

УДК 541.64:542.952

© 1990 г. Л. С. Богуславская, Р. А. Барабашина, И. Ю. Пантелейева,  
А. В. Карташов

### СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНОЙ ПЕРЕКИСИ ФЕНИЛ- $\alpha$ -ФТОРАКРИЛАТА

Автоокислением фенил- $\alpha$ -фторакрилата кислородом воздуха получена полимерная перекись, представляющая собой чередующийся сополимер мономера с кислородом — 
$$\left[ -\text{CH}_2-\underset{\text{COOPh}}{\overset{\text{F}}{\underset{|}{\text{C}}}}-\text{O}- \right]_n$$
, где  $n=10-20$ . Определена скорость термического и гидролитического распада полиперекиси. На основании исследования продуктов гидролиза предложена вероятная схема протекания этой реакции. Изучена инициирующая способность полиперекиси фенил- $\alpha$ -фторакрилата при полимеризации метилметакрилата.

В химии высокомолекулярных соединений  $\alpha$ -фторакрилаты лишь совсем недавно стали объектами пристального внимания исследователей [1-4]. Из полимеров этого класса блочный полифенил- $\alpha$ -фторакрилат представляет собой уникальное органическое стекло с высокой теплостойкостью, термостабильностью и ударопрочностью, значительно превосходящее по этим эксплуатационным характеристикам традиционный ПММА [5, 6]. Практическое использование поли- $\alpha$ -фторакрилатов может привести к значительному прогрессу в современной технике и технологии. Для успешного применения  $\alpha$ -фторакрилатов необходимо подробное изучение их свойств, в частности способности их кратных связей взаимодействовать с кислородом воздуха, с целью выбора способов стабилизации этих мономеров против автоокисления и неконтролируемой полимеризации.

Недавно показано, что алкил- и фторалкил-  $\alpha$ -фторакрилаты чрезвычайно легко окисляются воздухом при комнатной температуре и, подобно другим акриловым мономерам, дают чередующиеся сополимеры с кислородом  $\sim \text{MO}-\text{OMOOMO} \sim$  [7].

В настоящей работе изучены свойства полиперекиси фенил- $\alpha$ -фторакрилата (ФФА), которая легко образуется при автоокислении мономера воздухом.

ФФА получен из хлорангидрида  $\alpha$ -фторакриловой кислоты и фенолята натрия, т. кип. 78°/670 Па,  $n_D^{20}=1,5030$ ,  $d_4^{20}=1,1750$  [6, 8]. Содержание фенола в мономере, определенное методом ГЖХ (прибор «Цвет-550М», колонка 1 м, неподвижная фаза — полизтиленгликольдицинат на хромосорбе «J», температура 130°), составляло 0,01–0,02%, гидрохинон отсутствовал, содержание бензохинона, определенное полярографическим методом [9], составило менее 0,001%.

Для получения полиперекиси ФФА в цилиндрический стеклянный прибор с рубашкой, термометром, обратным холодильником и впаянным в дно прибора барботером помещали 350 мл ФФА, содержащего 0,05% ДАК. Через мономер по барботеру пропускали очищенный активированным углем и осуженный пропусканием через колонку с гидроокисью калия воздух со скоростью 7–10 л/ч, в рубашку подавали воду с температурой 43°. Окисление продолжали до накопления в мономере 7–8% перекиси, для чего требовалось ~60 ч (в отсутствие инициатора такая концентрация перекиси достигалась за 120–150 ч).

Мономер, содержащий перекись, выливали в трехкратный объем петролейного эфира, при этом перекись осаждалась в виде светло-коричневой смолистой массы. Деканттировали растворитель, перекись растворяли в 200 мл бензола. Раствор перекиси в бензоле порциями вливали в большой избыток гептана. Перекись осаждалась

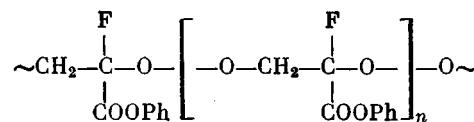
в виде бледно-розового порошка, который отделяли на фильтре Шотта и сушили в вакууме до постоянного веса. Выход сухой перекиси 20–30 г,  $M=3800$  (криоскопия в бензole и газовая осмометрия [10]). Найдено, %: С 56,48; Н 3,88; F 9,34; активный кислород 8,00.  $C_9H_7FO_4$ . Вычислено, %: С 54,45; Н 3,56; F 9,59; активный кислород 8,08.

Для определения активного кислорода в полиперекисях навеску перекиси 0,02 г растворяли в 15 мл ледяной уксусной кислоты, добавляли 15 мл 5%-ного раствора иодистого калия в метаноле и помещали пробу на 20 ч в темное место. Выделившийся иод оттитровывали 0,02 н. раствором тиосульфата натрия. При выдержке в темноте в течение 1 ч определено 65% (от теоретического) активного кислорода. Гидролитический распад перекиси и определение продуктов ее гидролиза проводили по методикам, описанным в работах [7, 11]. Для определения скорости гидролиза использовали метод [7].

Для идентификации и количественного определения продуктов термораспада использовали установку [11]. Раствор 5 г полиперекиси в 200 мл высущенного хлористым кальцием и перегнанного хлорбензола квалификации ч.д.а. продували при охлаждении аргоном 30 мин. Колбу помещали в термостат при  $95^\circ$  на время, превышающее в 10 раз период полураспада перекиси при этой температуре. Во время разложения через раствор пропускали слабый ток аргона. По окончании реакции реакционную массу охлаждали при постоянном продувании аргоном. В водных поглотителях определяли фтористый водород титрованием нитратом тория [12]. В хлорбензольном фильтрате определяли фенол методом ГЖХ. Хлорбензольный фильтрат промывали водой. В водном экстракте известными методами определяли фенол и формальдегид [11]. Скорость термолиза изучали по методике, описанной в работе [11].

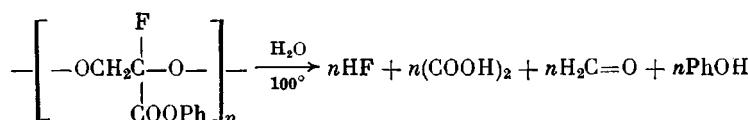
Скорость полимеризации метилметакрилата, инициированной полиперекисями, изучали дилатометрически с использованием ртутных дилатометров [13].

**ФФА** окисляется воздухом как при наличии, так и в отсутствие радикальных инициаторов, на свету и в темноте с образованием устойчивой полимерной перекиси состава



Полимерная перекись, выделенная из раствора в мономере, представляет собой белый аморфный порошок состава  $[C_9H_7FO_4]_n$  с  $M=2000-4000$  (табл. 1). Чем больше продолжительность накопления перекиси и чем выше температура окисления, тем меньше ММ перекиси. Перекись ФФА достаточно устойчива и может храниться при  $0-3^\circ$  в течение месяца без заметного разложения, не взрывается при трении, ударе и внесении в открытую пламя. При нагревании в запаянном капилляре разлагается не плавясь.

Структура полиперекиси доказана по элементному составу, содержанию активного кислорода и продуктам гидролитического разложения в горячем водном диоксане



На каждое звено перекиси найдено три эквивалента кислых продуктов, из которых один эквивалент приходится на HF. Кроме того, найдены фенол (90–100%), щавелевая кислота (30–50%) и формальдегид.

В отличие от полиперекиси фенил- $\alpha$ -хлоракрилата (**ФХА**) [7] гидролитический распад полимерной перекиси ФФА водным диоксаном происходит при температуре ниже ее термического разложения ( $20-40^\circ$ ); скорость гидролиза зависит от температуры и концентрации воды в диоксане (табл. 2).

В присутствии щелочей гидролиз перекиси происходит очень быстро. Сразу же после растворения перекиси в 0,1 н. спиртовой щелочи раствор дает отрицательную реакцию на активный кислород.

Исследован термический распад перекиси ФФА в хлорбензоле (табл. 3). Для сравнения даны идентичные параметры термораспада ее акрилатного, метакрилатного, хлоракрилатного аналогов и перекиси бензоила в хлорбензоле, а также некоторых фторалкил- $\alpha$ -фторакрилатных

Таблица 1

Зависимость ММ полиперекисей  $[C_9H_7FO_4]_n$  от условий получения

Температура аUTOокисления, °С	Продолжительность накопления 2% перекиси в мономере, ч	<i>M</i>	Среднее число звеньев <i>n</i>
42	80	3000	15
45	115	2000	10
45 (0,15% ДАК)	27	3800	19
55–60	12	2200	11

Таблица 2

Гидролиз полиперекисей водным диоксаном \*(Концентрация  $4 \cdot 10^{-2}$  м-экв/л)

Концентрация воды в диоксане, %	T°	Период полураспада, мин	Концентрация воды в диоксане, %	T°	Период полураспада, мин
0,4	20	275	15,0	20	18
1,5	20	185	1,5	40	37
8,0	20	41	8,0	40	23

\* Термораспад перекиси в безводном диоксане при 20–40° не происходит в заметной степени за 10 ч.

Таблица 3

Кинетические данные термолиза перекисей  
 $\sim[\sim OCH_2C(X)O\sim]_n \sim$ (Начальная концентрация перекисей в растворе  $(4–20) \cdot 10^2$  м-экв/л) \*

Перекись, №	X	R	T°	<i>k</i> · 10 <sup>6</sup> , с <sup>-1</sup>	E, кДж/моль	Литература
1	H	$C_6H_5$	120,0	8,3	116,5	[11]
			125,0	12,5		
			130,0	19,2		
			135,8	33,5		
2	$CH_3$	$C_6H_5$	100,0	6,8	134,8	[11]
			105,0	12,8		
			110,0	21,1		
3	Cl	$C_6H_5$	75,3	7,9	106,5	[11]
			78,6	13,1		
			84,5	24,4		
			90,6	42,3		
4	F	$C_6H_5$	75,0	2,9	114,4	Настоящая работа
			80,0	5,0		
			85,0	8,6		
			90,0	14,6		
5	F	$CH(CF_2)_2H$	73,0	5,6	131,0	[7]
			80,0	10,4		
			85,5	26,4		
			93,0	64,5		
6	F	$CH_2CF_3$	65,5	3,4	124,4	[7]
			72,5	8,2		
			78,5	17,8		
			85,0	27,3		
7	Перекись бензоила		79,9	3,3	136,0	[14]

\* Перекиси 1–4,7 — в хлорбензоле, перекиси 5,6 — в  $CH_3COOCH_2CF_2CF_2H$ .

аналогов в  $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ . Как видно из табл. 3, термическая устойчивость полиперекисей арил- и фторалкил- $\alpha$ -фторакрилатов значительно ниже, чем у их акрилатных и метакрилатных аналогов.

По термической стабильности полимерные перекиси в зависимости от  $X$  в их элементарном звене  $\sim O-CH_2-CX-O \sim$  можно расположить в ряд  $H > CH_3 > Cl > F$

Таким образом

Таким образом, введение галогена (Cl, F) в  $\alpha$ -положение акрилового мономера является фактором дестабилизации его полимерной перекиси к гидролизу и термолизу. Здесь имеется определенная аналогия с простыми  $\alpha$ -галогенэфирами [15].  $\alpha$ -Фторэфиры чрезвычайно неустойчивы по отношению к нуклеофильным реагентам. При этом термостабильность перекисей мало зависит от радикала спиртовой части мономера: перекиси ФФА и фторалкил- $\alpha$ -фторакрилатов близки друг другу по термической устойчивости.

По параметрам термодислокации эти перекиси можно отнести к среднетемпературным радикальным инициаторам типа перекиси бензоила, тогда как перекиси акрилатов и метакрилатов — к высокотемпературным инициаторам. Этим обусловлена чрезвычайная легкость атоокисления  $\alpha$ -фторакрилатов по сравнению с акрилатами и метакрилатами, отмеченная в работе [7].

Исследованы продукты термического разложения перекиси ФФА в хлорбензоле при 95°. Перекись распадается практически с количественным выбросом фтористого водорода. В расчете на 1 моль-эквивалент перекиси найдено 0,81 моля HF (вероятно, часть выделившегося газообразного HF взаимодействует со стеклянной аппаратурой) и 0,23 моля фенола. При обработке оставшегося смелообразного продукта распада (смола не содержит фтора и составляет 52% от веса перекиси) водой найдено 0,16 моля щавелевой кислоты и 0,1 моля формальдегида.

Дилатометрическим методом изучена инициирующая способность перекиси ФФА по отношению к метилметакрилату (ММА) (табл. 4).

Таблица 4

## Кинетические данные блочной полимеризации ММА, инициированной полиперекисями

$$\text{---}[-\text{OCH}_2\text{C}(\text{X})-\text{n}]\text{---}$$
  

$$\qquad\qquad\qquad \downarrow$$
  

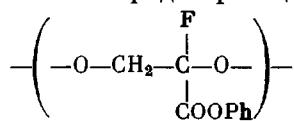
$$\text{COOPh}$$

X	$c \cdot 10^3$ , МОЛЬ/Л	T°	$v_{\pi} \cdot 10^4$ , МОЛЬ/Л С	$k_{\pi} \cdot 10^4$ , Л <sup>0,5</sup> /МОЛЬ <sup>0,5</sup> .С	E, кДж/моль	Литература
H	18,3	60	0,20	0,16	70,7	[11]
	18,3	70	0,46	0,36		
	18,3	80	0,90	0,71		
	18,3	90	1,75	1,37		
CH <sub>3</sub>	19,4	70	0,51	0,39	84,5	[11]
	19,4	80	1,16	0,88		
	19,4	90	2,75	2,09		
	13,8	90	2,39	2,16		
	10,4	90	2,07	2,15		
F	9,46	70	2,28	2,50	74,0	Настоящая работа
	9,46	75	3,17	3,49		
	9,46	80	4,27	4,68		
	9,46	85	6,63	7,29		
	5,0	55	0,52	—		
	10,0	55	0,73	—		
	15,0	55	0,97	—		
	20,0	55	1,42	—		
Перекись бензоила	4,1	70	3,07	5,05	74,9	[11]

*Примечание.*  $v_p$  — скорость полимеризации;  $k_p = \frac{k_p}{k_t} V f k$ .

Для сравнения приведены также соответствующие данные для акрилатных и метакрилатных аналогов и перекиси бензоила [11]. Полимерные перекиси эффективно инициируют полимеризацию ММА. Порядок реакции

полимеризации ММА по перекисному звену



равен 0,5.

Как и следовало ожидать, в соответствии с параметрами термолиза перекисей (табл. 3) перекись ФФА при прочих равных условиях значительно более эффективный инициатор, чем перекиси фениловых эфиров акриловой и метакриловой кислот. Однако перекись бензоила более эффективна, чем перекись ФФА, хотя по параметрам термопрекурсора следовало бы ожидать обратного. Этот факт свидетельствует о том, что значительная часть свободных радикалов из полиперекиси гибнет в клетке растворителя, не выходя в объем.

Из полученных данных следует, что присутствие собственной перекиси в ФФА будет оказывать отрицательное влияние как на полимеризацию мономера, так и на свойства образующегося полимера. Поэтому при синтезе гомо- и сополимеров фенил- $\alpha$ -фторакрилата необходимо избегать продолжительного контакта мономера с воздухом.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yamada B., Kontani T., Yoshioka M., Otsu T. // J. Polymer Sci. 1984. V. 22. P. 2381.
2. Akira O., Nobuyuki T., Takahiro K. Pat. 0128516 Europ. // Chem. Abstrs. 1985. V. 102. 185964.
3. Богуславская Л. С., Самарина А. В., Лебедева В. И., Пантелейева И. Ю., Морозова Т. В., Чувакин Н. Н., Карташов А. В., Синеоков А. П. // Пласт. массы. 1988. № 12. С. 15.
4. Majumdar R. N., Harwood H. J. // Polymer Preprints. 1981. V. 22. № 1. P. 242.
5. Гудимов М. М., Петров Б. В. // Органическое стекло. М., 1981. 215 с.
6. Bloch B., Cavalli C., Charrier D. Pat. 244052 France // РЖХим. 1981. № 18. С. 408.
7. Пантелейева И. Ю., Николаев Е. Ю., Синеоков А. П., Богуславская Л. С. // Журн. орган. химии. 1989. Т. 25. № 1. С. 61.
8. Богуславская Л. С., Чувакин Н. Н., Морозова Т. В., Пантелейева И. Ю., Карташов А. В., Синеоков А. П. // Журн. орган. химии. 1987. Т. 23. № 6. С. 1173.
9. Переплетчикова Е. М., Калинин А. И., Комлева В. М., Малькова Н. Н., Горелик Г. В. // Реф. докл. В Всесоюз. совещ. по полярографии. Кишинев, 1972. С. 290.
10. Wilson A., Bini H., Hofstader R. // Analyt. Chem. 1961. V. 33. P. 135.
11. Разуваев Г. А., Богуславская Л. С., Барабашина Р. А. // Журн. орган. химии. 1972. Т. 8. № 8. С. 1601.
12. Губен-Вейль // Методы органической химии. М., 1963. С. 140.
13. Морыгажов Б. Н., Ефимов Л. И., Любимова В. В. // Тр. по химии и хим. технологий. № 1. Горький, 1968. С. 368.
14. Nozaki K., Bartlett P. D. // J. Amer. Chem. Soc. 1948. V. 68. P. 1686.
15. Поконова Ю. В. Галоидэфиры. М., 1966. С. 97.

Научно-исследовательский  
институт химии и технологии  
полимеров им. В. А. Каргина

Поступила в редакцию  
30.07.89

L. S. Boguslavskaya, R. A. Barabashina, I. Yu. Panteleeva,  
A. V. Kartashov

#### SYNTHESIS AND PROPERTIES OF PHENYL- $\alpha$ -FLUOROACRYLATE POLYMER PEROXIDE

#### Summary

Polymer peroxide being an alternating copolymer of a monomer with oxygen  $-[-\text{CH}_2-\text{CF}(\text{COOPh})-\text{O}-]_n-$  ( $n=10-20$ ) has been obtained as a result of autooxidation of phenyl- $\alpha$ -fluoroacrylate with air oxygen. The rate of thermal and hydrolytic decay of polyperoxide was found. From results of the study of hydrolysis products the probable scheme of this reaction was proposed. The initiating capacity of phenyl- $\alpha$ -fluoroacrylate polyperoxide in polymerization of methyl methacrylate was studied.