

## КОПОЛІМЕРИЗАЦІЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ З ФТОРОВАНИМИ МОНОМЕРАМИ

*В. І. Мельниченко, К. І. Манько*

Досліджена ініційована пероксидом лаурилу кополімеризація 1,1,3-тригідротетрафторпропілметакрилату (Ф1), 1,1,5-тригідрооктафторамілметакрилату (Ф2), ди-(2,2,3,3,4,4,5,5)-октафторпентанового естеру бутендіової кислоти (ФФ) з метилметакрилатом (ММА) до глибоких стадій при температурі 338 К. Співвідношення мономерів змінювали від 1 до 10 моль. Швидкості кополімеризації фторованих мономерів з ММА на всіх стадіях процесу нижчі за швидкості гомополімеризації ММА і зменшуються зі збільшенням кількості атомів фтору у складі молекули. Для даних систем на початкових стадіях встановлена залежність швидкості кополімеризації від складу початкової мономерної суміші, яка показує, що при збільшенні частки фторованого компонента в суміші швидкість кополімеризації зменшується. Порівняння швидкостей кополімеризації систем Ф1–ММА та Ф2–ММА показало, що варіювання складу мономерних сумішей має різний вплив на кінетику процесу. Так швидкість кополімеризації системи Ф2–ММА при зростанні частки Ф2 від 0,1 до 5 моль на 1 моль ММА зменшується на 47 % тоді як для системи Ф1–ММА швидкість зменшується всього на 16 %.

Приймаючи до уваги асоціативну природу фторалкілметакрилатів визначені ступені асоціації сумішей фторметакрилатів з ММА і встановлена залежність їх від складу мономерної суміші. Зі збільшенням частки фторованого компонента та довжини фторалкільного замісника ступінь асоціації зростає. Також було встановлено, що швидкості кополімеризації даних систем зменшуються при збільшенні ступеня асоціації.

Кополімеризація досліджуваних систем, як і гомополімеризація ММА, супроводжується проявом гель-ефекту, інтенсивність якого залежить від довжини фторалкільного замісника та кількості фторованого компонента в мономерній суміші. Після 60 % конверсії відбувається різке збільшення швидкості процесу кополімеризації, яке може бути обумовлене зростанням мікров'язкості системи. .

Використовуючи дані про склад кополімерів, який визначали методом ІЧ-спектроскопії, за методом Келена-Тюдеша розраховані константи кополімеризації  $r_1$  та  $r_2$  для даних систем: Ф1 та ММА ( $r_1=3,1\pm 0,2$ ), ( $r_2=0,6\pm 0,4$ ); Ф2 та ММА ( $r_1=1,7\pm 0,7$ ) ( $r_2=0,2\pm 0,1$ ). Аналіз отриманих даних показав, що синтезований кополімер збагачений фторованим компонентом внаслідок утворення асоціативних структур між молекулам фторованих мономерів.

На основі значень констант кополімеризації були розраховані ймовірності утворення діадних послідовностей. Аналізуючи залежності вмісту діадних послідовностей від кількості фторованого компонента у суміші, можна відзначити, що кількість гомодіадних послідовностей типу 11 (де 1 – ланка фторованого мономера, а 2 – ланка ММА) для кополімерів Ф1 – ММА зростає при збільшенні кількості Ф1 у суміші, а послідовностей типу 22 – зменшується. З підвищенням температури от 45 до 90 °С кількість гомодіад типу 11 зменшується, тоді як 22 – збільшується. Вміст гетеродіад 12 і 21 з ростом температури також збільшується. Подібні закономірності спостерігаються для кополімерів Ф2 – ММА. Отже, із підвищенням температури збільшується ймовірність участі мономерів в реакціях перехресного росту полімерного ланцюга, що сприяє утворенню макромолекул кополімеру із певним чергуванням мономерних ланок.