

рів до кристалізації і процес формування спільної структури композитів набуває адитивного характеру. Це уможливує створення полімерних матеріалів з прогнозованою структурою та комплексом властивостей.

РЕЗЮМЕ. Установлено, що існування водородних зв'язів між несовместимими полярними полімерами перешкоджає кристалізації полісахаридів в поліуретановій матриці. Домінуюча кристаллічна структура поліуретану під дією розчинника набуває топологічний характер. Рентгенографічними дослідженнями встановлено орієнтаційне впливання зовнішнього магнітного поля: індивідуальна здатність полімерів до кристалізації зникає і процес формування загальної структури композитів набуває адитивний характер.

SUMMARY. It was established, that existence of hydrogen connection between polar incompatible polymers impedes to crystallization of polysaccharide in polyurethane matrix. Dominating crystalline structure of the polyurethane takes on topologic character under action of solvent. The orientation influence of external magnetic field is found by X-ray scattering. Under action of magnetic field individual ability of the polymers to crystallization disappears and process of formation of total composite structure takes on additive character.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

Надійшла 05.02.2004

УДК 542,952,6:547,391:1-31

В.І. Мельниченко, К.І. Манько, О.П. Бовкуненко

КІНЕТИКА КОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ФТОРАЛКІЛМЕТАКРИЛАТІВ З МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ НА ПОЧАТКОВИХ СТАДІЯХ

Досліджено кінетику радикальної кополімеризації 1,1,3-тригідроперфторпропілметакрилату, 1,1,5-тригідроперфторамілметакрилату з метилметакрилатом на початкових стадіях. Встановлено залежність швидкості ініціювання, кополімеризації від початкового складу мономерної суміші. Визначено значення співвідношення констант швидкості реакцій росту і обриву ланцюга для даних систем в температурному інтервалі 328—348 К.

Поліфторалкіл(мет)акрилати та їх кополімери використовуються в оптиці, оптоелектроніці, а також як матеріали медичного призначення [1], тому що мають низькі показники заломлення світла, високу термічну та хімічну стійкість. Однак деякі з гомополімерів характеризуються низькою механічною стійкістю, плинністю на холоді,

1. *Віленський В.А., Гончаренко Л.А., Глієва Г.Е.* // Пластмассы. -2001. -№ 8. -С. 30—35.
2. *Віленський В.О., Керча Ю.Ю., Гончаренко Л.А., Глієва Г.С.* // Доп. НАН України. -2001. -№ 8. -С. 123—126.
3. *Віленський В.О., Керча Ю.Ю., Глієва Г.С.* // Там же. -2000. -№ 11. -С. 189—192.
4. *Овсянкіна В.О., Віленський В.О., Керча Ю.Ю.* // Там же. -2003. -№ 6. -С. 147—151.
5. *Віленський В.О., Овсянкіна В.О.* // Вісн. Київ. ун-ту. -2003. -№ 2. -С. 335—346.
6. *Овсянкіна В.О., Віленський В.О., Купорєв Б.О.* // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. -2003. -№ 9.
7. *Годовський Ю.К.* Теплофізические методы исследования полимеров. -М.: Химия, 1976.
8. *Vonk C.C., Kortleve G.* // Kolloid Z.Z. Polymere. -1967. -220, № 1. -S. 19—24.
9. *Mathews J.L., Peiser H.S., Richards R.B.* // Acta crystallogr. -1949. -2, № 1. -P. 85—90.
10. *Schmidt P.W., Hight R.J.* // J. Appl. Cryst. -1960. -13, № 1. -P. 480—483.
11. *Yong Yang.* Cellulose butyrate. In Polymer Data Handbook / Ed. by James E. Mark. -New York: Oxford University Press, 1999. -P. 57.
12. *Гиньє А.* Рентгенография кристаллов. Теория и практика. -М.: Гизфизматлит, 1961.
13. *Віленський В.О.* // Доп. НАН України. -1996. -№ 12. -С. 142—147.
14. *Віленський В.О.* // Укр. хім. журн. -1997. -63, № 9. -С. 52—60.

значною гідрофобністю, тому їхні властивості покращують шляхом кополімеризації з вініловими мономерами. Так, в роботі [2] описана кінетика гомополімеризації ряду фторалкілметакрилатів до глибоких стадій конверсії мономера. Декілька робіт присвячені вивченню кінетики кополімеризації 1,1,3-тригідроперфторпропілметакрилату

© В.І. Мельниченко, К.І. Манько, О.П. Бовкуненко, 2006

ту з метакриловою кислотою [3], 1,1,5-тригідроперфторамілметакрилату з метакрилонітрилом [4], вінілтриазолу з рядом гомологів 1,1-дигідроперфторетилметакрилату [5] з метою синтезу матеріалів оптичного призначення. Запатентовано ряд рецептур на основі фторалкілметакрилатів, акрилової та метакрилової кислот і їх ефірів [6], однак відомості про кінетику кополімеризації таких систем обмежені. Тому на даний час актуальним є дослідження кополімеризації фторалкілметакрилатів з метилметакрилатом (ММА), шляхом якої можна синтезувати полімери з підвищеною (в порівнянні з поліфторалкілметакрилатами) механічною стійкістю, низькими показниками заломлення світла, достатньо високою киснепроникністю, тобто з властивостями, які повинні мати матеріали, що використовуються для виготовлення жорстких контактних лінз. У даній роботі приведені результати дослідження механізму радикальної кополімеризації 1,1,3-тригідроперфторпропілметакрилату (Ф-1), 1,1,5-тригідроперфторамілметакрилату (Ф-2) з метилметакрилатом на початкових стадіях (до 10 % конверсії мономерів).

Ініційовану полімеризацію Ф-1, Ф-2 та їх сумішей з ММА досліджували в інтервалі температур 328—348 К. Як ініціатор використовували пероксид лаурилу (ПЛ), очистку якого проводили переосадженням з хлороформу в метанол. Концентрація ініціатора складала $5 \cdot 10^{-4}$ моль на моль мономерної суміші. Швидкість ініціювання визначалась методом інгібування реакції полімеризації стабільним радикалом 2,2-дифеніл-1-пікрілгідразилом за тривалістю періоду індукції.

Швидкість (гомо)кополімеризації на початкових стадіях (до 10 % конверсії мономеру) з похибкою $\pm 5\%$ визначали методом дилатометрії. Для дилатометричних вимірювань за допомогою пікнометрів були визначені питомі густини мономерів Ф-1, Ф-2 та їх сумішей з ММА, а питомі густини полімерів, які одержані на їх основі, визначались гідростатичним методом з похибкою $\pm 1\%$ [7]. Визначені густини мономерних сумішей у всіх випадках мали значення вищі за адитивні. Залежність питомих густин сумішей мономерів від співвідношення компонентів (рис. 1) показує, що при збільшенні частки фторалкілметакрилату густини зростають. Причому для системи Ф-2—ММА, де міститься більше фтору, їх значення більші, ніж для системи Ф-1—ММА (рис. 1, криві 1 та 2).

В інтервалі температур 328—348 К гомополімеризація Ф-1 та Ф-2 у присутності ПЛ протікає зі швидкістю $\sim 10^{-4}$ кмоль/м³·с, що приблизно відповідає швидкості гомополімеризації ММА, але

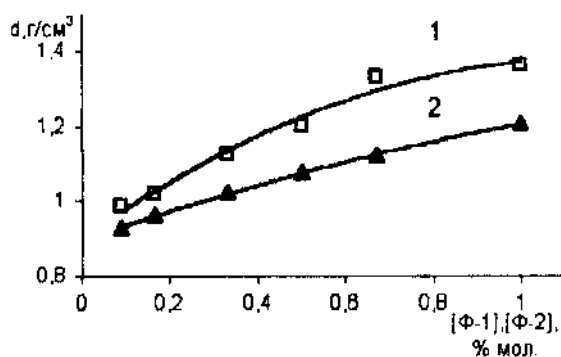


Рис. 1. Залежність густин мономерних сумішей від їх складу при температурі 338 К: 1 — Ф-1—ММА; 2 — Ф-2—ММА.

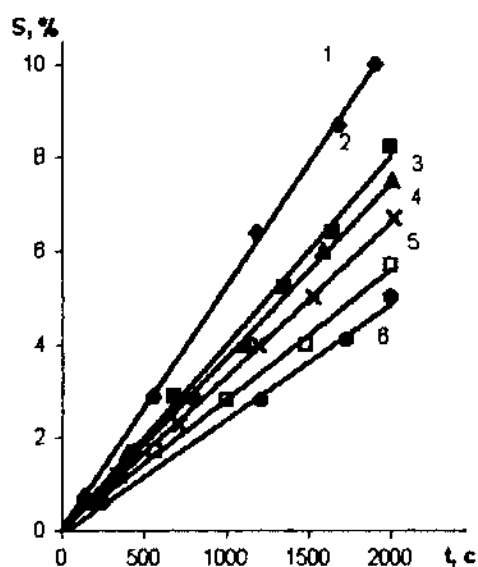


Рис. 2. Залежність конверсії мономерів (S) від часу при кополімеризації Ф-2 з ММА. Початкове співвідношення мономерів, моль: 1 — 1:10; 2 — 1:5; 3 — 1:2; 4 — 1:1; 5 — 2:1; 6 — 5:1. $T = 338$ К.

швидкість полімеризації Ф-2, який містить у своєму ланцюгу більше $-\text{CF}_2$ -груп, на 20 % менша за швидкість полімеризації Ф-1.

Дослідження процесу кополімеризації Ф-1, Ф-2 з ММА на початкових стадіях (до 10 % конверсії мономеру) проводили при різному мольному співвідношенні мономерів. Швидкість процесу кополімеризації Ф-2 з ММА при 338 К, яка розрахована за тангенсом кута нахилу лінійних ділянок залежностей конверсія—час (рис. 2), зменшується від $2.8 \cdot 10^{-4}$ до $1.5 \cdot 10^{-4}$ кмоль/м³·с при збільшенні частки Ф-2 у початковій мономерній суміші від 0.1 до 5 моль на 1 моль ММА. Система Ф-1—ММА полімеризується з дещо вищою швидкістю ($3.2 \cdot 10^{-4}$ — $2.7 \cdot 10^{-4}$ кмоль/м³·с) і на неї менш

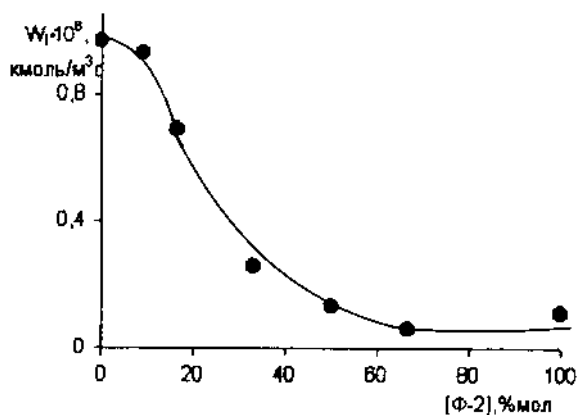


Рис. 4. Залежність швидкості ініціювання при кополімеризації Ф-2—ММА від складу мономерної суміші. $T=338$ К.

саційні властивості якого можуть заважати або сприяти цьому процесові, тому ефективність ініціювання дуже чутлива до зміни властивостей структурних параметрів реакційного середовища. Так, в роботі [12] показано, що зі збільшенням кількості атомів фтору в молекулі мономера зростає ступінь асоціації цих молекул, одночасно суттєво зменшується ефективність ініціювання, тобто утворення асоціатів перешкоджає виходу радикалів з "клітини" розчинника. Ймовірно, що і в даному випадку зменшення швидкості ініціювання при зростанні долі фторованого компонента обумовлено зниженням ефективності ініціювання.

Із рівняння швидкості радикальної полімеризації:

$$W = k_p[M] \frac{W_i^{1/2}}{k_0^{1/2}},$$

де k_p , k_0 — константи швидкостей реакцій росту та обриву ланцюга, $[M]$ — сумарна концентрація

Енергія активації k_0/k_p^2 при гомополімеризації ММА та його кополімеризації з фторалкілметакрилатами

Склад мономерної суміші, моль/моль	E_{k_0/k_p^2} , кДж/моль	k_0/k_p^2 *
ММА	34 **	81 **
	37 ± 4.0	75
Ф-1 : ММА = 1:5	28 ± 2.6	50
Ф-2 : ММА = 1:10	45 ± 4.0	70
Ф-2 : ММА = 1:5	47 ± 4.5	50

* Співвідношення констант при 338 К; ** розраховані за даними [13].

мономерів, за відомими значеннями $W/[M]$, W_i , визначені k_0/k_p^2 та їх залежність від температури. Із залежності $\ln k_0/k_p^2 - 1/T$ розрахована ефективна енергія активації для досліджених систем (таблиця). З таблиці видно, що зі зростанням довжини фторалкільного замісника і збільшенням частки фторованого компонента ефективна енергія активації збільшується. Енергія активації k_0/k_p^2 для ММА, як за літературними даними, так і отримана експериментально, дещо нижча, ніж енергія активації k_0/k_p^2 для систем Ф-1—ММА, Ф-2—ММА. Тобто реакційна здатність фторованих мономерів менша у порівнянні з ММА і зменшується при переході від системи Ф-1—ММА до Ф-2—ММА. Енергія активації є сумою енергій росту та обриву полімерного ланцюга і дорівнює: $E = E_p - 2E_0$. Оскільки, як відомо, E_0 при взаємодії двох радикалів рідко перевищує 8—10 кДж/моль, то визначена величина енергії активації, з певною долею припущення, може характеризувати константу швидкості росту при кополімеризації ММА з поліфторованими мономерами.

Таким чином, встановлено, що при кополімеризації 1,1,3-тригідроперфторпропілметакрилату, 1,1,5-тригідроперфторамілметакрилату з метилметакрилатом збільшення частки фторованого компонента в початковій мономерній суміші призводить до неадитивного підвищення густин сумішей мономерів та густин кополімерів, зниження швидкостей ініціювання та кополімеризації, зростання ефективної енергії активації процесу полімеризації. Як показано, це може бути наслідком утворення гомо- та гетероасоціатів між молекулами мономерів.

РЕЗЮМЕ. Исследована кинетика радикальной сополимеризации 1,1,3-тригидроперфторпропилметакрилата, 1,1,5-тригидроперфторамилметакрилата с метилметакрилатом на начальных стадиях. Установлена зависимость скорости иницирования, сополимеризации от исходного состава мономерной смеси. Получены значения соотношений констант скоростей реакций роста и обрыва цепи для данных систем в температурном интервале 328—348 К.

SUMMARY. The kinetics of 1,1,3-trihydroperfluoropropylmetacrylate, 1,1,5-trihydroperfluoramylmetacrylate with methylmetacrylate copolymerization on initial stages has been studied. The relationship between copolymerization initiation rate and initial monomer mixture composition has been established. It was received the correlation of propagation and termination rate constants for this systems in temperature range 328—348 K.

1. Пат. 4.766,189 США, 1988 // РЖХим. -1989. -12Т332П.
2. Кузнецова Н.П., Каницкая Л.В., Федоров С.В., Ермакова Т.Г. // Высокомолекуляр. соединения. Б. -2001. -43, № 9. -С. 1565—1569.
3. Лачинов М.Б., Гулиашвили Т.Т., Чхеидзе Н.Р., Лекишвили Н.Г. // Там же. А. -1998. -40, № 2. -С. 215—220.
4. Корягина Е.Л. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. -2002. -45, вып. 1. -С. 28—30.
5. Баерас Г.И., Гидрайтис Р.Г., Кашкин Л.В., Солучка С.Ф. // Высокомолекуляр. соединения. А. -1983. -25, № 12. -С. 2626—2628.
6. Пат. 4.882,403 США, приор. Япония, МКИ⁴ С 08 F 18/20 -Опубл. 21.10.89, № 199, 957.
7. Торопцева А.М., Белгородская В.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. -Л.: Химия, 1972.
8. Платэ Н.А., Пономаренко А.Г. // Высокомолекуляр. соединения. А. -1974. -16, № 12. - С. 2635—2645.
9. Будовская Л.Д., Боярчук Ю.М., Денисов В.М. и др. // Там же. А. -1992. -34, № 7. -С. 98—103.
10. Дуфлот В.Р., Файзи Н.Х., Чикин Ю.А. // Там же. А. -1982. -24, № 11. -С. 2363—2366.
11. Шагун В.А., Торешнинова Д.С., Кузнецова Н.П., Ермакова Т.Г. // Там же. А. -2002. -44, № 2. -С. 211—220.
12. Рябинин В.В., Яблонский П.О., Сухов В.Д. и др. // Там же. Б. -1997. -39, № 11. -С. 1869—1872.
13. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. -Киев: Наук. думка, 1971.

Донецкий национальный университет

Надійшла 20.05.2004

УДК 541.18.048

В.Н. Кисленко

ВЛИЯНИЕ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРА НА СКОРОСТЬ ПРИВИТОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ К КРАХМАЛУ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Исследовано влияние вязкости раствора на скорость радикально-цепного распада персульфата калия в водном растворе крахмала и привитой полимеризации виниловых мономеров к крахмалу. Показано, что в стационарных условиях, без перемешивания, увеличение вязкости раствора приводит к снижению эффективной константы скорости распада персульфата в растворе крахмала. Скорость привитой полимеризации виниловых мономеров определяется скоростью переноса мономера через поверхность раздела фаз мономер—водный раствор крахмала и скоростью диффузии мономера в растворе крахмала при большой концентрации персульфата калия.

Путем привитой полимеризации виниловых мономеров к полисахаридам получены стабильные водные дисперсии, которые могут быть использованы как стабилизаторы дисперсий и эмульсий, пленкообразователи для получения экологически чистых биodeградирующих пленок [1]. Этим обусловлен интерес к изучению механизма привитой полимеризации виниловых мономеров к крахмалу и другим водорастворимым полисахаридам.

Исследование распада персульфата в водных растворах полисахаридов при перемешивании реакционной массы показало [2], что при концентрации полисахарида в растворе ниже 1—2 % скорость реакции повышается с увеличением концентрации полисахарида, а затем остается практически постоянной. Реакция протекает по радикально-цепному механизму в кинетической области. Порядок реакции по персульфату для всех полисахаридов равен 1, а по полисахариду изменяется от 0.3 до нуля с увеличением концентрации поли-

сахарида [2]. Исследование привитой полимеризации виниловых мономеров к водорастворимым полисахаридам при перемешивании реакционной массы показало [3], что эффективность прививки заметно снижается с увеличением соотношения мономер—исходный полимер и гидрофобности использованного мономера в ряду метилакрилат, метилметакрилат, бутилакрилат, бутилметакрилат. На начальной стадии процесса, до конверсии 10—20 %, эффективность прививки достигает 90—95 %, то есть преимущественно образуется привитой сополимер. Дифильные привитые сополимеры, содержащие в своей цепи как гидрофильные блоки полисахарида, так и гидрофобные блоки полиакрилата являются стабилизаторами полимерно-мономерных частиц. После образования первичных полиакрилатных частиц скорость гомополимеризации заметно увеличивается и эффективность прививки падает в некоторых случаях до 30 %. При концентрации полисахарида выше

© В.Н. Кисленко, 2006