку автоприскорення зсувається в бік більш низьких конверсій. Оскільки основною причиною автоприскорення процесу кополімеризації є зменшення рухливості макрорадикалу, це побічно підтверджує існування певних міжмолекулярних взаємодій. Наведені кінетичні закономірності кополімеризації фторованих мономерів із метилметакрилатом дають можливість змінювати властивості кополімерів у бажаному напрямку.

2.7. Склад кополімерів, розподіл послідовностей ланок у макромолекулах

Швидкість кополімеризації фторметакрилатів з ММА має складний характер, який обумовлений особливостями взаємодії макрорадикалу зі «своїм» або «чужим» мономером. У роботі [31] кількісно реакційну здат-

ність макрорадикалів охарактеризовано за допомогою констант кополімеризації, які визначались на основі експериментального даних про склад кополімерів. Зокрема, у роботі [84] склади кополімерів на основі ММА, Ф1, Ф2, ФФ визначались методом ІЧ-спектроскопії, ІЧ-спектри кополімерів представлені на рис. 2.31–5.33. Інтерпретацію коливальних спектрів досліджуваних полімерів згідно [88–91] наведено в таблиці 2.8.

Таблиця 2.8

Віднесення ІЧ-смуг поглинання в ПММА і ПФМА

Частота (ν), см^{-1} в ПММА	Тип коливання	Частота (ν), см^{-1} в ПФМА	Тип коливання
2995	$\nu_a(\text{CH}_2) + \nu_a(\text{CH}_3-\text{O})$	3000	$\nu_a(\text{CH}_2)$
2948	$\nu_s(\text{CH}_2) + \nu_s(\text{CH}_3-\text{O})$	2970	$\nu_s(\text{CH}_2)$
2920	Комбінований тон, пов'язаний з CH_3	2900	Комбінований тон, пов'язаний з CH_3
988	$\gamma_r(\text{CH}_3-\text{O})$	970	$\gamma_r(\alpha-\text{CH}_3)$
967–910	$\gamma_r(\alpha-\text{CH}_3)$	900	$\delta(\text{CF}_2)$
842	—	835–800	$\delta(\text{CF}_2)$
749	$\gamma_r(\text{CH}_2) + \nu(\text{C}-\text{C})$	750	$\gamma_r(\text{CH}_2) + \nu(\text{C}-\text{C})$
483	$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{O})$	580	$\gamma_r(\text{CF}_2)$

Примітка: δ -ножничні; γ_r -маятникові деформаційні; ν_a , ν_s -симетричні й асиметричні валентні коливання.

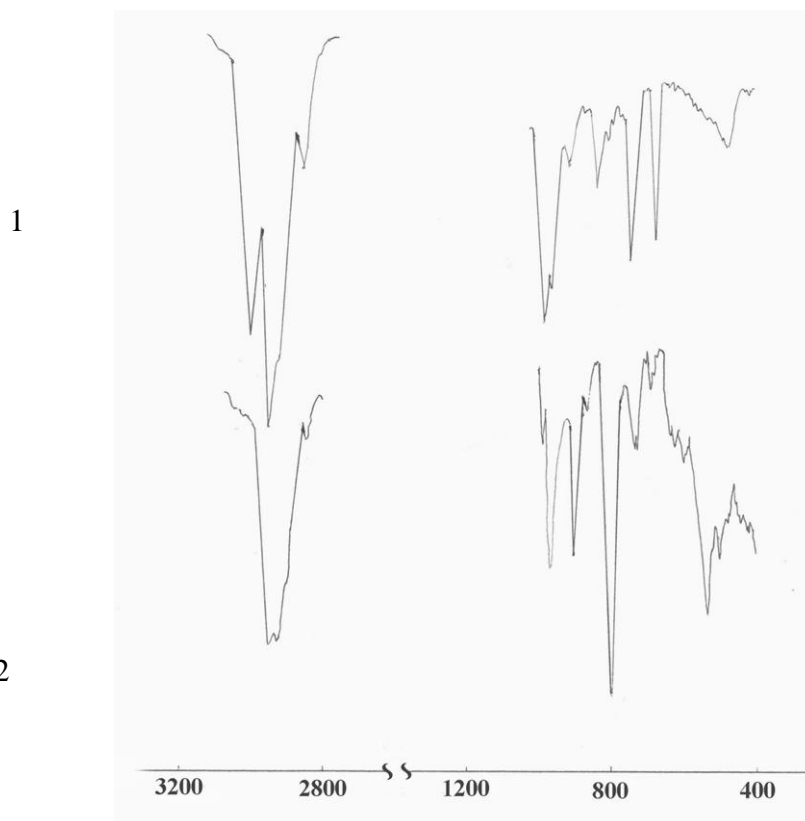


Рис. 2.31 ІЧ-спектри ПММА (1) і ПФ2 (2)

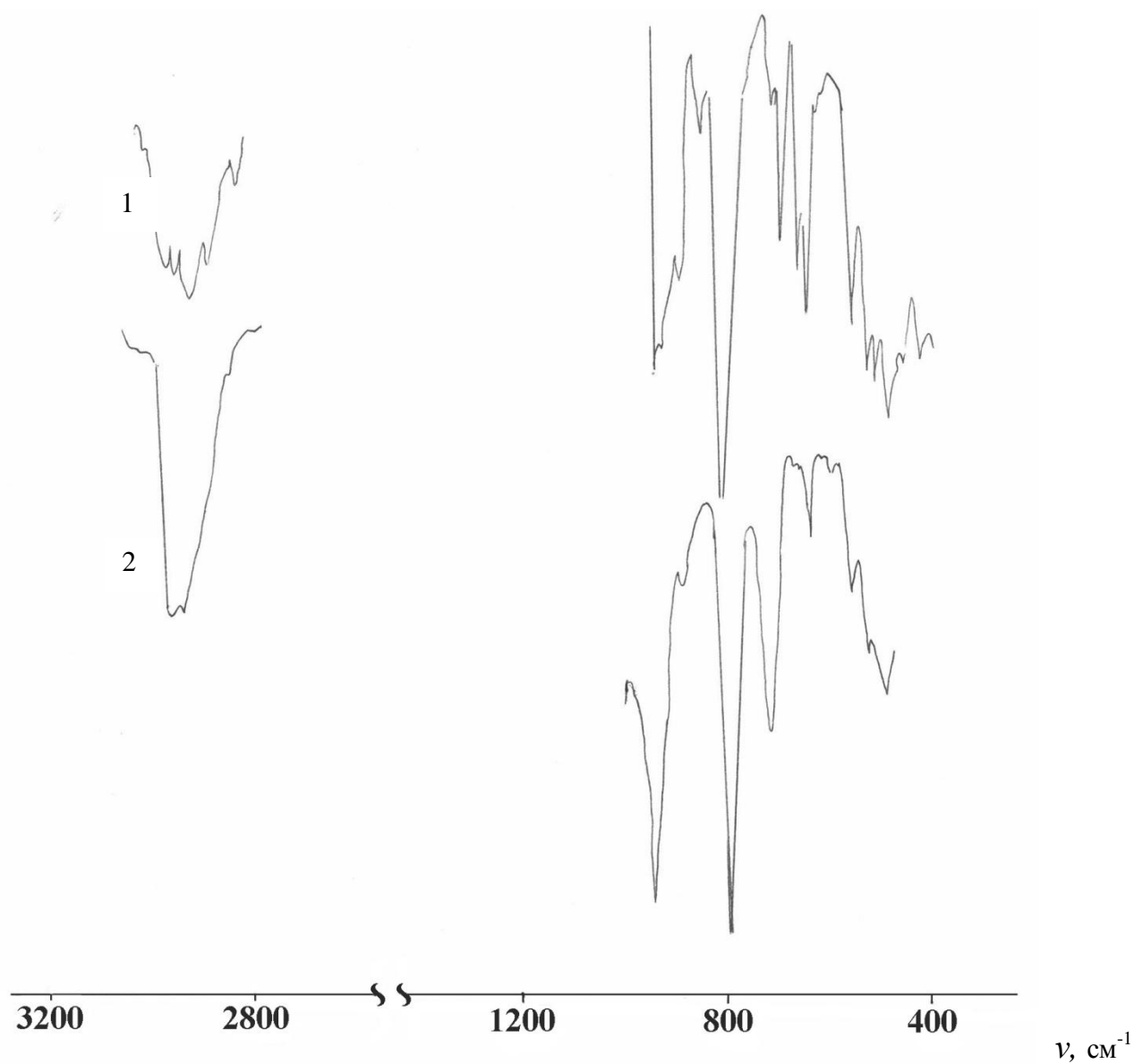


Рис. 2.32 ІЧ-спектри ПФІ (1) і ПФА (2)

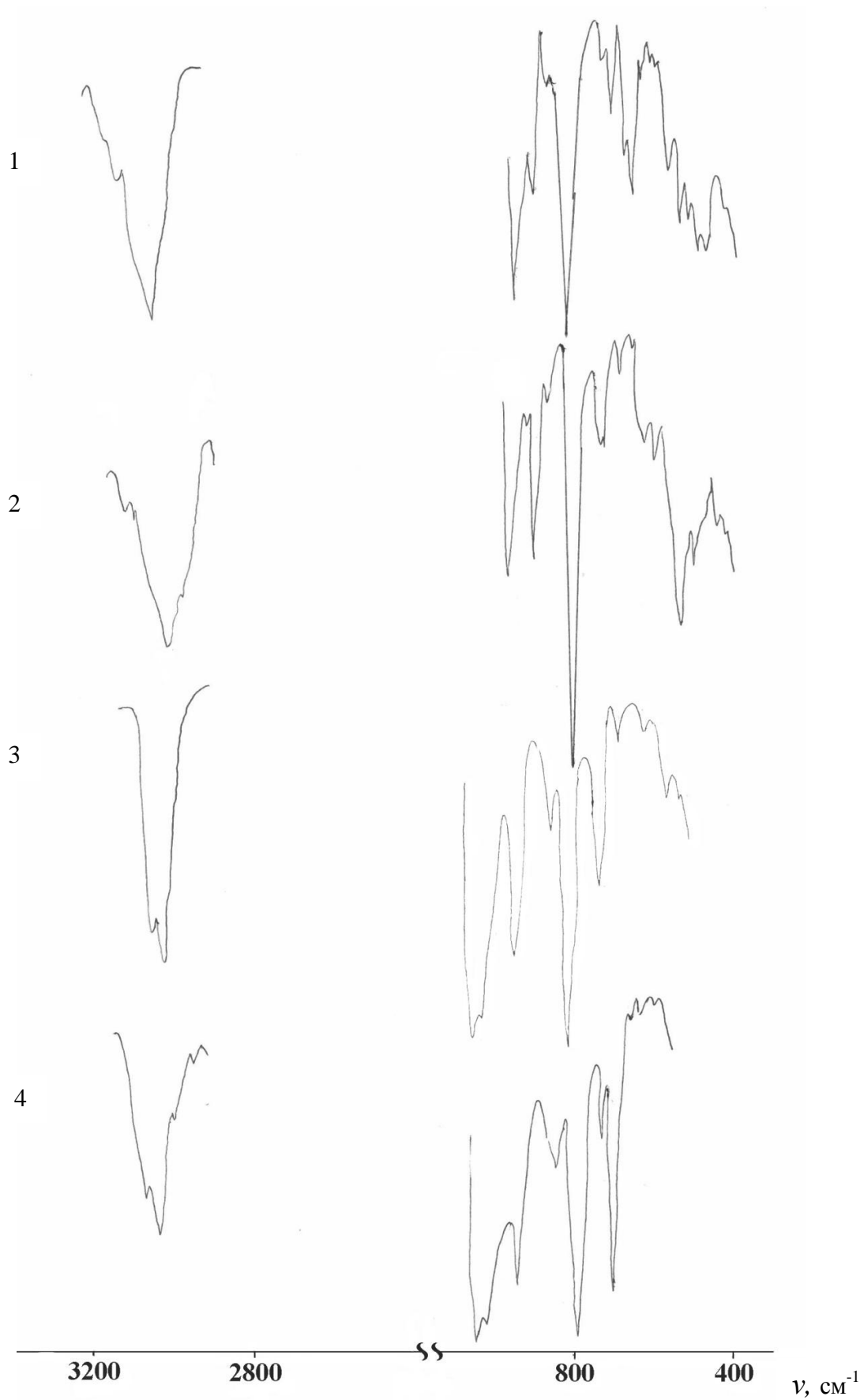


Рис. 2.33 ІЧ-спектри кополімерів ММА з $\Phi 1$ (1), $\Phi 2$ (2), $\Phi\Phi$ (3), ΦA (4)

На рис. 2.34–2.36 представлені залежності складу кополімеру від складу початкової мономерної суміші для систем Ф1–ММА, Ф2–ММА, ФА–ММА. З представлених даних видно, що зміна температурного режиму кополімеризації істотно впливає на склад синтезованих кополімерів. За низьких температур утворюється кополімер, який збагачений ланками фторованого компонента у всьому інтервалі складів мономерної суміші. З підвищенням температури з'являється точка азеотропу, положення якої визначається природою мономерів і температурою процесу. Необхідно відзначити, що складі кополімерів Ф1 з ММА, які утворюються за температури 65 °С, відрізняються від складів кополімерів Ф2 з ММА. Кополімери Ф2 з ММА збагачені ланками фторованого компонента у всьому діапазоні складів мономерів, у той же час для системи Ф1–ММА на кривій залежності складу кополімеру від складу мономерної суміші з'являється точка азеотропу.

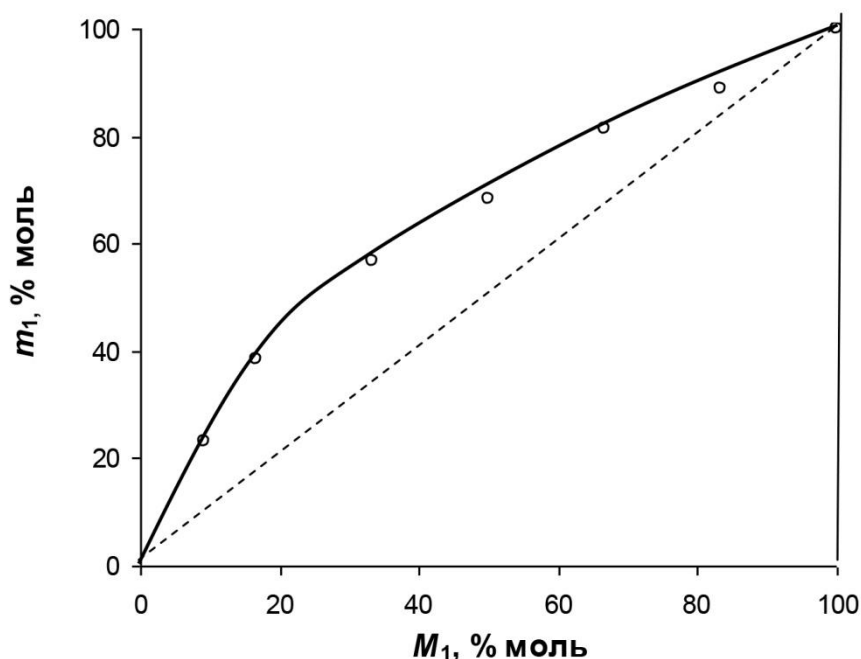


Рис. 2.34 Залежність вмісту ланок (m_1) Ф1 у кополімерах від вмісту мономера Ф1 в мономерній суміші (M_1). $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$. $[\text{ПЛ}] = 0,5\text{ \% моль}$

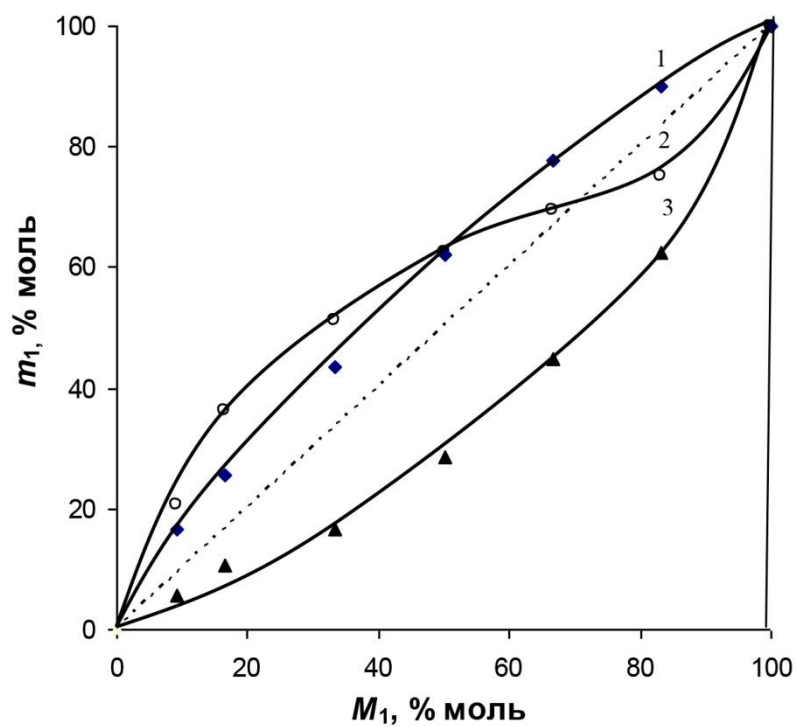


Рис. 2.35 Залежність вмісту ланок (m_1) $\Phi 2$ (1), $\Phi 1$ (2), ΦA (3) у кополімерах від вмісту ΦAMA у мономерній суміші (M_1). $T = 65$ °C. $[ПЛ] = 0,05$ % моль

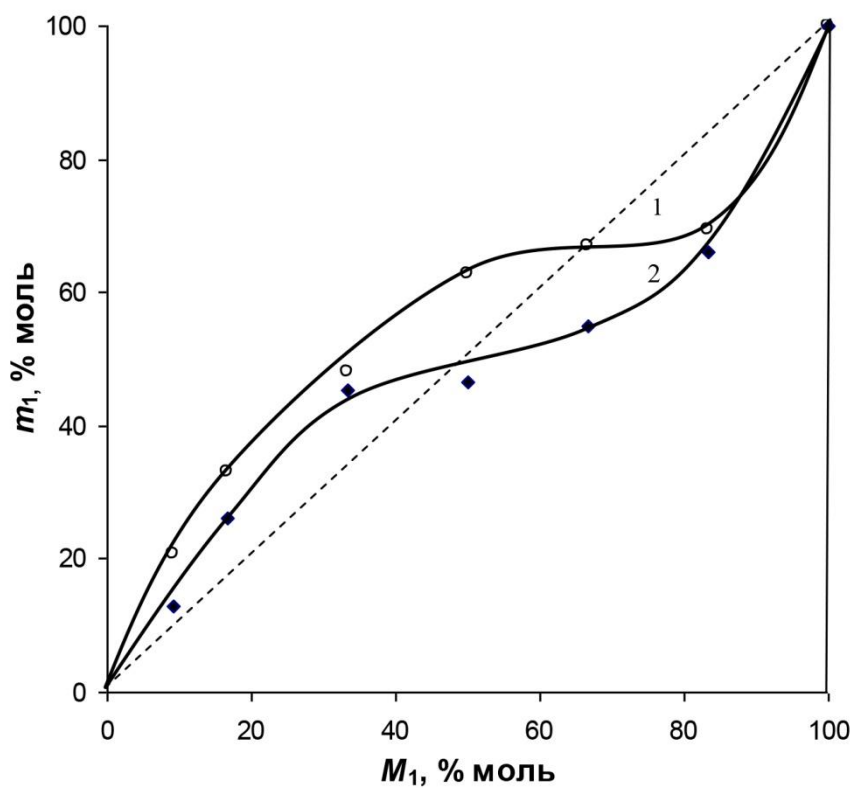


Рис. 2.36 Залежність вмісту ланок (m_1) $\Phi 1$ (1), $\Phi 2$ (2) у кополімерах від вмісту ΦAMA у мономерній суміші (M_1). $T = 90$ °C. $[ПДК] = 0,2$ % моль

Причиною такої відмінності, є, ймовірно, утворення за даної температури молекулами Ф2 більш стійких асоціатів у порівнянні з Ф1. Стійкість асоціатів, що утворені молекулами Ф1 зростає внаслідок зниження температури до 45 °С і це сприяє збагаченню кополімерів фторметакрилатом.

Кополімери ФА з ММА, на відміну від кополімерів ММА з фторметакрилатом, збагачені ланками ММА. Незважаючи на те, що молекули ФА асоційовані більшою мірою, ніж молекули Ф2 [26], вплив асоціації на процес кополімеризації системи ФА–ММА носить інший характер. Квантово-хімічні розрахунки показують, що в асоціатах ФА з ММА відбувається деполіаризація подвійних зв'язків і це пов'язане з відсутністю метильної групи в ФА. Тому в сумішах ФА з ММА відбувається переважно приєднання ММА до макрорадикалу. У міру збільшення конверсії мономерів, склад синтезованого кополімеру змінюється і він збагачується ланками ММА. Це ускладнює інтерпретацію отриманих даних про залежність в'язкості від конверсії, тому що кополімер, який має градієнтний склад, не може однозначно характеризуватися константами K і α у рівнянні Марка–Куна–Хаувінка. Характер залежностей складу кополімерів, що утворюються за 90 °С, для обох систем практично однаковий і пов'язаний з нестійкістю за даної температури асоціативних структур, які утворені молекулами фторметакрилатів. Синтезовані за 65 °С кополімери на основі ФФ і ММА, дані про склад яких представлені в табл. 2.9, відрізняються низьким вмістом ланок фторфумарату. Навіть при концентрації ФФ у початковій мономерній суміші 50 % моль вміст ланок у кополімері не перевищує 4,1 % моль. З цього випливає, що ФФ проявляє дуже низьку активність у процесі кополімеризації з ММА, і тому подальше збільшення концентрації ФФ в мономерній суміші недоцільне.

Таблиця 2.9

Залежність вмісту ланок (m_1) ФФ у кополімерах від вмісту мономеру ФФ у початковій суміші мономерів (M_1)

M_1 , % моль	M_2 , % моль	m_1 , % моль	m_2 , % моль
4,4	95,6	3,2	96,8
7,3	92,7	5,2	94,8
10,6	89,4	5,4	94,6
15,5	84,5	4,9	95,1
21,6	78,4	6,9	93,1
33,3	66,7	2,7	97,3
50,0	50,0	4,1	95,9

На підставі отриманих даних [92] про склад кополімерів фторметакрилатів з ММА за методом Келена–Тюдеша [93] розраховані константи кополімеризації r_1 і r_2 для всіх вивчених систем і температур. Отримані значення представлені в таблиці 2.10.

Таблиця 2.10

Температурна залежність констант кополімеризації фторалкілметакрилатів (M_1) із метилметакрилатом (M_2)

M_1	Температура кополімеризації, °C					
	45		65		90	
	r_1	r_2	r_1	r_2	r_1	r_2
Ф1	1,67	0,24	0,75	0,21	0,76	0,23
Ф2	-	-	1,67	0,56	0,23	0,40
ФА	-	-	0,18	1,68	-	-

Як видно з таблиці, за умови низьких температур величини констант кополімеризації фторметакрилатів з ММА вказують на те, що утворюються макрорадикали, кінцевою ланкою яких є один із мономерів – фторметакрилат або метилметакрилат, що переважно приєднують молекули фторметакрилатів. У процесі кополімеризації ФА з ММА макрорадикали краще приєднують молекули метилметакрилату. З підвищенням температури значення константи r_1 для системи Ф1-ММА зменшується майже в 2 рази, а для системи Ф2-ММА – в 7 разів, що певною мірою, свідчить про зміну константи швидкості реакції росту ланцюга, який закінчується ланкою фторованого мономеру, зі «своїм» мономером (k_{11}). Це добре узгоджується як з даними по швидкості кополімеризації, так і з асоціативною природою фторметакрилатів, яка проявляється тим помітніше, чим нижча температура процесу. Макрорадикал, вступаючи у взаємодію з подвійним зв'язком асоційованого мономеру, може бути або екранований, як це спостерігається під час кополімеризації ФА з ММА і ФФ з ММА, або при відповідній орієнтації молекул взаємодіяти з асоціатом без його руйнування, як у випадку кополімеризації фторметакрилатів з ММА. На підставі значень констант кополімеризації розраховані ймовірності утворення діадних послідовностей. Аналізуючи залежності вмісту діадних послідовностей від кількості фторованого компоненту у суміші (рис. 2.37–2.40) можна відзначити, що кількість гомодіадних послідовностей типу 11 (де 1-ланка фторованого мономеру, а 2 ланка ММА) для кополімерів Ф1 з ММА зростає зі збільшенням кількості Ф1 у суміші мономерів, а послідовностей типу 22 – зменшується. З підвищенням температури від 45 до 90 °C кількість гомодіад типу 11 зменшується, тоді як 22 – зростає, але значно менше у порівнянні з 11. Вміст гетеродіад 12 і 21 з

ростом температури збільшується. Для кополімерів Ф2 з ММА вміст гомодіад 11 з підвищенням температури також зменшується, а гетеродіад збільшується. Отже, зі збільшенням температури зростає ймовірність участі мономерів у реакціях перехресного росту полімерного ланцюга, що сприяє утворенню кополімерів, із регулярним чергуванням ланок обох мономерів.

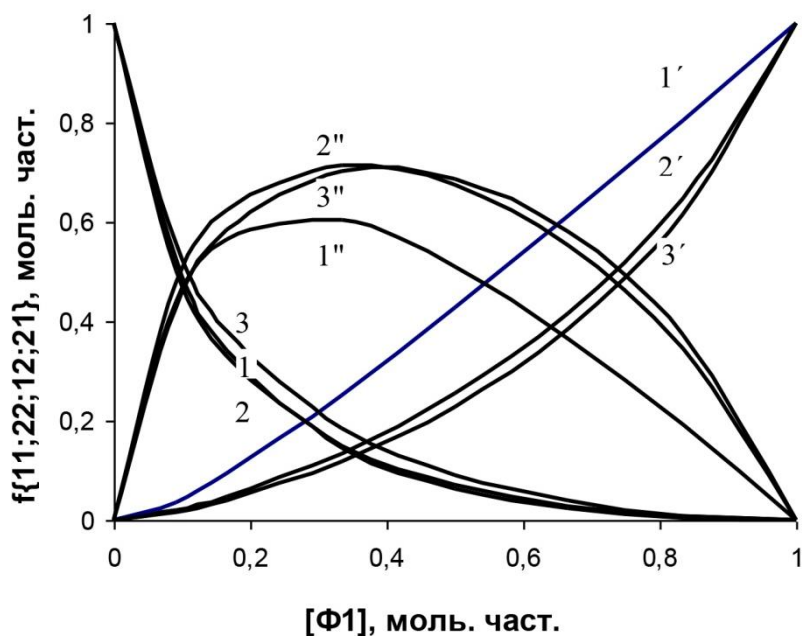


Рис. 2.37 Залежність частки діад різної будови від складу початкової суміші мономерів Ф1 і ММА за температури 45 °C (1, 1', 1''), 65 °C (2, 2', 3'), 90 °C (3, 3', 3''): 1, 2, 3 - $f\{22\}$; 1', 2', 3' - $f\{11\}$; 1'', 2'', 3'' - $f\{12; 21\}$

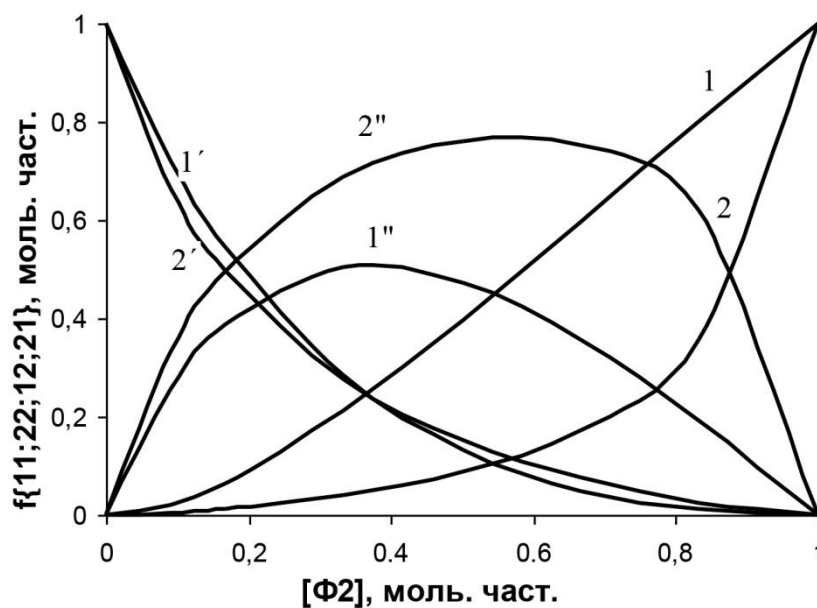


Рис. 2.38 Залежність частки діад різної будови від складу початкової суміші мономерів Ф2 і ММА за температури 65 °C (1, 1', 1''), 90 °C (2, 2', 2''): 1, 2, - $f\{11\}$; 1', 2' - $f\{22\}$; 1'', 2'' - $f\{12; 21\}$

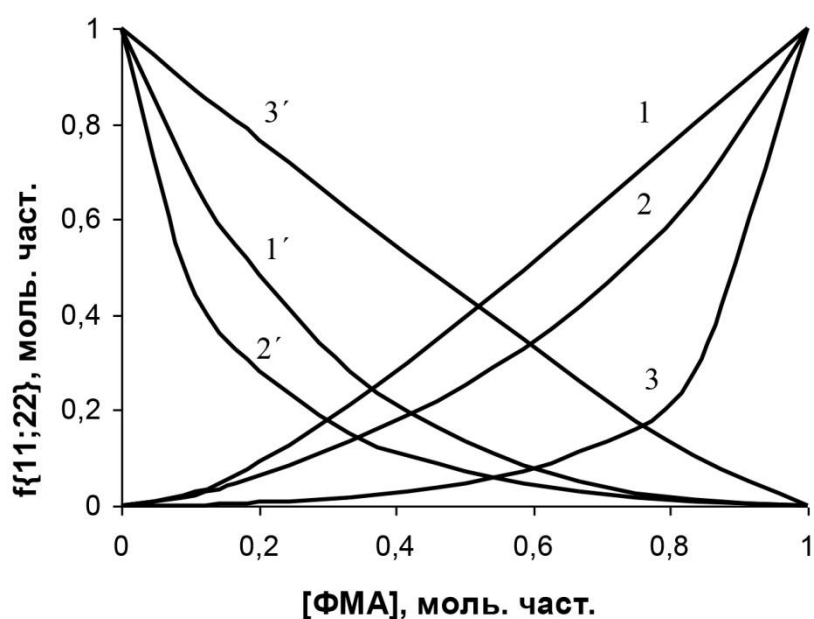


Рис. 2.39 Залежність частки діад $f\{11\}$ (1, 2, 3) і $f\{22\}$ (1', 2', 3') від складу початкової суміші мономерів за температури 65 °С для систем: Ф1–ММА (2, 2'), Ф2 (1, 1'), ФА(3, 3').

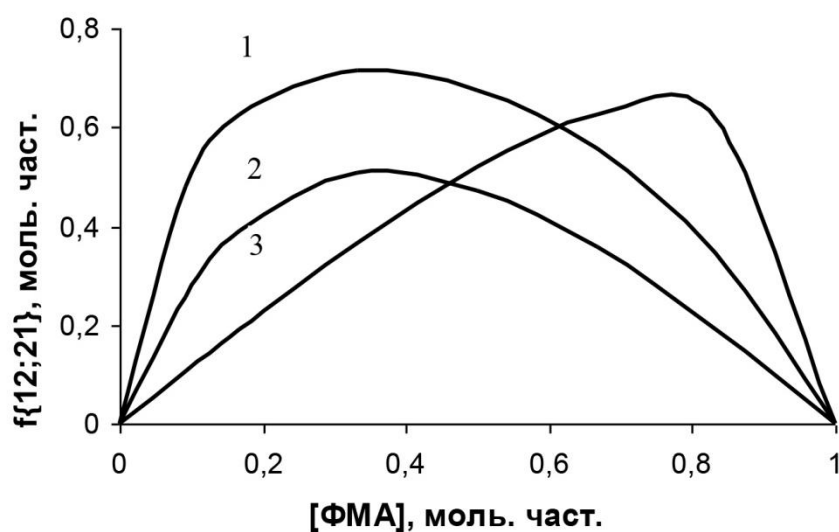


Рис. 2.40 Залежність частки діад $f\{12; 21\}$ від складу початкової суміші мономерів за температури 65 °С для систем: Ф1–ММА (1), Ф2 (2), ФА(3).

Порівняння залежності вмісту послідовностей у кополімерах Ф1, Ф2 і ФА з ММА за температури 65 °С показує, що вміст діад 11 зменшується у ряду ФА > Ф2 > Ф1, а діад 22 – у ряді Ф2 > Ф1 > ФА. Це вказує на те, що зі збільшенням довжини фторалкільного замісника в Ф1 і Ф2 наростає тенденція до взаємодії фторованого мономера із макрорадикалом. Для системи ФА–ММА макрорадикал краще взаємодіє з ММА, що і сприяє збагаченню

кополімеру на початкових стадіях ланками ММА. Кількість діад 12 і 21 для кополімерів ФА з ММА зростає до 0,7 моль часток ФА, а потім знижується. Для кополімерів Ф1–ММА і Ф2–ММА зі збільшенням вмісту фторованого компоненту до 0,3 моль частки спостерігається збільшення вмісту гетеродіадних послідовностей, а потім їх кількість знижується, при цьому вміст діад у кополімері Ф1 з ММА вищий, ніж у Ф2 з ММА. Таким чином, зі збільшенням довжини фторалкільного замісника зменшується ймовірність участі мономерів у перехресному рості. Дані про склад кополімерів на початкових стадіях вказують на те, що склад синтезованих кополімерів з ростом конверсії мономерів буде змінюватися, виняток становлять лише точки азеотропу. Залежність складу кополімеру від ступеня конверсії мономерів, яка представлена на рис. 2.41, показує, що із ростом конверсії мономерів відбувається вичерпування фторметакрилату і кополімер збагачується ланками метилметакрилату.

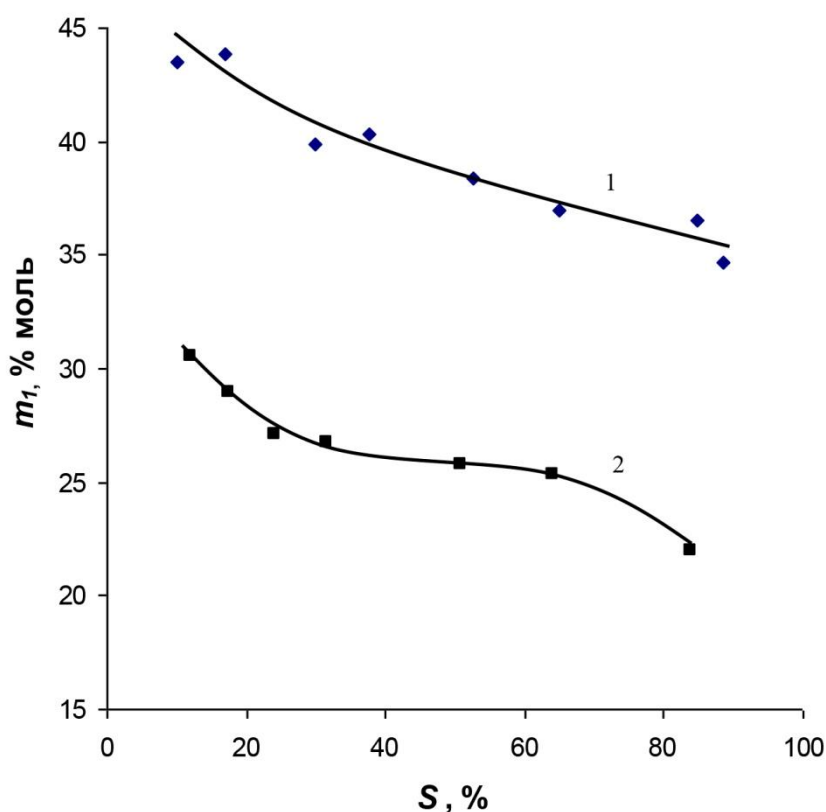


Рис. 2.41 Залежність складу кополімерів ММА з Ф2 (1) і Ф1 (2) від ступеня конверсії мономерів. Температура – 65 °С. Концентрація фторметакрилатів у початковій мономерній суміші, % моль: 1–33,3; 2–16,7

Таким чином, кополімер при малих ступенях перетворення збагачений ланками фторметакрилату, а при високих – переважно містить ланки ММА.

Якщо кополімеризацію суміші даних мономерів довести приблизно до повного вичерпання мономерів, то отриманий полімер буде характеризуватися не тільки неоднорідністю за молекулярними масами, а й композиційною неоднорідністю макромолекул, отриманих на різних стадіях, тобто неоднорідністю за складом. Аналіз експериментальних даних показує, що асоціація відіграє важливу роль у формуванні складу кополімеру. Присутність у системі гомоасоціатів фторметакрилатів із «сприятливою» структурою повинна приводити до збагачення кополімеру, отриманого на початкових стадіях, ланками фторованого компонента. Дійсно, під час кополімеризації ММА з Ф1 за 45 °С, коли ймовірність існування гомоасоціатів досить висока, що підтверджено реологічними дослідженнями, синтезований кополімер збагачений ланками Ф1. Підвищення температури до 90 °С сприяє руйнуванню гомоасоціатів і спостерігається тенденція до зниження вмісту ланок фторованого компонента в кополімері. Все приведене вище знаходить своє відображення в залежності констант кополімеризації від температури. Якщо під впливом низьких температур макрорадикал, що містить на кінці ланцюга фторметакрилат, переважно взаємодіє зі «своїм» мономером, то за умови високих – з ММА. Якщо за температури 45 °С синтез кополімеру буде доведений до повного вичерпання мономерів, то отриманий кополімер матиме градієнтний склад: при низьких конверсіях кополімери міститимуть більше фторованого компонента, а на глибоких стадіях – більше ММА. За 90 °С існує точка азеотропу, коли «миттєвий» склад синтезованого кополімеру не залежить від конверсії, а для всіх інших складів початкової мономерної суміші в міру протікання процесу кополімеризації буде спостерігатися його наближення до азеотропу. Таким чином, наявних експериментальних даних досить для того, щоб визначити умови синтезу кополімерів на основі фторметакрилатів із ММА з метою отримання кополімеру певного складу і структури.

Фторалкілакрилати кополімеризуються з різними мономерами. Розроблено методи синтезу кополімерів на основі фторалкілметакрилатів з акриловою і метакриловою кислотами та їх ефірами [82, 113–119], стиролом [113–114], іншими мономерами [97–110]. Вивчено кінетичні закономірності процесу кополімеризації фторалкілметакрилатів із деякими вінільними мономерами [111–123]. Константи кополімеризації для деяких систем наведені в таблиці 2.11. Із даних таблиці 2.11 видно, що для всіх пар мономерів добуток констант $r_1 \cdot r_2$ менший від одиниці, що вказує на утворення саме кополімерів у цих системах. Виключенням є кополімеризація 1,1,3-тригідроперфторпропилметакрилату з 1,1,3-тригідроперфторпропілакрилатом, за

якої, очевидно, утворюється суміш гомополімерів і невелика частка кополімеру, що можна пов'язати із стеричним фактором, який зумовлений об'ємними бічними замісниками у даних мономерів.

Таблиця 2.11

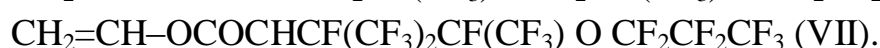
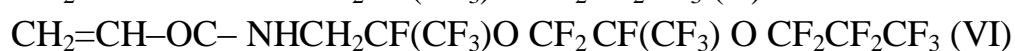
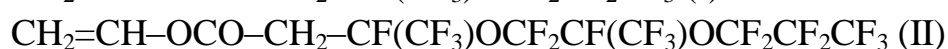
Константи радикальної кополімеризації фторметакрилатів із деякими вінільними мономерами

Мономер		r_1	r_2	$T, ^\circ\text{C}$	Література
M_1	M_2				
1,1,3-тригідроперфторпропилметакрилат	Метакрилова кислота	0,33	0,76	70	[110]
	1-вініл-1,2,4-триазол	1,77	0,23	60	[116]
	Метилметакрилат	0,80	0,85	75	[120]
	1,1,3-тригідроперфторпропилакрилат	3,22	0,90	75	[120]
1,1-дигідроперфторамілметакрилат	2-гідроксиетилметакрилат	1,27	0,37	70	[117]
1,1-дигідроперфторгептилметакрилат	2-гідроксиетилметакрилат	0,25	0,8	70	[117]
1,1-дигідроперфторетилметакрилат	1-вініл-1,2,4-триазол	2,55	0,31	60	[116]
1,1,5-тригідроперфторамілметакрилат	Метилметакрилат	0,72	0,59	75	[116]
	1-вініл-1,2,4-триазол	2,42	0,25	60	[116]
	Метакрилонітрил	0,14	1,03	70	[115]
1,1,7-тригідроперфторгептилметакрилат	1-вініл-1,2,4-триазол	1,96	0,11	60	[116]
1,1-дигідроперфторгептилакрилат	Акрилова кислота	0,77	1,08	-	[75]
1,1,9-тригідроперфторнонілакрилат	Метакрилонітрил	0,02	4,16	70	[123]
1,1,3-тригідроперфторпропилметакрилат	Метилметакрилат	0,75	0,21	65	[31]
1,1,5-тригідроперфторамілметакрилат	Метилметакрилат	1,67	0,56	65	[31]
1,1,5-тригідроперфторамілакрилат	Метилметакрилат	0,18	1,68	65	[31]

У разі кополімеризації 1-вініл-1,2,4-триазолу, 2-гідроксиетил-метакрилату велику реакційну здатність фторметакрилатів пов'язують із стабільністю фторметакрилатного радикалу, в якого переважає супряження як з карбонільною групою, так і з метильними воднями [95, 99]. Квантово-хімічними розрахунками встановлено, що відносні стійкості асоціатів, які утворені молекулами фторалкілметакрилатів і 1-вініл-1,2,4-триазолу корелюють з константами швидкості реакцій приєднання асоціативно пов'язаного

мономеру до радикального аддукту [124]. Відомості про кополімеризацію фторованих ефірів фумарової кислоти дуже обмежені. У літературі є дані про гомополімеризацію ізопропілперфтороктилети́лфумарату і його кополімеризацію з метилметакрилатом, стиролом [125], про кополімеризацію ряду фторалкілфумаратів з N-вініллактамом і метакриловою кислотою [126], з силіконалкілфумаратом [127], однак, кінетичні закономірності кополімеризації цих мономерів відсутні.

Термічна та гідролітична стійкість фторованих похідних поліакрилатів досліджена на даний час недостатньо, у літературі практично відсутні дані про механізм їх термічного розкладу. У роботі [129] синтезовано ряд поліфторакрилатів із таких мономерів:



Термічну стійкість одержаних полімерів визначали за втратою маси його зразка внаслідок нагрівання в атмосфері азоту за даними ДТА. Деструкція полімерів проводилась у вакуумі за температури 250 °С. Гідроліз зразків полімерів здійснювався 1 % розчином NaOH за температури 40 °С. Згідно з отриманими результатами встановлено, що дані полімери характеризуються приблизно однаковою термостабільністю, яку наведено у табл. 2.12.

Таблиця 2.12

Термостійкість поліфторакрилатів

Полімер	Температура деструкції, °С	
	10 % втрата маси	максимальна швидкість деструкції
I	360	425
II	360	418
III	338	390
IV	323	370
V	340	383
VI	330	360
VII	350	420

Деякі відмінності у термостабільності поліфторакрилатів спостерігаються за температури 350–400 °С. Серед наведених полімерів найвищою

термостабільністю характеризується поліфторакрилат (I), а найнижчою – полімер (VI), який містить у спиртовому радикалі оксиетиленоксигрупу. Залежність характеристичної в'язкості від часу ізотермічного нагрівання дозволила припустити, що полімерний ланцюг такого типу піддається термічному розпаду за механізмом рівноймовірного розриву макромолекули з коротким кінетичним ланцюгом. Отже, дані поліфторакрилати піддаються термічній деструкції за вільнорадикальним механізмом, порядок реакції близький до одиниці. Є підстави прогнозувати, що термічна деструкція інших відомих поліфторакрилатів буде відбуватися за подібною схемою.

У присутності водних розчинів лугів поліфторакрилати піддаються гідролізу по складноефірній групі з утворенням солей поліакрилової кислоти. Найбільшою гідролітичною стабільністю характеризуються поліфторакрилати I–VI, а найменш стійким до гідролізу є полімер VII, що пояснюється пониженням електронної густини на вуглецевому атомі карбоксильної групи і викликає її схильність до реакції нуклеофільного приєднання.

РОЗДІЛ 3

ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФТОРОВАНИХ КОПОЛІМЕРІВ, ГАЛУЗІ ЗАСТОСУВАННЯ

3.1. Гідродинамічні та термомеханічні властивості

Дослідження складу кополімерів на основі фторованих та вінільних мономерів показали, що у процесі кополімеризації утворюються макромолекули не тільки з різним ступенем полімеризації (полідисперсність), а й з різним складом, тобто отриманий полімер є композиційно неоднорідним. Використовуючи значення в'язкості в «хорошому» і θ -розчиннику можна оцінити коефіцієнт набрякання макромолекул (α) кополімерів. Коефіцієнт набрякання макромолекули розраховувано за формулою [130]:

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

Отримані результати щодо визначення коефіцієнта набрякання кополімерів представлені в таблиці 3.1. Видно, що для поліфторалкілметакрилатів значення α мало відрізняються між собою, причому ці значення менші від коефіцієнту набрякання поліметилметакрилату. Для кополімерів збільшення частки фторованого компоненту призводить до зменшення значення α . Величина α певною мірою служить чисельною характеристикою гнучкості макромолекули, з отриманих даних випливає, що поліфторметакрилати є більш гнучкими у порівнянні з поліметилметакрилатом, а зростання кількості ланок метилметакрилату в кополімері сприяє утворенню більш жорстколанцюгового полімеру.

Таблиця 3.1

Гідродинамічні і термомеханічні властивості кополімерів на основі
фторалкілметакрилатів і ММА [31]

Склад мономерної суміші, моль %	Q , %	$k_n \cdot 10^2$, сек ⁻¹	α	$T_{\text{скл.}}$, °C
1	2	3	4	5
Ф1:				
9,1	1,19	0,64	1,17	89
16,6	1,17	1,10	1,16	87
33,3	1,14	1,19	1,14	86
50,0	0,33	1,90	1,11	84
66,7	0,35	2,70	1,09	79
100	0,21	1,35	1,01	40

Закінчення таблиці 3.1

1	2	3	4	5
Ф2:				
12,5	0,69	0,40	1,13	79
17,8	0,25	0,55	1,11	78
32,0	0,18	0,72	1,09	76
43,0	0,08	2,10	1,08	72
100	0,04	1,42	1,02	24
ФА:				
12,5	0,48	2,80	1,06	77
18,3	0,47	2,90	1,03	76
33,4	0,43	4,04	1,02	74
100	0,14	1,26	1,08	*
ММА:				
100	0,91	0,22	1,30	102

* Термомеханічним методом не вдалося визначити $T_{\text{скл}}$ полі-ФА.

Про гнучкість кополімерів можна також судити за даними термомеханічних досліджень, які представлені в таблиці 3.1. Температури склування ($T_{\text{скл.}}$) поліфторалкілакрилатів мають значення на 60–70 °С нижчі, ніж ПММА. У зміну температури склування вносить також довжина фторалкільного замісника. Збільшення довжини бічного замісника в полі-Ф2 приводить до зменшення $T_{\text{скл.}}$ на 15 °С у порівнянні з полі-Ф1. Для кополімерів спостерігається залежність температури склування від складу кополімеру: збільшення частки фторованого компонента від 10 до 70 % моль. сприяє зниженню температури склування на 10 °С. У таблиці 3.1 представлені також значення рівноважного ступеня набрякання (Q) кополімерів ММА з фторметакрилатами у фізіологічному розчині за 37 °С (як перспективних матеріалів для жорстких контактних лінз). Максимальний рівноважний ступінь набрякання (Q) досліджуваних кополімерів досягається через 10 діб і залишається незмінним у подальшому протягом наступних 25 діб. Величини констант швидкостей набрякання (k_n), які розраховані із залежності $\lg Q$ від часу, вказують на низьку швидкість набрякання даних кополімерів у фізіологічному розчині. Рівноважний ступінь набрякання ПММА досягає 1 % і є вищим за ступінь набрякання фторованих полімерів. Для кополімерів значення Q змінюються від 0,08 до 0,48 % у залежності від вмісту фторованого компонента у кополімері. Наведені дані показують, що змінюючи склад початкової мономерної суміші можна синтезувати кополімери, які мають достатню гнучкість макромолекулярних ланцюгів і низькі ступені набрякання у фізіологічному розчині.

Відомо, що фторполімери незначно змочуються органічними розчинниками і водою [91, 96]. Величини поверхневого натягу цих полімерів мають низькі значення, і вода на таких поверхнях розташовується у вигляді крапель з великим крайовим кутом. Гідрофілізацію поліфторметакрилатів здійснюють шляхом кополімеризації фторованих мономерів з акрилатами, вінільними мономерами і такі кополімери використовують для виготовлення контактних лінз [131]. З рис. 3.1 видно, що крайовий кут змочування поверхні даних кополімерів водою збільшується зі зростанням змісту ланок $\Phi 2$ в кополімері, тобто, кополімеризація фторметакрилатів з ММА дозволяє поліпшити гідрофільні властивості поліфторметакрилатів.

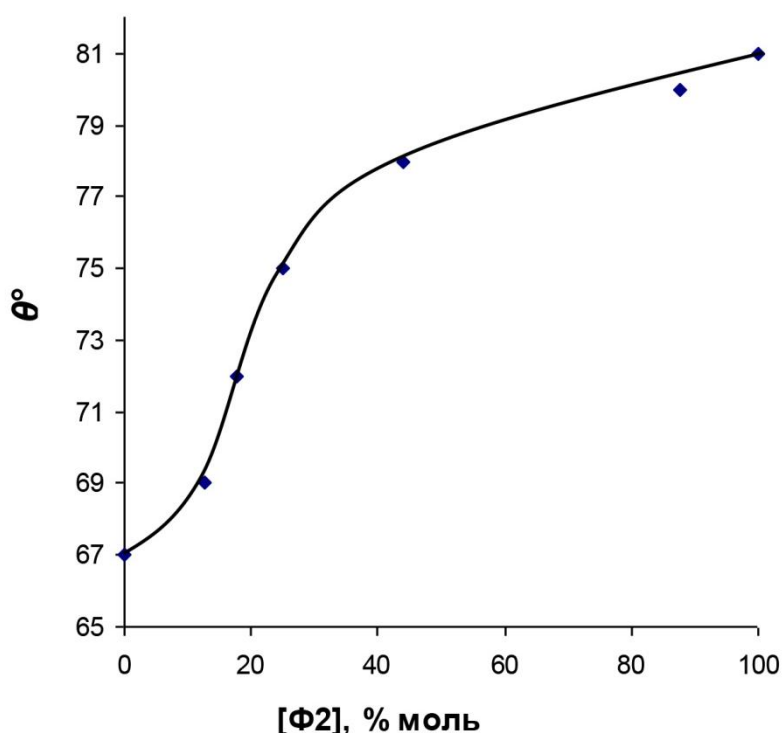


Рис. 3.1 Залежність крайового кута змочування (θ) водою від складу кополімеру $\Phi 2$ з ММА

3.2. Оптичні властивості

Поліфторметакрилати у порівнянні з поліметилметакрилатом мають більш низькі показники заломлення світла [132–133], причому у ряді фторметакрилатів цей показник зменшується зі збільшенням довжини фторал-

кільного замісника. При кополімеризації фторованих мономерів із ММА природно очікувати, що оптичні властивості синтезованих кополімерів будуть відрізнятися від властивостей гомополімерів. За допомогою методу групових вкладів зроблена оцінка значення показника заломлення світла для кополімерів на основі досліджуваних мономерів і встановлена його залежність від складу кополімеру. Як видно з рис. 3.2, для кополімерів спостерігається тенденція до зниження показника заломлення світла зі збільшенням довжини фторалкільного замісника. З ростом концентрації фторованого компоненту у початковій мономерній суміші показник заломлення світла знижується незначно, приблизно на 2–3 %. Помітним є також те, що для кополімерів на основі ММА з Ф1 і ФА значення показника заломлення світла мало відрізняються, тобто у величину показника заломлення світла кополімером вносить вклад не тільки розмір фторалкільного замісника, а й будова фторованих мономерів.

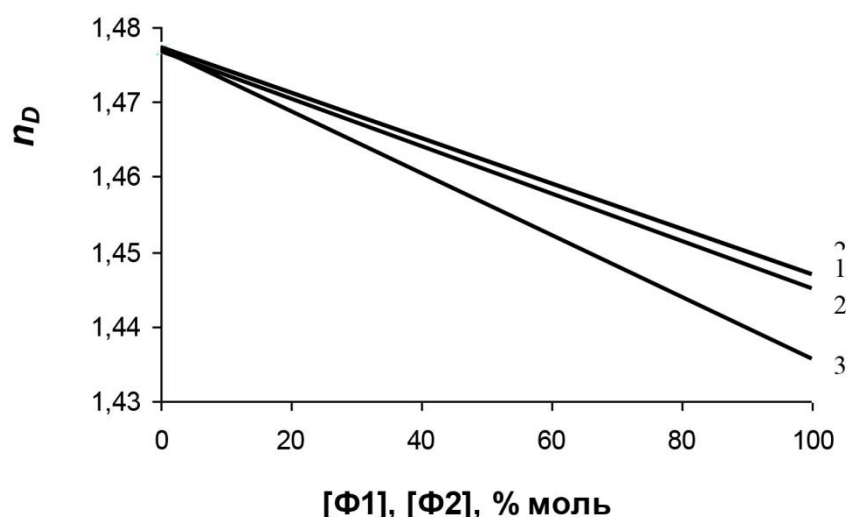


Рис. 3.2 Залежність показника заломлення світла (n_D) кополімерів ММА з Ф1 (1), ФА (2), Ф2 (3) від складу початкової мономерної суміші

Таким чином, проведені розрахунки значень показників заломлення світла дозволяють прогнозувати оптичні властивості синтезованих кополімерів.

Останнім часом розроблено багато пластмас і еластомерів на основі фторовмісних мономерів. Вони зберігають описані вище специфічні властивості, що зумовлені присутністю атомів фтору. Фторовані полімери, володіючи низькими показниками заломлення світла, знаходять застосування як матеріали оптичного призначення [80, 134–138]. Оптичні властивості фторовмісних полімерів наведені в табл. 3.2, тут же, для порівняння,

наведені показники заломлення світла для нефторованих полімерів. З даних таблиці видно, що полімери, які містять фтор, мають нижчі показники заломлення світла у порівнянні з нефторованими полімерами і тому є більш перспективними для застосування в оптиці. На відміну від вуглеводневих полімерів фторполімери характеризуються більш низьким поглинанням у всіх трьох телекомунікаційних діапазонах довжин хвиль приблизно 0,85, 1,3 і 1,55 мкм [139]. Це зумовлено тим, що положення обертонів валентних коливань C–F-зв'язків зсунуті в сторону більших довжин хвиль у порівнянні з положенням обертонів C–H-зв'язків, які відповідають за поглинання у вказаних вище областях спектру. Зважаючи на те, що фторполімери мають низький показник заломлення світла, то шляхом кополімеризації фторованих мономерів з вуглеводневими можна у широких межах змінювати цей параметр. Крім того, фторполімери мають високу термостабільність та менш схильні до деструкції, зміни кольору. Це зумовлено тим, що енергія C–F-зв'язку значно більша, ніж енергія зв'язку C–H.

Мономери для формування пристроїв інтегральної оптики (наприклад, оптичних світловодів) повинні мати певні спеціальні властивості. По-перше, вони повинні мати високу оптичну прозорість у робочій області спектру. По-друге, мономери повинні характеризуватись високою реакційною здатністю у процесі радикальної фотополімеризації, оскільки світловоди виготовляють методом УФ-фотолітографії. Пов'язано це з тим, що поперечні розміри світловодів досить малі: їх висота і ширина знаходяться у діапазоні від декількох одиниць до декількох десятків мікрон. По-третє, мономери з високим і низьким показниками заломлення, які входять у склад композиції для світловодної жили та оболонки світловодів, повинні легко вступати у реакцію кополімеризації. Вільнорадикальною кополімеризацією у масі дієнового фторованого мономера $C_2F_5-CF_2-C(CH_3)_2-CH=CH-CH=CH_2$ із фторованим акрилатом $CH_2=COO-CH_2-(CF_2)_5-CF_2H$, які є прозорими рідинами, що змішуються між собою у будь-яких співвідношеннях, одержані прозорі каучукоподібні полімери. Зміна співвідношення мономерів у початковій суміші дозволяє отримати матеріал із певним показником заломлення світла.

Оптичні властивості деяких полімерів

Полімер	Показник заломлення (n_D)	Коефіцієнт світлопропускання (K_n), %	Джерело літератури
Поліетилен	1,51	-	[132]
Політетрафторетилен	1,35–1,38	-	[132]
Полістирол	1,59	-	[132]
Поліметилметакрилат	1,49	90	[15], [139]
Політригідроперфторпропил-метакрилат	1,42	91	[139]
Політригідроперфтораміл-метакрилат	1,39	91	[139]
Політригідроперфторгептил-метакрилат	1,35	90	[80]
Полідигідроперфторетилметакрилат	1,36	91	[80]
6,6,7,7,8,8,8-гептафтор-5,5-біс (трифторметил)октадієн-13,-2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгептилакрилат (0,25:0,75)	1,357	-	[139]
6,6,7,7,8,8,8-гептафтор-5,5-біс (трифторметил)октадієн-13,-2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгептилакрилат (0,35:0,65)	1,347		[139]

Низькі значення показників заломлення пояснюються низькою здатністю до поляризації фторовмісних сполук, яка зумовлена малою величиною атома фтору і жорсткістю зв'язку C-F. В оптичних волокнах фторовмісні полімери використовують як матеріал оболонки у поєднанні з матеріалами, що мають високу прозорість: типу кварцу, скла, акрилового полімеру або полікарбонатів [140–142]. Шляхом кополімеризації метилметакрилату з фторованими акрилатами отримують бездефектні полімерні блоки з необхідним рівнем реологічних властивостей для виготовлення світловодів [143]. Фторполімери застосовують для виготовлення контактних лінз, тому що крім оптичних властивостей вони ще мають високу кисневу проникність, яка дозволяє вирішити проблему забезпечення роگیвки достатньою кількістю кисню [144].

Фторполімери широко використовуються для гідрофобізації різноманітних поверхонь, відомі нові підходи до реалізації цих процесів, зокрема, при використанні надкритичного діоксиду вуглецю [145]. Надкритичний діоксид вуглецю – середовище, яке здатне замінити багато екологічно небезпечних розчинників, наприклад, під час синтезу чи модифікації полімерів. Широке використання надкритичного CO_2 зумовлене його специфічними фізико-хімічними властивостями, такими як негорючість, нетоксичність, відносна інертність у хімічних реакціях. Крім того, перехід діоксиду вуглецю у надкритичний стан відбувається за умови достатньо низького тиску (7,38 МПа) і температурі (31,1 °C), тому після завершення процесу з участю цього розчинника немає необхідності у його додатковому очищенні з метою повторного використання, а також очищенні цільового продукту від CO_2 , тому що він переходить у газоподібний стан при пониженні тиску і / або температури. Надкритичний CO_2 не окислюється, він інертний до присутності вільних радикалів, тому його використовують для проведення різноманітних хімічних процесів, у тому числі полімеризації та поліконденсації. Через низьку в'язкість (приблизно у 100 разів нижчу, ніж у рідин) і високий коефіцієнт дифузії (приблизно у 100 разів вищий, ніж у рідин), його використовують у процесах модифікації фторованих полімерів, оскільки більшість із них не розчиняється у традиційних розчинниках. Особливо перспективним є використання надкритичного CO_2 для одержання надгідрофобних поверхонь шляхом нанесення наночарів фторполімерів на різноманітні матеріали. Нанесення тонких покриттів із розчинів полімерів на підкладку ускладнюється нерівномірним процесом висихання розчинників, що може призводити до неконтрольованого збільшення локальних концентрацій і дії сил поверхневого натягу. Крім того, при осадженні із нелетких розчинників вони можуть залишатися у плівках полімерів, що погіршує якість покриття і відтворюваність результатів. У цьому відношенні надкритичний діоксид вуглецю, як розчинник, має певні переваги, оскільки за умови атмосферного тиску CO_2 – газ, а під час його видалення із покриття плівка не буде містити залишковий розчинник.

Розчинність полімерів у надкритичному CO_2 залежить від тиску і температури, і, як правило, збільшується внаслідок підвищення тиску. Температурна залежність розчинності має більш складний характер. Так, для ряду фторакрилатів за умови тиску до 15 МПа із підвищенням температури розчинність знижується, а під час збільшення тиску і температури вона починає рости. Таку залежність розчинності від температури прийнято пояснювати конкуренцією двох процесів: зниженням щільності середо-

вища з підвищенням температури за умови сталого тиску і збільшенням тиску насиченої пари розчиненої речовини під час нагрівання. Якщо тиск до 15 МПа – переважає перший процес, а при підвищеному тиску – другий. Із фторованих полімерів у надкритичному CO_2 розчиняються поліфторакрилати, перфторполіефіри. Для одержання тонких полімерних покриттів із надкритичного CO_2 використовують, в основному, два способи: метод швидкого розширення розчину полімеру і метод контрольованого погіршення термодинамічної якості розчинника. Суть останнього методу полягає в наступному. Полімер розчиняють у надкритичному CO_2 , у розчині знаходиться підкладка. Подальше пониження температури і тиску зменшує розчинність полімеру у даному середовищі, тому що розчинник стає термодинамічно «поганим», полімерні молекули осідають на доступні поверхні. Тонкі покриття із кополімерів перфтороктилметакрилату і *трет*-бутилметакрилату, які наносились на кремнієву підкладку із надкритичного CO_2 , мали товщину 0,1–0,3 мкм. Слід зазначити, що використання надкритичного діоксиду вуглецю для формування фторполімерного гідрофобного покриття відноситься до прогресивної «зеленої» технології.

3.3. Галузі застосування фторованих полімерів

Фторовані полімери займають особливе місце серед інших полімерів. Посилена увага, яку викликають фторорганічні полімери, пояснюється унікальним комплексом властивостей, характерним для цих речовин. Відмінними рисами фторполімерів є висока термостійкість [146], виняткова хімічна стійкість [147] до дії окислювачів та інших хімічних реагентів, низькі показники заломлення світла [148–149], високі електроізоляційні властивості, низька поверхнева енергія, антиадгезійні властивості [150]. Всі ці особливості можна пояснити специфічними властивостями атома фтору. У періодичній системі фтор – найбільш електро-негативний елемент (4,0). Малий розмір атома фтору, близький до розміру атома водню і його висока електронегативність зумовлюють невелику довжину зв'язку фтор-вуглець і її низьку полярність. З усіх галогенів фтор утворює найбільш міцні зв'язки з вуглецем, енергія яких вища за енергію зв'язку вуглецю з воднем (табл. 3.3) [151]. Малий об'єм, який займає атом фтору, зумовлює менші у порівнянні з іншими галогенами стеричні труднощі. Тому можливе існування фтор-вуглеців, у яких всі атоми водню заміщені на фтор, тоді як число існуючих

повністю хлорвуглеводнів обмежене. Енергетично вуглецевий ланцюг у фторвуглеводнях знаходиться в максимально окисленому стані, тоді як вуглецеві ланцюги вуглеводнів – у максимально відновленому стані. Цим можна пояснити високу стійкість фторвуглеводнів до окислення, негорючість і дуже високу стабільність.

Таблиця 3.3

Порівняльні дані властивостей фтору з іншими одновалентними елементами

	H	F	Cl	Br
Радіус Ван-дер-Ваальса, 10^{-10} м	1,2	1,35	1,81	1,95
Радіус ковалентного зв'язку, 10^{-10} м	0,371	0,64	0,99	1,14
Радіус зв'язку C-Hal, 10^{-10} м	1,091	1,317	1,766	1,93
Енергія зв'язку C-Hal, ккал/моль	99,5	116	78	68
Стабільний йон	H ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻

З точки зору хімічної стабільності поряд з міцністю зв'язку C-F істотне значення має більший радіус (Ван-дер-Ваальса) атома фтору у порівнянні з атомом водню. Якщо молекула поліетилену може перебувати в одній площині, приймаючи звивисту конфігурацію, то для молекули політетрафторетилену така структура неможлива, і вона приймає будову, яка характеризується тим, що вуглецевий ланцюг оточений розташованими по спіралі атомами фтору. У результаті закручування вуглець-вуглецевого ланцюга політетрафторетилен утворює майже ідеальний циліндр із зовнішньою оболонкою з атомів фтору [152–153]. Наявність такого інертного, повністю фторованого зовнішнього шару пояснюють високу хімічну стійкість і низьку енергію когезії цього полімеру [151].

З поліфторорованих карбо- і гетероланцюгових полімерів широке застосування в сучасній техніці знайшли фторкремнійорганічні каучуки, полівінілфторид, поліфторакрилати і багато інших [154]. Для одержання фторкремнійорганічних полімерів та олігомерів використовуються різноманітні методи полімерної хімії, такі як поліконденсація, полімеризація з розкриттям циклу, поліпрієднання, полімераналогічні перетворення. Вибір методу залежить від природи мономерів та вимог до молекулярно-масових характеристик полімеру. Зокрема, гідролітична поліконденсація є розповсюдженим методом одержання кремнійорганічних фторвмісних низькомолекулярних каучуків. Змінюючи співвідношення мономерів у початковій суміші, можна цілеспрямовано змінювати процес у сторону одержання полімеру з необхідними молекулярно-масовими характеристиками. Гідролітична поліконденсація органоалкоксисиланів відбувається, переважно, у присутності

кислих або основних каталізаторів. Якщо реакцію проводити у нейтральному середовищі, то, як правило, одержують органосиланолі. Наприклад, у роботі [155] були синтезовані полісилоксани, що містять фторовані фенільні групи. Необхідно відзначити, що методом гідролітичної поліконденсації не завжди вдається одержати високомолекулярні продукти. Зазвичай одержаний гідролізат піддають крекінгу над лугом з метою одержання циклотрисилоксанів. Використовуючи цей метод, одержують циклотрисилоксани з нафторгексильними групами, поліконденсація яких приводить до утворення полімеру з достатньо високою молекулярною масою. Кремнійорганічні кополімери одержують шляхом конденсації за кінцевими групами. У роботі [156] проводилося блокування кінцевих силанольних груп в α,ω -дигідроксиполідиметилсилоксані фторвмісним монохлорсиланом. Шляхом поліконденсації синтезують також кополімери, що містять фторовані групи не при атомі кремнію. Поліконденсацією фторвмісних ароматичних діангідриду і діаміну з полідиметилсилоксаном одержано поліімід-силоксановий кополімер, у якому фторовані групи містяться в імідних ланках. Відомим є [157–158] одержання фторованих поліімідів, які містять прищеплені полісилоксанові групи. Синтез таких полімерів здійснюють шляхом конденсації діангідриду з діаміном і полідиметилсилоксаном, який містить одну кінцеву діаміногрупу. Такий кополімер характеризується високою термостійкістю та має кращі фізико-механічні властивості, ніж гомополімерні аналоги.

Йонна полімеризація з розкриванням циклу є основним способом одержання високомолекулярних кремнійорганічних полімерів. Використовують як аніонну полімеризацію (при використанні бутиллітію, гідроксидів і силоксанолятів лужних металів), так і катіонну (при використанні мінеральних і фторованих сульфокислот). Найбільш широке використання одержала аніонна полімеризація трифторпропилметилциклосилоксанів. Встановлено, що швидкість полімеризації фторованих циклотрисилоксанів вища, ніж у випадку циклотетрасилоксанів. Синтезовано низку кополімерів з використанням каталізаторів (бутиллітій, трифторметилсульфокислоти), а також триблоккополімер на основі політрифторпропилметилсилоксану, полістиролу і полі-*трет*-бутилакрилату шляхом послідовного проведення аніонної і псевдоживої радикальної полімеризації. Крім трифторпропильних замісників використовують також більш розгалужені. Наприклад, у роботі [159] методом катіонної полімеризації одержано фторвмісний полімер із 5,5,6,6,7,7,7-гептафтор-4,4-біс(трифторметил)гептильним замісником із кінцевими диметилвінільними групами.

Полімераналогічні перетворення – один із методів модифікації кремнійорганічних полімерів (полісилоксани, полікарбосилани, полікарбосилоксани), в яких фторований олефін приєднується до гідроксильних груп, які містяться у складі полімерного ланцюга. Одержані рідкокристалічні силоксанові полімери шляхом приєднання фторвмісних холестеринових груп до поліметилгідридсилоксану [160]. У роботі [161] синтезовано фторвмісний полісилоксан з акрилатними групами, для чого було проведено послідовне гідроксилування кополідиметилметилгідридсилоксану спочатку фторованим олефіном, а потім алілметилметакрилатом. За допомогою реакції гідроксилування одержані кремнійорганічні надрозгалужені полімери, які містять фторований замісник на зовнішньому шарі [162]. Описано спосіб одержання фторвмісних полімерів із різною молекулярною архітектурою [163] (лінійні, надрозгалужені). Початковими реагентами були полімери, які містять замісники з подвійним зв'язком. Приєднання гідридвмісного фторкремнійорганічного реагента відбувалося за реакцією гідроксилування у присутності каталізатора, а як початкові лінійні полімери використовували полібутадієн і поліметилвінілсилоксан. Ступінь заміщення подвійних зв'язків у полімерах можна змінювати від 5 до 100 %. Синтез прищепленого фторвмісного силоксанового кополімеру шляхом прищеплення фтор- і вінілвмісних модифікаторів до кінцевих гідроксильних груп полідиметилсилоксану наведено у роботі [164]. Одержані матеріали, що піддаються фототвердженню, виявились перспективними гідрофобізуючими модифікаторами для епоксикарилових плівок. Таким чином, для одержання фторкремнійорганічних полімерів використовують різноманітні способи полімерної хімії. Переважно в цих реакціях одержують статистичні кополімери, а з використанням йонної полімеризації – блоккополімери.

Фторсилоксани знайшли також використання як ефективні герметики. Наявність у силоксані трифторпропильного радикалу або гексафторпропиленової, перфторалкільних груп дозволяє створити новий клас високомолекулярних сполук: вони поєднують властивості карболанцюгових фторполімерів і поліорганосилоксанів. На основі фторсилоксанів розроблені герметики, які зберігають робочі характеристики за температури від -57°C до $+260^{\circ}\text{C}$. Вони стійкі до тетраоксиду азоту, озону, диметилгідрозину, а також до авіаційних палив і мастил. Також мають високу адгезію не тільки до алюмінієвих і титанових сплавів, нержавіючої сталі, але і до скла, полісилоксанових гум, фенольних і поліефірних смол. Для вулканізації таких герметиків не потрібне нагрівання. Герметики стійкі до вібрації, ударних і циклічних температурних навантажень, знайшли використання в авіаційній, автомо-

більшій і космічній промисловості. Для покращення якості герметизації у деяких випадках до складу герметиків додають наповнювачі – полістирольні мікросферні частинки або вулканізований фторсилоксановий еластомер, що сприяє кращому заповненню зазорів. Розроблені рецептури компаундів із високими діелектричними показниками (опір понад 10^{10} Ом), які зберігаються навіть після 18-місячної витримки за 70 °С та в умовах 100 %-вої відносної вологості.

Фторсилоксанові еластomers (зокрема, поліметил(3,3,3-трифторпропил)силоксани) характеризуються комплексом цінних властивостей. Вони зберігають еластичність під впливом розчинників, мастил, змазок у широкому інтервалі температур, від –60 °С до +250 °С, мають високу щільність і внаслідок цього відзначаються пониженою вологопроникністю, газопроникністю, а також озоностійкістю і значною стійкістю до старіння разом із високими діелектричними показниками. Особливі властивості фторсилоксанових еластомерів обумовлені наявністю високополярної трифторпропильної групи. Фторсилоксанові каучуки краще витримують дію слабких кислот і агресивних розчинів солей, неполярних і малополярних вуглеводневих розчинників, ніж інші типи силоксанових еластомерів, однак піддаються дії впливу деяких полярних розчинників (складних ефірів, кетонів). Ацетон і деякі інші кетони, а також ефіри викликають набрякання, що приводить до пом'якшення вулканізаторів на основі фторсилоксанів. Суміщення фторсилоксанового еластомеру з різними силоксановими каучуками дозволяє одержати суміші, які мають більш високу стійкість до дії певних розчинників. Всі силоксанові каучуки мають досить низькі температури склування і, як наслідок, високу морозостійкість. У процесі заміщення метильних груп полярними поліфторалкільними температура склування збільшується, як правило пропорційно мольній частці таких груп. Температурний інтервал експлуатації гум на основі фторсилоксанових еластомерів знаходиться у межах від –60 °С до +150 °С. Властивості гум на основі фторсилоксанових каучуків залежать від вмісту трифторпропильних силоксанових ланок. Кращою стійкістю до палив і розчинників відзначається гума на основі еластомеру, в якій всі ланки в макромолекулах містять трифторпропильні групи. Однак збільшення вмісту трифторпропильних груп, що забезпечують надійну експлуатацію гум у рідких вуглеводневих середовищах, значно знижує їх морозостійкість при стисненні. Але все ж таки гуми на основі фторсилоксанових еластомерів є найбільш морозостійкими матеріалами, які експлуатуються у різноманітних паливах та інших вуглеводневих середовищах. Фізико-механічні властивості гум на основі

фторсилоксанів зберігаються до досить високих температур, але при 250 °C втрачається еластичність і міцність внаслідок старіння (деструкції), а тому гранична температура їх експлуатації обмежується приблизно 200 °C. Особливістю фторсилоксанових еластомерів є низька міжмолекулярна взаємодія, що призводить до невисоких фізико-механічних властивостей ненаповнених вулканізаторів. Тому до складу фторсилоксанових сумішей додають ряд інгредієнтів: наповнювач, антиструктуруючу і термостабілізуючу добавку, вулканізуючий агент. Наповнювачем, переважно, є аеросил із значною кількістю гідроксильних груп силанольного типу. Аеросил досить активний по відношенню до силоксанових каучуків і викликає утворення гель-фракції в їх масі навіть за кімнатної температури. У результаті взаємодії силанольних груп каучука і аеросилу різко збільшується в'язкість гумової суміші навіть за короткочасного зберігання, яка стає непридатною для переробки. Тому у гумові суміші на основі фторсилоксанових еластомерів, що містять аеросил, додають антиструктуруючі добавки для регулювання процесу структурування. Аеросил, який модифікований кремнійорганічними сполуками на стадії приготування суміші, надає гумах пониженої міцності, що пов'язане із частковим структуруванням у початковий момент приготування суміші. Вулканізуючим агентом служать органічні пероксиди, що викликають утворення вулканізаційної сітки у результаті реакції з вінільними групами, які знаходяться у складі макромолекул каучука. У процесі старіння продукти термічного розпаду пероксидів – вільні радикали і органічні кислоти – сприяють або додатковому зшиванню, або призводить до деструкції макромолекул каучука. Одночасно з радикальним гомолітичним розпадом пероксидів може відбуватися гетеролітичний, що приводить до утворення побічних продуктів (спиртів, кетонів, кислот). Продукти розпаду пероксиду дифундують із маси вулканізату або залишаються у полімері і впливають на властивості матеріалу, тому режим процесу вулканізації має великий вплив на кінцеві властивості гум. Вплив типу органічного пероксиду найбільш суттєвий на процес старіння гум. За впливом на термостійкість гум пероксиди розміщуються у наступному порядку: ди-*трет*-бутил > дикумил > 2,5-диметил(2,5-ди-*трет*-бутил)пероксигексан > 2,4-дихлорбензоїл > бензоїл. Надто великий вміст пероксиду також понижує термостійкість вулканізаторів. Найбільша термостійкість фторсилоксанових гум забезпечується за умови використання наповнювачів нейтрального характеру і органічних пероксидів із нейтральними продуктами розпаду. Найбільш часто для вулканізації фторсилоксанів використовують ди-*трет*-бутилпероксиізопропилбензол та дикумилпероксид.

Фізико-механічні властивості вулканізаторів під час використання цих пероксидів практично не відрізняються. Термостійкість вулканізаторів можна підвищити із допомогою термостабілізаторів, такими як оксиди Fe, Ti, Ce та ін. Молекули оксиду металу впроваджуються у силіконовий ланцюг фторсилоксанового полімеру і проявляють інгібуючу дію на термоокиснюючу деструкцію. При цьому на термостійкість полімеру помітно впливає природа металу у сполуці. Захисна дія термостабілізаторів залежить також і від умов термічного старіння, рецептури суміші і будови каучука. Ефективність термостабілізаторів значно знижується у присутності кремнеземних наповнювачів і різко збільшується за умови підвищення вмісту метилвінільних ланок у каучуку. За зниженням ефективності термостабілізатори на основі різних металів можна розмістити в ряд: $Zr > Ti > Fe > Cu > Co > Zn > Al$. Комбінування оксидів металів дає сумарну дію на властивості вулканізаторів. Оксид кадмію і α -оксид алюмінію мають модифікуючу дію тільки у гумових сумішах на основі фторсилоксанових каучуків. Такі суміші характеризуються підвищеною твердістю і менше структуруються при зберіганні.

Фторакрилатні полімери знайшли широке використання у виготовленні високотеплостійкого органічного скла, яке застосовується у високошвидкісних літаках [164]. У процесі експлуатації за умови одностороннього аеродинамічного розігріву та значного перепаду температури по товщині фторакрилатне органічне скло витримує температуру до 230–250 °C, а термін успішної його експлуатації досягає 10, 15 і більше років. Фторакрилатне органічне скло характеризується високими фізико-механічними властивостями. Зокрема, міцність при розтягуванні складає до 80 МПа, відносне видовження при розриві – до 6 %, модуль пружності за 20 °C – до 4200 МПа, а питома ударна в'язкість – до 28 кДж/м², яка характерна для ударостійких полімерів.

Знайшли використання кополімери на основі фторакрилатів, метилметакрилату та поліімідів (ПІ) [165]. Нові полімерні матеріали за молекулярно-масовими характеристиками переважають відповідні поліакрилати, вони суттєво відрізняються за розчинністю, термічними і фізико-механічними властивостями навіть за незначного вмісту полііміду. Добра розчинність фторвмісних поліімідів у різних органічних розчинниках, зокрема в ацетатах, дала можливість синтезувати нові матеріали шляхом полімеризації акрилатів у середовищі розчиненого полііміду і таким чином модифікувати властивості і поліакрилатів, і поліімідів. Під час синтезу таких кополімерів використовувався поліімід, що містить фторалкільні групи (гексафторпро-

пиліденові) і фторакрилати: метил- α -фторакрилат (МФА), етил- α -фторакрилат (ЕФА), гексафторізопропилметакрилат (ГФМА). Відомо, що полімери на основі останніх порівняно з нефторованими аналогами характеризуються більш високими температурами склування, питомою ударною в'язкістю, відносним видовженням при розриві, а тому використовуються як водо- і масловідштовхуючі матеріали, для виготовлення газороздільних мембран, оптичних волокон та ін. З тієї причини, що поліімід не розчиняється у вказаних вище фторакрилатах, на відміну від нефторованих аналогів, радикальна кополімеризація фторакрилатів з ММА проводилася з додаванням розчиненого у циклогексаноні поліімиду, вміст якого коливався від 4 до 10 мас. % у розрахунку на мономерну суміш із використанням ініціатора – циклогексилпероксидикарбонату (0,1 мас. %). У залежності від природи фторакрилату одержано прозорі (ПЕФА, ПГФМА) та непрозорий (ПМФА) полімери, розчинність яких наведена у таблиці 3.4.

Таблиця 3.4

Розчинність полімерних систем, які одержані кополімеризацією фторакрилатів у присутності ПІ*

Розчинник	ПМФА			ПЕФА			ПГФМА			Кополімер ПГФМА з ПММА, (1:1)	
	0 % ПІ	4 % ПІ	10 % ПІ	0 % ПІ	4 % ПІ	10 % ПІ	0 % ПІ	4 % ПІ	10 % ПІ	0 % ПІ	4 % ПІ
Хлороформ	н. р	р	р	н. р	р	р	н. р	р	р	р	р
Диметил-форма-мід	р	р	р	р	р	р	н. р	р	наб.	р	р
Н-метилпірролідон	н. р	р	р	р	р	р	н. р	н.р	н. р	р	р
Циклогексанон	н. р	р	р	н. р	р	р	н. р	н. р	н. р	р	р
1,3-Дихлор- 1,1, 3,3-тетрафтор-ацетон	н. р	н. р	н. р	н. р	н. р	н. р	н. р	н. р	н. р	наб.	н. р
1,3-дихлор-1,1,3,3-тетрафтор-ацетон	р	р	р	р	р	р	н. р	наб..	наб..	р	р

* ПІ розчинний у всіх вказаних розчинниках за виключенням 1,3-дихлор-1,1,3,3-тетрафторацетону. Дані за розчинністю представлені для зразків, які переосажені із розчину у хлороформі в метанол; р – розчинний; н. р – нерозчинний; наб. – набрякає

Із таблиці 3.4 видно, що додавання в поліфторакрилати ПІ підвищує їх розчинність у різних органічних розчинниках, причому для полімерів на основі ПМФА і ПІ, ПЕФА і ПІ при вмісті ПІ як 4, так і 10 мас. %. Своєрідно поведуть себе полімери на основі ПГФМА. Відповідний гомополімер не розчинюється ні в одному із апробованих розчинників, тоді як аналогічний полімер, який одержаний у присутності 4 мас. % ПІ, розчинний у хлороформі і диметилформаміді. Суттєво кращою розчинністю характеризується кополімер ПГФМА і ПММА, причому додавання у процес кополімеризації 4 мас. % ПІ практично не впливає на розчинність синтезованого кополімеру в органічних розчинниках. Відзначене вище покращення розчинності мономерів у присутності невеликої кількості ПІ, можна пояснити утворенням у даних умовах саме кополімерів, а не суміші гомополімерів.

Деякі фізико-хімічні характеристики синтезованих полімерів наведені у таблиці 3.5.

Таблиця 3.5

Характеристика полімерних систем, які одержані полімеризацією фторакрилатів у присутності поліімиду

Полімер	Вміст ПІ, мас. %	Вміст F, %	$\log \eta$, дл/г	$T_{скл}$ °C
ПМФА	–	18,40	0,70	150
ПМФА	4	18,41	3,44	75
ПМФА	10	18,61	1,65	72
ПЕФА	–	15,43	1,04	100
ПЕФА	4	15,40	3,53	60
ПЕФА	10	15,27	2,02	90
ПГФМА	–	49,25	–	100
ПГФМА	4	43,32	–	–
ПГФМА	10	48,29	–	90
ПГФМА + ПММА (1:1)	4	24,50	0,57	100

Звертає на себе увагу той факт, що поліфторакрилати, які синтезовані у присутності навіть невеликої (4 %) ПІ, мають більш високі в'язкісні характеристики, ніж сам ПІ ($\log \eta = 1,04$ дл/г) і гомофторакрилати, що одержані в аналогічних умовах. Оскільки початкові реакційні системи, які містять фторований мономер і розчинник (циклогексанон), характеризуються високою в'язкістю навіть при малому вмісті ПІ, можливо, що відзначене вище підвищення в'язкості обумовлене гел-ефектом, який проявляється за більш низьких конверсій, ніж в умовах звичайної гомополімеризації. Аналіз

термічних властивостей полімерів (табл. 3.5) свідчить про те, що на відміну від систем із звичайними поліфторакрилатами додавання ПІ приводить до зниження температури склування $T_{скл.}$. Кополімер, який одержаний кополімеризацією ПГФМА і ПММА (1:1 за масою) у присутності 4 мас. % ПІ за теплостійкістю аналогічний до ПГФМА. Можливо, що пониження $T_{скл.}$ обумовлене мікрофазним розшаруванням. Одержані полімери характеризуються більш високими фізико-механічними властивостями, ніж гомофторакрилати, такими як модуль пружності під час розтягування, видовження у процесі руйнування. Присутність ПІ практично не змінює водопоглинання, цей показник практично такий, як і в гомофторакрилатів. Так, під час витримки полімерів у воді 720 год за кімнатної температури з наступним кип'ятінням протягом 5 год, водопоглинання складає 0,5 %.

Кополімери з корисними властивостями синтезовані за механізмом псевдоживої радикальної полімеризації (ініціатор ДАК) на основі N-вінілпірролідону (ВПД), 1,1,1,3,3,3-гексафторізопропил- α -фторакрилатом (ГФФА), ВПД та 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилатом (ОФПА) у присутності бензилдитіобензоату (БТБ), який використовувався як агент оборотної передачі ланцюга (ОПЛ) [166]. Константи кополімеризації для обох пар мономерів мають дуже малі значення, а їх добуток $r_1 r_2 \ll 1$ або навіть наближається до нуля, зокрема під час кополімеризації мономерів у масі за відсутності розчинника. Такі активності мономерів вказують на утворення макромолекул, у яких спостерігається чергування мономерних ланок. Справді, експериментальне визначення складів кополімерів показало, що для широкого інтервалу складів початкової суміші мономерів будова макромолекул на основі ВПД-ГФФА, ВПД-ОФПА еквімолярна, що вказує на високий ступінь чергування ланок. Важливо відзначити характер зміни молекулярно-масових характеристик полімерів у процесі реакції. Криві ГПХ одержаних кополімерів із ростом конверсії послідовно зміщуються в сторону більш високих ММ, середньочислова ММ у широкому інтервалі ступенів перетворення лінійно збільшується, коефіцієнти полідисперсності знижуються, а після $\sim 40\%$ і далі – зберігаються практично незмінними ($M_w/M_n = 1,15-1,2$). Це є також характерними ознаками того, що реакція відбувається за псевдоживим механізмом. Наявність у кополімері чергування гідрофобних і гідрофільних ланок при вузькому ММР дозволяє одержати високомолекулярні ПАР, що мають цінні колоїдно-хімічні властивості, і такі матеріали можуть бути використані під час виготовлення ендопротезів судин, шовних матеріалів, ендопротезів зв'язок, латок для операцій на серці.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ширшин К. В., Сивохин А. П., Хохлова Т. А., Бохина М. Ю., Малышев А. П. Влияние мономерно-полимерной ассоциации производных (мет)акриловой кислоты на их радикальную сополимеризацию в водных растворах. *Тр. НГТУ*. 2004. Т. 45. С. 26–28.
2. Королев Г. В., Ильин А. А., Могилевич М. М., Евплонова Е. С. Кинетические проявления регулярных ассоциативных структур в радикальной полимеризации высших n-алкил(мет)акрилатов на малых глубинах превращения. *Изв. вузов: Химия и хим. техн.* 2002. Т. 45, вып. 2. С. 33–38.
3. Стовбун Е. В., Бадамшина Э. Р., Григорьева В. А. Роль молекулярной организации олигомеров в реакциях образования линейных полиуретанов. *Высокомол. соед.* 1998. Т. 40 А, № 8. С. 1286–1293.
4. 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.
5. Роль межмолекулярной ассоциации при радикальном иницировании в растворах / В. В. Рябинин, П. О. Яблонский, В. Д. Сухов и др. *Высокомол. соед.* 1997. Т. 39 Б, № 11. С. 1869–1872.
6. Королев Г. В., Березин М. П. Кинетические проявления ассоциативной структуры жидких олигомеров в процессах полимеризации и сополимеризации. Механизмы ассоциативных процессов и методика исследования их с помощью спин-зонда. Черноголовка, 1994. 56 с. (препр / ОИХФРАН).
7. Аномальное влияние малых добавок сомономеров на глубокие стадии полимеризации высших алкил(мет)акрилатов / Г. В. Королев, А. А. Ильин, М. М. Могилевич и др. *Высокомол. соед.* 2003. Т. 45 А, № 6. С. 883–890.
8. Дуфлот В. Р., Файзи Н. Х., Чикин Ю. А. Влияние структурной упорядоченности жидких олигомеров на кинетику радиационной полимеризации. *Высокомол. соед.* 1982. Т. 24 А, № 11. С. 2363–2366.
9. Влияние растворителей на ассоциацию метилметакрилата и олигомера диметакрилат-(бис-триэтиленгликоль) фталата и эффективность иницирования в этих средах / Б. Р. Смирнов, И. В. Голиков, Г. В. Королев и др. *Высокомол. соед.* 1977. Т. 19 А, № 4. С. 735–740.
10. Могилевич М. М., Суханов Г. А., Королев Г. В. Кинетические особенности процесса окислительной полимеризации олигоэфиракрилатов. *Высокомол. соед.* 1975. Т. 17 А, № 11. С. 2487–2492.

11. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М. : Изд-во АН СССР, 1958. С. 12.
12. Семенов Н. Н., Ениколопан Н. С., Гольданский В. И. К вопросу о полимеризации при низких температурах. *Rev. chim. Acad. RPR*. 1962. V. 7, № 1. P. 501–511.
13. Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. Я. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М. : Химия, 1983. С. 116–118.
14. Королев Г. В., Перепелицина Е. О. Кинетические аномалии в радикальной полимеризации высших алкилакрилатов и их количественная интерпретация в рамках модели ассоциатов-«заготовок». *Докл. Росс. АН*. 2000. Т. 371, № 4. С. 488–492.
15. Королев Г. В., Перепелицина Е. О. Кинетические аномалии в радикальной полимеризации высших алкил(мет)акрилатов и их количественная интерпретация в рамках модели ассоциатов-«заготовок». *Высокомол. соед.* 2001. Т. 43 А, № 5. С. 774–783.
16. Компьютерное моделирование строения и температурной стабильности полимер-мономерных ассоциатов некоторых высших н-алкил(мет)акрилатов / Г. В. Королев, А. А. Ильин, М. Е. Соловьев и др. *Высокомол. соед.* 2005. Т. 47 Б, № 1. С. 94–98.
17. Королев Г. В., Ильин А. А., Березин М. П. Трансформация ассоциативных структур в процессе радикальной полимеризации н-алкилметакрилатов (модельные системы). *Высокомол. соед.* 2002. Т. 44 А, № 11. С. 1955–1963.
18. Компьютерное моделирование строения и температурной стабильности ассоциатов высших алкил(мет)акрилатов / Г. В. Королев, А. А. Ильин, М. Е. Соловьев и др. *Высокомол. соед.* 2002. Т. 44 А, № 11. С. 1947–1954.
19. Бэкингом Э., Клаверье П., Рейн Р., Шустер П. Межмолекулярные взаимодействия: от двухатомных молекул до биополимеров / пер. с англ. Е. Л. Розенберга; под ред. А. М. Бродского. М. : Мир, 1981. 592 с.
20. Кочервинский В. В., Зеленев Ю. В. О взаимосвязи между структурой полимеризатов и кинетикой радикальной полимеризации. *Высокомол. соед.* 1975. Т. 17 А, № 11. С. 2475–2480.
21. Платэ Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М. : Химия, 1980. С. 51–70, 133.
22. Наволокина Р. А., Зильберман Е. Н., Кирина М. А. Влияние среды на сополимеризацию метакриловой кислоты и метилметакрилата до высоких конверсий. *Высокомол. соед.* 1987. Т. 29 А, № 6. С. 1123–1127.

23. Антипина А. Д., Барановский В. Ю., Паписов И. М., Кабанов В. А. Особенности равновесий при образовании комплексов поликислот и полиэтиленгликолей. *Высокомол. соед.* 1972. Т. 14 А, № 11. С. 941–948.
24. Яблонский О. П., Ильин А. А., Рябинин В. В., Могилевич М. М. Исследование ассоциативной структуры н-фторалкилметакрилатов и их растворов методами ПМР и ИК-спектроскопии. *Изв. вузов: Химия и хим. техн.* 1997. Т. 40, вып. 2. С. 43–46.
25. Исследование дипольных моментов и строения н-фторалкилметакрилатов / Г. П. Степанова, Л. Л. Бурштейн, Л. Д. Будовская и др. *Журн. физ. хим.* 1984. Т. 58, № 8. С. 1949–1954.
26. Ассоциация молекул н-фторалкил(мет)акрилатов и их углеводородных аналогов / Л. Д. Будовская, В. Н. Иванова, Л. Н. Оскар и др. *Журн. физ. хим.* 1989. Т. 63, № 5. С. 1231–1238.
27. Яблонский О. П., Ильин А. А., Могилевич М. М. Ассоциативные структуры (мет)акрилатов по данным спектроскопии ПМР. *Изв. вузов: Химия и хим. техн.* 2001. Т. 44, вып. 3. С. 89–92.
28. Будовская Л. Д., Боярчук Ю. М., Денисов В. М. Взаимодействие боковых групп и строение н-фторалкилметакрилатов. *Высокомол. соед.* 1992. Т. 34 А, № 7. С. 98–103.
29. Структура гребнеобразных полифтоалкилакрилатов и метакрилатов / Л. Д. Будовская, В. Н. Иванова, Л. Н. Оскар и др. *Высокомол. соед.* 1990. Т. 32 А, № 3. С. 561–565.
30. Моделирование ассоциативных структур фторалкилметакрилатов / А. А. Ильин, М. Е. Соловьев, М. М. Могилевич и др. *Высокомол. соед.* 2002. Т. 44 Б, № 4. С. 693–696.
31. Манько К. И. Физико-химические закономерности взаимодействия фторированных эфиров (мет)акриловой и фумаровой кислот с метилметакрилатом : дисс. канд. хим. наук : 02.00.04 / Донецкий национальный университет. Донецк, 2008. 153 с.
32. Castellano S., Waugh J. S. Strong coupling in nuclear resonance spectra. IV/ Exact analysis of three-spin spectra. *J. Chem. Phys.* 1961. Vol. 34, № 1. P. 295–309.
33. Bolton K., Lister D. G., Sheridan J. Rotational isomerism, barrier to internal rotation and electric dipole moment of acrylic acid by microwave spectroscopy. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II.* 1974. Vol. 70, № 1. P. 113–123.
34. Loncharich R. J., Schwartz T. R., Houk K. N. Theoretical studies of conformations of acrolein, acrylic acid, methyl acrylate and their Lewis acid complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 1987. Vol. 109, № 1. P. 14–23.

35. Конформационный анализ углеводов и их производных / А. Н. Верещагин, В. Е. Катаев, А. А. Бредихин и др. М. : Наука, 1990. 296 с.
36. Ван Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров: пер. с англ., под ред. А. Я. Малкина. М. : Химия, 1976. С. 44–67, 194–203.
37. Образцов В. И., Хрусталева А. А. Оценка степени ассоциации жидкостей по их вязкости. *Журн. физ. химии*. 1973. Т. 47, № 4. С. 812–815.
38. Джавадян Э. А., Иржак В. И., Розенберг Б. А. О роли физической сетки при формировании сетчатых полимеров. *Высокомол. соед.* 1999. Т. 41, № 4. С. 624–632.
39. Иржак В. И., Королев Г. В., Соловьев М. Е. Межмолекулярное взаимодействие в полимерах и модель физической сетки. *Успехи химии*. 1997. Т. 66, вып. 2. С. 179–200.
40. Будовская Л. Д., Абдарашитов Р. А., Иванова В. Н., Ростовский Е. Н. Изучение стереохимического строения поли-н-фторалкилакрилатов. *Высокомол. соед.* 1977. Т. 19 Б, № 8. С. 590–592.
41. О корреляции между структурой и морфологией олигомеров и сетчатых полимеров на их основе / Н. Г. Матвеева, М. Р. Киселев, Г. М. Плавник и др. *Высокомол. соед.* 1978. Т. 20 А, № 5. С. 1080–1086.
42. Бехли Л. С., Ляпунов А. Я., Маркевич А. М. Поверхностно-активные свойства фторсодержащих эфиров акриловой кислоты. *Журн. физ. хим.* 1982. Т. 56, № 5. С. 2898–2900.
43. Платэ Н. А., Шibaев В. П. Структура и физические свойства гребнеобразных полимеров. *Высокомол. соед.* 1971. Т. 13 А, № 2. С. 410–424.
44. Исследование молекулярного движения в гребнеобразных полифторалкилакрилатах и метакрилатах методами диэлектрической и ядерной магнитной релаксации / Т. И. Борисова, Л. Д. Будовская, В. Н. Иванова и др. *Высокомол. соед.* 1980. Т. 22 А, № 12. С. 2672–2681.
45. Будовская Л. Д., Ростовский Е. Н., Сидорович А. В., Кувшинский Е. В. Метакриловые полимеры синдиотактической структуры на основе эфиров фторсодержащих спиртов. *Высокомол. соед.* 1967. Т. 9 Б, № 6. С. 412.
46. Зейферт Т., Строганов Л. Б., Платэ Н. А., Шibaев В. П. О независимости стереохимического строения радикальных поли-н-алкилметакрилатов от длины бокового заместителя. *Высокомол. соед.* 1974. Т. 16 Б, № 9. С. 643–644.
47. Davis Thomas P. The mechanism of propagation in free-radical copolymerization. *J. Polym. Sci.* 2001. V. 39 А, № 5. P. 597–603.

48. Gallardo Alberto, Aguilar Maria Rosa, Abraham Gustavo A., San Roman Julio. Chain copolymerization reactions: an algorithm to predict the reaction evolution with conversion. *J. Chem. Educ.* 2004. V. 81, № 8. P. 1210–1215.
49. Gatica Nicolas, Gargallo Ligia, Radic Deodato. Monomer reactivity in functionalized vinyl copolymers: A theoretical approach. *J. Macromol. Sci. A.* 2004. V. 41, N 2. P. 181–188.
50. Pielichowski Jan, Debski Kazimierz. Zastosowanie symulacji komputerowej w badaniach nad reakcjami kopolimeryzacji wolnorodnikowej. *Czas. techn.. PKrak.* 1998. V. 95, N 3, P. 73–101.
51. Jenkins Aubrey D. The revised patterns of reactivity scheme. Pt 6. A general formulation of the scheme and the «Alternating tendency». *J. Macromol. Sci.* 2000. V. 37 A, № 12. P. 1547–1569.
52. Сутягин В. М., Ляпиков А. А. Эмпирический подход к оценке параметров реакционной способности винильных мономеров в радикальной гомо-, сополимеризации. *Изв. вузов: Химия и хим. технология.* 2002. Т. 45, вып. 3. С. 113–123.
53. Алфрей Т., Борер Дж., Марк Г. Сополимеризация / Пер. с англ. Г. С. Колесникова; под ред. В. В. Коршака. М. : Иностранная литература, 1953. С. 9–19.
54. Хэм Д. Сополимеризация / Пер. с англ. А. А. Арест-Якубовича; под ред. В. А. Кабанова. М. : Химия, 1971. С. 12–14.
55. Чернобай А. В. Структура, параметры сополимеризации и активность винильных мономеров в радикальной полимеризации. *Высокомолекуляр. соедин.* 1977. Т. 19 Б, № 5. С. 329–332.
56. Оудиан Дж. Основы химии полимеров / Пер. с англ. Я. С. Выгодского; под ред. В. В. Коршака. М. : Мир, 1974. С. 336.
57. Bhawal S., Sanghvi P. G., Devi S. Recalculation of monomer reactivity considering the effect of monomer partitioning in microemulsion. *Eur. Polym. J.* 2003. V. 39, № 2. P. 389–396.
58. Шаталов Г. В., Преображенский С. А., Кузнецов В. А., Гридчин С. А. Реакционная способность эфиров 1-винилиндазол-3-карбоновой кислоты в радикальной гомо- и сополимеризации. *Изв. вузов. Химия и хим. технол.* 2001. Т. 44, № 4. С. 136–138.
59. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М. : Наука, 1966. С. 206–207, 116–119.
60. Джекинс А., Ледвис А. Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров / Пер. с англ. Я. С. Выгодского; под ред. В. В. Коршака. М. : Мир, 1977. С. 44–66.

61. Бемфорд К., Барб У., Джекинс А., Онъон П. Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений. Изд-во иностр. лит., 1961.
62. Бурштейн Л. Л., Шибает В. П. Внутримолекулярное структурирование в растворах гребнеобразных полимеров. *Высокомол. соед.* 1982. Т. 24 А, № 1. С. 3–18.
63. Лачинов М. Б. О роли диффузионного контроля в кинетике радикальной гомополимеризации : автореф. дисс. док. хим. наук : 02.00.06 / МГУ им. М. В. Ломоносова. М., 2000. 47 с.
64. Полифторметакрилаты – основа высокочувствительных позитивных резистов / Е. П. Ефремова, Н. А. Варгасова, И. И. Каширичева и др. *Пласт. массы.* 1991. № 8. С. 7–9.
65. Roussel J., Boutevin B. Control of free-radical polymerization of 2,2,2-trifluoroethylmethacrylate (TEMA) by a substituted fluorinated tetraphenylethane-type INITER. *J. Fluor. Chem.* 2001. V. 108, № 1. P. 37–45.
66. Скопинцева М. В., Трохачев Н. А., Абрамян Р. К., Кашкин А. В. Радикальная полимеризация фторалкилметакрилатов. *Тез. докл. Всес. конф. «Радикальная полимеризация»*. Горький. 1989. С. 30.
67. Зобнина И. А., Кашкин А. В., Микишева Л. И. Исследование полимеризации 1,1-дигидроперфторгептилметакрилата. *Тез. докл. 6-й Всес. конф. по химии фторорганических соединений*. Новосибирск. 1990. С. 272.
68. Ильин А. А., Смирнов Б. Р. Вторичное каталитическое ингибирование при полимеризации тетрафторпропилметакрилата в присутствии 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида. *Высокомол. соед.* 1992. Т. 34 А, № 11. С. 53–60.
69. Лачинов М. Б., Гулиашвили Т. Т., Чхеидзе Н. Р., Лекишвили Н. Г. Кинетические закономерности радикальной полимеризации мономеров фторалкилметакрилового ряда в массе. *Высокомол. соед.* 1998. Т. 40 А, № 2. С. 215–220.
70. Платэ Н. А., Пономаренко А. Г. Кинетические особенности радикальной сополимеризации н-алкилметакрилатов. *Высокомол. соед.* 1974. Т. 16 А, № 12. С. 2635–2645.
71. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974. С. 159–160.
72. Манько К. І., Мельниченко В. І. Бовкуненко О. П. Кінетика кополімеризації поліфторованих мономерів з метилметакрилатом. *Матеріали міжнародного симпозіуму «Сучасні проблеми фізичної хімії»*. Донецьк, 2002. С. 166.

73. Мельниченко В. И., Манько К. И., Бовкуненко О. П. Кинетика сополимеризации метилметакрилата с фторсодержащим мономером. *Вісник Донецького університету*. 2003. Вип. 1, сер. А. С. 264–266.
74. Мельниченко В. И., Манько К. И., Бовкуненко О. П. Кінетика кополімеризації фторалкілметакрилатів з метилметакрилатом на початкових стадіях. *Укр. хім. журнал*. 2006. Т. 72, № 4. С. 118–122.
75. Скопинцева М. В., Трохачев Н. А., Абрамян Р. К., Кашкин А. В. Ради-
кальная полимеризация фторалкилметакрилатов. *Тез. докл. Всес. конф. «Радикальная полимеризация»*. Горький. 1989. С. 30.
76. Череп Е. И. Особенности радикальной полимеризации н-алкилметакрилатов на глубоких стадиях : автореф. дис. канд. хим. наук : 02.00.06 / МГУ им. М. В. Ломоносова. М., 1984. 21 с.
77. Пат. 4882403, США, МКИ С 08 F 18/20. Non-hydrous soft contact lens and process for producing the same / Itoh Tetsuo, Saton Naburo, Takahashi Kazuhiko; Ricky Contact Lens Inc. № 199957; Заявлено 29.05.87; Опубл. 21.10.88; НКИ 526/245. 14 с.
78. Пат. 4547558, США, МКИ С 08 F 214/18. Fluoroacrylic copolymer / Iwatsuki Shouji; Daikin Koguo Co Ltd.; Заявлено 27.02.84, № 583673; Опубл. 15.10.85; НКИ 525/245. 8 с.
79. Hu Hongqi, He Tao, Feng Jiachun, Chen Mingcai, Cheng Rongshi. Synthesis of fluorocarbon-modified poly(acrylic acid) in supercritical carbon dioxide. *Polymer*. 2002. V. 43, № 23. P. 6357–6361.
80. Пат. 6703463 США, МПК ⁷ С 08 F 114/18. Optical adhesive coating having low refractive index / Avery Dennison Corp., Holguin Daniel, Chang Eng Pi. – № 10/102157; Заявлено 19.03.2002; Опубл. 09.03.2004; НПК 526/245. 10 с.
81. Tian Qin, Zhao Xian, Tang Xiaozhen, Zhang Yunxiang. Hydrophobicity of fluoro-containing physical crosslinkage domains in hydrophobically modified poly(acrylic acid) gels. *J. Polym. Sci. B*. 2002. V. 40, № 12. P. 1236–1244.
82. Корягина Е. Л. Кинетические параметры сополимеризации 1,1,3-тригидроперфторпропилметакрилата с метакриловой кислотой в присутствии солей висмута. *Изв. вузов: Химия и хим. техн.* 2002. Т. 45, вып. 1. С. 28–30.
83. Манько К. И., Мельниченко В. И., Бовкуненко О. П. Кінетичні закономірності ініційованої кополімеризації поліфторованих мономерів з метилметакрилатом. *Матеріали міжнародної конференції «Сучасні проблеми фізичної хімії»*. Донецьк, 2004. С. 151.

84. Манько К. И., Мельниченко В. И., Бовкуненко О. П., Шендрик А. Н., Федосеева А. А., Гончаров Е. Н. Радиальная сополимеризация фторалкилметакрилатов с метилметакрилатом. *Журн. прикл. химии*. 2005. Т. 78, вып. 5. С. 818–821.
85. Мельниченко В. І., Манько К. І. Полімеризація поліфторованих мономерів у присутності пероксидних ініціаторів. *Укр. хім. журн.* 1997. Т. 63, № 11. С. 62–65.
86. Мельниченко В. І., Бовкуненко О. П., Манько К. І. Радиальна кополімеризація фторметакрилатів з метилметакрилатом. *Збірник наук. праць конф. «Львівські хімічні читання–2005»*. Львів, 2005. С. Ф110.
87. Манько К. І., Мельниченко В. І., Бовкуненко О. П. Кінетика кополімеризації метилметакрилату з фторованими мономерами на глибоких стадіях. *Збірник наук. праць конф. «Львівські хімічні читання–2007»*. Львів, 2007. С. Ф32.
88. Спектрально-люминисцентные характеристики и фотостойкость роданиновых красителей в полифторакрилатах / Е. Л. Корягина, В. Н. Серова, А. Я. Гореленко и др. *Журн. прикл. спектроскопии*. 1990. Т. 53, № 6. С. 1003–1006.
89. Тарутина Л. И., Позднякова Ф. О. Спектральный анализ полимеров. Л. : Химия, 1986. С. 90–96.
90. Дехант И. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М. : Химия, 1976. С. 56–57.
91. Справочник по физической химии полимеров / Под ред. Ю. С. Липатова. К. : Наукова думка, 1985. Т. 3. 592 с.
92. Манько К. И., Мельниченко В. И., Бовкуненко О. П., Шендрик А. Н., Гончаров Е. Н. Состав, реологические и термомеханические свойства сополимеров на основе фтор(мет)акрилатов. *Вісник Донецького університету. Сер. А: Природничі науки*. 2006. Вип. 2. С. 222–226.
93. Tudös F., Kellen T., Földes T. Evaluation of high conversion copolymerization data BYA linear graphical method reaction. *Kinetics and catalysis Letters*. 1975. V. 2, № 4. P. 439–447.
94. Байбигов Ф. А., Тимохина Г. Ю., Костарева Е. В. Исследование эмульсионной сополимеризации полифторалкилметакрилатов со стиролом. *Тез. докл. 6-й Всес. конф. по химии фторорганических соединений*. Новосибирск, 1990. С. 272.
95. Пат. 4609715 США, МКИ С 08 F 212/08. Способ получения сополимеров фторметакрилата со стиролом или его производными / Koishi

- Toshio, Ishihara Akira, Fuchigami Takamasa. № 735266; Заявлено 17.05.85; Оpubл. 2.09.86. Приор. 25.05.84, № 59-103657 (Япония). НКИ 526/245.
96. Выгодский Я. С., Сахарова А. А., Матиева А. М. Полимеры на основе фтор(мет)акрилатов и фторированного полиимида. *Высокомол. соедин.* 2000. Т. 42 Б, № 3. С. 538–541.
97. Рахимов А. И., Вострикова О. В., Калашников К. В. Получение материалов для контактных линз на основе фторсодержащих мономеров. *Сб. науч. трудов «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»*. Волгоград, 2000. С. 200–203.
98. Пат. 5556929 США, МПК⁶ C 08 F 26/00. Ocular lens material / Yokoyama Yasuhiro, Watanabe Yuriko, Okumura Akinori, Ichinohe Shoji, Yamazaki Toshio; Menicon Co., Ltd., Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. № 582023; Заявлено 02.01.96; Оpubл. 17.09.96; НПК 526/248. 22 с.
99. Пат. 6057409 США, МПК⁷ C 08 F 2/00. Supercritical polymerization processes / Cunningham Michael F., Mahabadi Hadi K; Xerox Corp. № 08/415384; Заявлено 03.04.95; Оpubл. 02.05.2000. 16 с.
100. Заявка 10027745 Германия, МПК⁷ C 08 F 14/18. Verfahren zur Herstellung von fluorierten Polymeren / Groenendaal Lambertus, Wang Jen-Lung, Reuter Knud, Pielartzik Harald, Ritter Helmut, Storsberg Joachim; Bayer AG. № 10027745.4; Заявлено 05.06.2000; Оpubл. 06.12.2001.
101. Пат. 6649719 США, МПК⁷ C 08 F 14/18. Degradable, amorphous, fluorochemical acrylate polymers / Moore George G. I., Yandrasits Michael A., Schulz Jay F., Flynn Richard M.; 3M Innovative Properties Co. № 09/931215; Заявлено 16.08.2001; Оpubл. 18.11.2003; НПК 526/245. 7 с.
102. Заявка 1378526 ЕПВ, МПК⁷ C 08 F 8/18. Partially fluorinated acrylic copolymers and their use as coatings, in particular antifouling coatings / Casazza Elena, Piacenti Franco, Russo Saverio; Univ. Degli Studi di Genova. Consorzio Interuniversitario Nazionale Per La Scienza E La Tecnologia Dei Materiali (INSTM). № 03015084.1; Заявлено 03.07.2003; Оpubл. 07.01.2004.
103. Заявка 1125982 ЕПВ, МПК⁷ C 08 L 27/12. Thermoplastic fluorinated polymers / Abusleme Julio A., Manzoni Claudia; Ausimont S.p.A. № 01101784.5; Заявлено 26.01.2001; Оpubл. 22.08.2001.
104. Заявка 2816622 Франция, МПК⁷ C 08 F 220/24, C 09 D 5/16. Copolymères fluores pour le traitement hydrophobe et oleophobe des matériaux de construction / Juhue Didier, Pabon Martial, Kowalik Andre, Corpart Jean Marc; Atofina-FR. № 0014723; Заявлено 15.11.2000; Оpubл. 17.05.2002.

105. Пат. 5492987 США, МКИ⁶ C 08 F 12/20, C 08 F 2/46. Process and composition for cladding optical fibers / Minns Richard A.; Polaroid Corp. № 460230; Заявлено 02.06.95; Опубл. 20.02.96; НКИ 526/245. 16 с.
106. Thomas Richard R., Anton Douglas R., Graham William F., Darmon Michael J., Sauer Bryan B., Stika Katherine M., Swartzfager Dennis G. Preparation and surface properties of acrylic polymers containing fluorinated monomers. *Macromolecules*. 1997. V. 30, № 10. P. 2883–2890.
107. Пат. 6153675 США, МПК⁷ C 08 L 27/12. Fluorinated water- and oil-repellent agents with improved freeze-thaw stability / Yamamoto Kazuhiro, Ishida Yuzuru; Nippon Mektron, Ltd. № 09/133863; Заявлено 13.08.1998; Опубл. 28.11.2000; НПК 524/58. 18 с.
108. Inoue Yuuki, Watanabe Junji, Takai Madoka, Yusa Shin-ichi, Ishihara Kazuhiko. Synthesis of sequence-controlled copolymers from extremely polar and apolar monomers by living radical polymerization and their phase-separated structures. *J. Polym. Sci. A*. 2005. V. 43, № 23. P. 6073–6083.
109. Lee Wen-Fu, Yeh Yu-Chen. Studies on preparation and properties of NIPAAm/hydrophobic monomer copolymeric hydrogels. *Eur. Polym. J.* 2005. V. 41, № 10. P. 2488–2495.
110. Пат. 4861840 США, МКИ⁴ C 08 F 30/08. Новый силоксанилакрилатный мономер и газопроницаемые контактные линзы на его основе / Lim Drahoslav, Kulkarni Chidambar; Barnes-Hind Inc. № 937250; Заявлено 03.12.86; Опубл. 29.08.89; НКИ 525/326. 5 с.
111. Корягина Е. Л., Архиреев В. П. Влияние родаминовых красителей на кинетические параметры сополимеризации 1,1,3-тригидроперфторпропил-метакрилата. *Изв. вузов. Химия и хим. технол.* 2004. Т. 47, вып. 8. С. 166–167.
112. Корягина Е. Л., Серова В. Н., Архиреев В. П., Хазрятова Л. Х. Исследование кинетических параметров блочной радикальной (со)полимеризации 1,1,3-тригидроперфторпропилметакрилата. *Изв. вузов. Химия и хим. технол.* 1998. Т. 41, № 3. С. 56–58.
113. Ермакова Т. Г., Кузнецова Н. П., Анненков В. В. Радикальная сополимеризация 1-винил-1,2,4-триазола, с 1,1,ω-тригидротетра-фторпропилметакрилатом. *Журн. прикл. хим.* 1999. Т. 72, вып. 6. С. 1004–1007.
114. Granville Anthony M., Boyes Stephen G., Akgun Bulent, Foster Mark D., Brittain William J. Synthesis and characterization of stimuli-responsive semifluorinated polymer brushes prepared by atom transfer radical polymerization. *Macromolecules*. 2004. V. 37, № 8. P. 2790–2796.

115. Баерас Г. И., Гедрайтис Р. Г., Кашкин А. В., Солучка С. Ф. Дилатометрическое исследование сополимеризации 1,1,5-тригидро-перфторамил-акрилата и метакрилонитрила в растворе. *Высокомол. соед.* 1983. Т. 25 А, № 12. С. 2626–2628.
116. Кузнецова Н. П., Каницкая Л. В., Федоров С. В., Ермакова Т. Г. Радикальная сополимеризация 1-винил-1,2,4-триазола с фторсодержащими алкилметакрилатами. *Высокомол. соед.* 2001. Т. 43 Б, № 9. С. 1565–1569.
117. Шарахмедов Ш. Ш., Зарипова Р. Ш., Юльчибаев А. А. Соплимеризация 2-гидроксиэтилметакрилата с фторалкилметакрилатами. *Журн. прикл. хим.* 1999. Т. 72, вып. 7. С. 1221–1223.
118. Castelvetro Valter, Mirabello Lorenzo Montagnini di, Aglietto Mauro, Passaglia Elisa. Homo- and copolymers of hexafluoroisopropyl methacrylate and α -fluoroacrylate with alkyl vinyl ethers: microstructure and thermal properties. *J. Polym. Sci. A.* 2001. V. 39, № 1. P. 32–45.
119. Thomas Richard R., Anton Douglas R., Graham William F., Darmon Michael J., Sauer Bryan B., Stika Katherine M., Swartzfager Dennis G. Preparation and surface properties of acrylic polymers containing fluorinated monomers. *Macromolecules.* 1997. V. 30, № 10. P. 2883–2890.
120. О реакционной способности некоторых фтор(мет)акрилатов / Н. Г. Лекишвили, В. В. Зайцева, С. Б. Ткачук и др. *Сообщ. АН Грузинской ССР.* 1990. Т. 139, № 3. С. 513–516.
121. Ito Hiroshi, Miller Dolores C. Radical copolymerization of 2-trifluoromethylacrylic monomers. I. Kinetics of their copolymerization with norbornenes and vinyl ethers as studied by in situ ^1H NMR analysis. *J. Polym. Sci.* 2004. V. 42 A, № 6. P. 1468–1477.
122. Ito Hiroshi, Okazaki Masaki, Miller Dolores C. Radical copolymerization of 2-trifluoromethylacrylic monomers. III. Kinetics and monomer reactivities in the copolymerization of t-butyl 2-trifluoromethylacrylate and methacrylate with styrene bearing hexafluoroisopropanol. *J. Polym. Sci.* 2004. V. 42 A, № 6. P. 1506–1527.
123. Гейдрайтис Р. Г. Синтез сополимеров 1,1,9-тригидроперфторнонил-акрилата и метакрилонитрила в массе. *Полимерные материалы и их исследование.* 1988. № 18. С. 57–59.
124. Шагун А. А., Торешнинова Д. С., Кузнецова Н. П., Ермакова Т. Г. Квантово-химическое исследование реакций радикальной сополимеризации с участием 1-винил-1,2,4-триазола и фторалкилметакрилатов. *Высокомол. соед.* 2002. Т. 44, № 2. С. 211–220.

125. Oishi T., Morikawa H., Fujimoto M. Polymerization and copolymerization of fumarates containing perfluoroalkyl groups. *Polym. J.* 1993. V. 25, № 1. P. 41–48.
126. Пат. 5250583 США, МКИ⁵ C 08 F 12/20. Optical lens material / Kawaguchi Toru, Ando Ichiro, Toyoshima Nobuyuki; Menicon Co., Ltd Shin – Etsu Chemical Co., Ltd. № 895836; Заявлено 09.06.92; Опубл. 05.10.93; Приор. 23.07.91, № 3-182267 (Япония); НКИ 523/107. 15 с.
127. Пат. 4868260 США, МКИ⁵ C 08 F 12/20, C 08 F 212/20. Hard contact lens material consisting of alkyl fumarat and silicon-alkyl fumarate copolymers / Kawaguchi Toru, Tomei Sangyo, Kabushiki Kaisha; Заявлено 24.10.86; Опубл. 19.09.89; Приор. 25.10.85, № 60-240038 (Япония); НКИ 526/242. 22 с.
128. Манько К. И., Мельниченко В. И., Бовкуненко О. П., Шендрик А. Н., Гончаров Е. Н. Состав, реологические и термомеханические свойства сополимеров на основе фтор(мет)акрилатов. *Вісник Донецького університету. Сер. А: Природничі науки.* 2006. Вип. 2. С. 222–226.
129. Синтез полифторакрилатов и исследование их термической и гидролитической стабильности / В. А. Губанов, Е. Б. Бретцке, И. А. Зевакин и др. *Высокомол. соед.* 1979. Т. 21 А, № 1. С. 202–208.
130. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М. : Мир, 1967. 398 с.
131. Современные проблемы контактной коррекции зрения. *Обзорная информация: Медицина и здравоохранение.* М. : Союзмединформ, 1990. С. 43–69.
132. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. К. : Наукова Думка, 1971. С. 103, 274.
133. Заявка 2002101133/04 Россия, МПК⁷ C 08 F 2/66. Оптические устройства, изготовленные из радиационно отверждаемых фторированных композиций / Ксу Баопей, Эллада Ловой, Норвуд Роберт, Бломквист Роберт; Корнинг Инкорпорейтед. № 2002101133/04; Заявлено 21.06.2000; Опубл. 10.10.2003.
134. Ameduri B., Boutevin B., Guida-Pietrasanta F., Rousseau A. Fluorinated oligomers, telomers and (co)polymers: synthesis and applications. *J. Fluor. Chem.* 2001. № 2. P. 397–409.
135. Пахомов П. М., Яковлева О. Е., Перепелица Н. М., Хижняк С. Д. ИК-спектроскопическое изучение полифторалкил(мет)акрилатов используемых в волоконной оптике. *Высокомол. соед.* 1995. Т. 37 А, № 2. С. 223–229.

136. Спектрально-люминисцентные характеристики и фотостойкость родаминовых красителей в полифторакрилатах / Е. Л. Корягина, В. Н. Серова, А. Я. Гореленко и др. *Журн. прикл. спектроскопии*. 1990. Т. 53, № 6. С. 1003–1006.
137. Пат. 6191224 США, МПК⁷ С 08 F 8/00. Dispersion-controlled polymers for broadband fiber optic devices / Chan Kwok Pong, Gascoyne David G., Wagoner Gregory A.; Molecular OptoElectronics. № 09/139457; Заявлено 25.08.1998; Оpubл. 20.02.2001; НПК 525/195. 5 с.
138. Пономаренко В. А., Круковский С. П., Алыбина А. Ю. Фторсодержащие гетероцепные полимеры. М. : Наука, 1973. 304 с.
139. Игумнов С. М., Соколов В. И., Меньшиков В. К., Мельник О. А., Бойко В. Э., Дяченко В. И., Никитин Л. Н., Хайдуков Е. В., Юрков Г. Ю., академик Бузник В. М. Фторсодержащие мономеры и полимеры со специальными свойствами для интегральной оптики и фотоники. *Доклады Академии Наук*. 2012. Т. 446, № 3. С. 288–293.
140. Троицкий Б. Б., Троицкая Л. С. Полимеры в волоконной оптике. *Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров*. Горький. – 1986. С. 3–15.
141. Богуславская Л. С., Самарина Л. В., Лебедева В. И. Свойства полифторалкил- α -фторакрилатов. *Пласт. массы*. 1988. № 12. С. 15–17.
142. Заявка 2002101133/04 Россия, МПК⁷ С 08 F 2/66. Оптические устройства, изготовленные из радиационно отверждаемых фторированных композиций / Ксу Баопей, Эллада Ловой, Норвуд Роберт, Бломквист Роберт; Корнинг Инкорпорейтед. № 2002101133/04; Заявлено 21.06.2000; Оpubл. 10.10.2003.
143. Особо чистый полиметилметакрилат и полимерные оптические волокна на его основе / И. Н. Разинская, И. М. Монич, Т. И. Радбиль и др. *Пласт. массы*. 1990. № 1. С. 22–25.
144. Современные проблемы контактной коррекции зрения. *Обзорная информация : Медицина и здравоохранение*. М. : Союзмединформ, 1990. С. 43–69.
145. Никитин Л. Н., Галлямов М. О., Саид-Галиев Э. Е., Хохлов А. Р., Бузник В. М. Сверхкритический диоксид углерода как активная среда для химических процессов с участием фторполимеров. *Рос. хим. ж.* (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). 2008. Т. LII, № 3. С. 56–65.
146. Пономаренко В. А., Круковский С. П., Алыбина А. Ю. Фторсодержащие гетероцепные полимеры. М. : Наука, 1973. 304 с.

147. Богуславская Л. С., Пантелеева И. Ю., Морозова Т. В. α -фторакрилаты. Синтез, свойства и применение. *Успехи химии*. 1990. Т. 59, № 9. С. 1555–1575.
148. Пат. 5319007 США, МКИ⁵ C 08 L 67/06. Optical plastics and methods for making the same / Bright Elvin M. № 818485; Заявлено 7.01.92; Опубл. 7.06.94; НКИ 523/516.
149. Троицкий Б. Б., Троицкая Л. С. Применение полимеров в волоконной оптике. *Пласт. массы*. 1987. № 4. С. 21–57.
150. Исикава Н., Сакураи Ц., Ивасаки М. Новое в технологии соединений фтора. М. : Мир, 1984. С. 289–236.
151. Исикава Н. Соединения фтора. Синтез и применение. М. : Мир, 1990. С. 10.
152. Уолл Л. Фторполимеры. М. : Мир, 1975. С. 340–363, 409–412.
153. Кабанов В. А. Энциклопедия полимеров. М. : Советская энциклопедия, 1977. Т. 3. С. 643–647.
154. Солдатов М. А. Фторкремнийорганические сополимеры и процессы формирования поверхностных структур на их основе : дисс. канд. хим. наук : 02.00.06 / ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН. Москва, 2015. 47 с.
155. Buotevin B. Syntese de polysiloxanesfluorespartie oligomeres de polydimethylsiloxanes a extermitesfluorees par condensation de chlorosilanesfluores avec des α , ω disilanos / B. Buotevin, Y. Pietrasanta, B. Youssef. *Journal of Fluorine Chemistry*. 1988. № 39. P. 61–73.
156. Akiyama E., Takamura Y., Nagase Y. Studies on silicone-grafted copolyimides, 4 a) Synthesis and properties of branching copolyimides with fluoroalkyl and poly(dimethylsiloxane) side chains. *Makromol. Chem.* 1992. № 193. P. 2037–2047.
157. Akiyama E., Takamura Y., Nagase Y. Studies on silicone-grafted copolyimides, 3 a) Synthesis of soluble polyimide/polydimethylsiloxane graft copolymer and application to separation membrane. *Makromol. Chem.* 1992. № 193. P. 1509–1519.
158. Shamaev A. E., Ignatenko A. V., Krukovsky S. P. Synthesis and some properties of silanes and siloxanes with 5,5,6,6,7,7,7-heptafluoro-4,4-bis(trifluoromethyl)heptyl substituents. *Russ. Chem. Bull.* 2004. 53(10). P. 2229–2232.
159. Meng F., Wang Z., Chai G., Wang H., Chen Y., Zhang B. Synthesis and Characterization of Fluorine-Containing Liquid Crystalline Polysiloxanes

- Bearing Cholesteryl Cinnamate Mesogens and Trifluoromethyl-Substituted Mesogens. *Journal of Applied Polymer Science*. 2010. № 116. P. 2384–2395.
160. Boutevin B., Guida-Pietrasanta F., Ratsimihety A. Synthesis of Photocrosslinkable Fluorinated Polidimethylsiloxanes. Direct Introduction of Acrylic Pendant Groups via. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. 2000. № 38. P. 3722–3728.
161. Omotowa B. A., Shreeve J. M. Preparation, Characterization, and Thermal and Surfactant Studies of Polyfluorinated Amphiphilic Carbosilane Dendrimers. *Macromolecules*. 2003. № 36. P. 8336–8345.
162. Sheremetyeva N. A., Buzin M. I., Muzafarov A. M. Fluorine-Containing Organosilicon Polymers of Different Architectures. Synthesis and Properties Study. *ACS Symposium Series. Advances in Silicones and Silicone-Modified Materials*. 2010. P. 111–134.
163. Yan Z., Liua W., Gao N., Wang H., K. Su. Synthesis and properties of a novel UV-Cured fluorinated siloxane graft copolymer for improved surface, dielectric and tribological properties of epoxy acrylate coating. *Applied Surface Science*. [154] 2013. № 284. P. 683–691.
164. Бейдер Э. Я., Донской А. А., Жизина Г. Ф., Кондрашов Э. К., Сытый Ю. В., Сурнин Е. Г. Опыт применения фторполимерных материалов в авиационной технике. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева)*. 2008. Т. LII, № 3. С. 30–44.
165. Выгодский Я. С., Сахарова А. А., Матиева А. М. Полимеры на основе фтор(мет)акрилатов и фторированного полиимида. *Высокомолекуляр. соедин.* 2000. Т. 42 Б, № 3. С. 538–541.
166. Зайцев С. Д. Статистическая и блок-сополимеризация виниловых мономеров в широком диапазоне условий : автореф. дисс. докт. хим. наук : 02.00.06 / Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского. Нижний Новгород, 2009. С. 25–30.

ДЛЯ НОТАТОК

Наукове видання

Мельниченко Василь Іванович
Манько Ксенія Іванівна
Шендрик Олександр Миколайович

ПОЛІМЕРИ НА ОСНОВІ ФТОРАКРИЛАТІВ

Редактор
Технічний редактор

Л. О. Серікова
Т. О. Важеніна

Підписано до друку 07.03.2018
Формат 60 x 84/16. Папір офсетний.
Друк – цифровий. Умовн. друк. арк. 6,62
Тираж 300 прим. Зам. 3

Донецький національний університет імені Василя Стуса
21021, м. Вінниця, 600-річчя, 21
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру
серія ДК № 5945 від 15.01.2018