

**КОПОЛІМЕРИЗАЦІЯ ФТОРОВАНИХ МОНОМЕРІВ
З МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ**

Бодня Ю. М., Батіг С. М., Мельниченко В. І.

Донецький національний університет імені Василя Стуса
v.melnychenko@donnu.edu.ua

Фторвмісні полімери характеризуються низкою корисних технологічних та експлуатаційних властивостей, що забезпечує їх успішне використання у сучасних наукомістких технологіях, в різноманітних галузях промисловості, медицині. Завдяки вдалому поєднанню механічних, антикорозійних, діелектричних властивостей ці матеріали здатні експлуатуватися в більш жорстких умовах, при яких інші полімери не зберігають свої властивості. Перспективними є кополімери на основі фторованих та вінільних мономерів, будову і властивості яких можна варіювати шляхом зміни складу початкової суміші мономерів, умов синтезу, поєднуючи властивості жорсткого полімеру та еластомеру. В даній роботі вивчались кінетичні закономірності кополімеризації 1,1,3-тригідроперфторпропилметакрилату (Ф1), 1,1,5-тригідроперфторамілметакрилату (Ф2), ди-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторамілфумарату (ФФ) з метилметакрилатом (ММА) в температурному інтервалі 45–90 °С у присутності ініціаторів – пероксиду лаурилу, пероксиду дикумилу.

Для аналізу впливу довжини фторалкільного замісника та кількості фторованого компоненту в суміші мономерів на процес кополімеризації вивчали стадію ініціювання полімерного ланцюга з використанням методу інгібіторів. Як інгібітор використовували стабільний радикал 2,2-ди-феніл-1-пікрілгідрозил. Встановлено, що швидкість ініціювання при кополімеризації фторметакрилатів з ММА зменшується в 15 разів при збільшенні кількості фторованого мономеру у початковій суміші від 9 до 67 % моль. При кополімеризації Ф1, Ф2, ФФ з ММА спостерігається пониження швидкості реакції із збільшенням концентрації фторованого мономеру, особливо для бінарної системи ММА-ФФ. Фторфумарат не вступає в реакцію гомополімеризації, що пов'язано із стеричними перешкодами в таких 1,2-заміщених етиленах. Характер зміни швидкості свідчить про міжмолекулярні взаємодії у суміші мономерів, що обумовлені асоціативною природою фторалкілметакрилатів. Як показують квантово-хімічні розрахунки теплот утворення асоціатів молекулами даних мономерів, найбільш стійкими асоціатами є ті, в яких розміщення подвійних зв'язків не сприяє реакції росту полімерного ланцюга. Важливу роль має ступінь впорядкованості інтермедіатів асоціативного типу за схемою «радикальний аддукт-мономер», яка найбільш ймовірно реалізується при низьких температурах процесу. При підвищенні температури (понад 65 °С) відбувається руйнування асоціатів, що сприяють реакції кополімеризації. У цьому випадку класичну кінетичну схему кополімеризації у бінарних системах слід доповнити рівняннями, які описують утворення, руйнування гомо- або гетероасоціатів. На глибоких стадіях залежності конверсія мономерів-час реакції для всіх пар мономерів мають S-подібний характер. Будова фторованого мономеру та його концентрація в початковій мономерній суміші впливає не тільки на величину максимальної швидкості кополімеризації, що досягається на стадії автоприскорення, але і на значенні конверсії, при якій воно починається. Чим більший вміст фтору, тим раніше починається автоприскорення і тим нижча максимальна швидкість реакції на стадії гел-ефекту і яка спостерігається при більш високих конверсіях. Утворення в реакційній суміші полімеру, що містить атоми фтору в достатньо об'ємних бокових замісниках, в'язкість системи буде збільшуватись не тільки внаслідок присутності полімерних молекул, але і за рахунок утворення водневих зв'язків між боковими групами сусідніх макромолекул. Чим більше атомів фтору входить у склад макромолекули, тим більш сильнішою буде взаємодія. Отже, утворення великої кількості водневих зв'язків значно понижуює здатність макромолекул до переміщення, приводить до росту мікрров'язкості середовища, тому автоприскорення реакції настає на більш ранніх стадіях.