

УДК 541.64:542.952:547.39

ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ АКТИВНОСТИ ФТОРОКСИ-АЛКИЛАКРИЛАТОВ ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ С 2-ХЛОРЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

© 1999 г. Ш. Ш. Шаражмедов, А. А. Юльчибаев

Ташкентский государственный университет им. Мирзо Улугбека
700095 Ташкент, Вузгородок, 95

Поступила в редакцию 26.01.99 г.
Принята в печать 30.06.99 г.

Исследована радикальная сополимеризация 1,1-дигидро-3,6-диоксиперфторгептилакрилата, 1,1-дигидро-3,6-диоксиперфторгептилметакрилата и 1,1-дигидро-3,6-диоксиперфторгептил- α -фторакрилата с 2-хлорэтилметакрилатом. Показано, что при сополимеризации с 2-хлорэтилметакрилатом метакриловые и α -фторакриловые производные более активны, чем акриловый эфир. Рассчитаны соответствующие константы сополимеризации.

Благодаря высокой термо- и теплостойкости, прозрачности и светопропускаемости полимеры фторированных акрилатов нашли применение при изготовлении глазных контактных линз, оболочек оптических волокон, электронных резистов и других материалов [1]. Однако сведения об их реакционной способности в радикальной сополимеризации ограничены [2–4].

Цель настоящей работы – сравнительная оценка активности фтороксиалкилакрилатов, различающихся заместителем при α -углеродном атоме кислотного остатка, в реакциях радикальной сополимеризации.

Нами впервые изучена радикальная сополимеризация 1,1-дигидро-3,6-диоксиперфторгептилакрилата (I), 1,1-дигидро-3,6-диоксиперфторгептилметакрилата (II) и 1,1-дигидро-3,6-диоксиперфторгептил- α -фторакрилата (III) с 2-хлорэтилметакрилатом (ХЭМА).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фтороксиалкилакрилаты синтезировали по реакции Шоттен–Баумана взаимодействием хлорангидридов соответствующих ненасыщенных кислот с фторкислородсодержащими спиртами. Очищенные фтороксиалкилакрилаты имели следующие характеристики: I – $T_{\text{кип}} = 304 \text{ K}/2.5 \text{ кПа}$; $n_D^{20} = 1.3062$; $d = 1378 \text{ кг}/\text{м}^3$; II – $T_{\text{кип}} = 324 \text{ K}/2.3 \text{ кПа}$; $n_D^{20} = 1.3205$; $d = 1422 \text{ кг}/\text{м}^3$; III – $T_{\text{кип}} = 322 \text{ K}/2.1 \text{ кПа}$; $n_D^{20} = 1.3155$; $d = 1526 \text{ кг}/\text{м}^3$. ХЭМА очищали от ингибитора многократным промыванием в делильной воронке 5%-ным раствором едкого натра до нейтральной реакции, затем дистиллирован-

ной водой и сушили над прокаленным сульфатом натрия. ХЭМА имел следующие константы: $T_{\text{кип}} = 349 \text{ K}/2.66 \text{ кПа}$; $n_D^{20} = 1.4502$; $d = 1108.3 \text{ кг}/\text{м}^3$. Инициатор ДАК очищали двукратной перекристаллизацией из абсолютного этанола, $T_{\text{пл}} = 376 \text{ K}$. Сополимеризацию проводили при 343 К в стеклянных ампулах при различных мольных соотношениях мономеров в растворе МЭК. Содержимое ампул очищали от кислорода воздуха путем многократного замораживания и размораживания при остаточном давлении $2 \times 10^{-4} \text{ кПа}$. Перед определением состава сополимеры дважды пересаждали из МЭК *n*-гептаном и высушивали в вакууме до постоянной массы. Состав сополимеров определяли на основании анализа на содержание фтора и хлора при степенях превращения, не превышающих 5–8%.

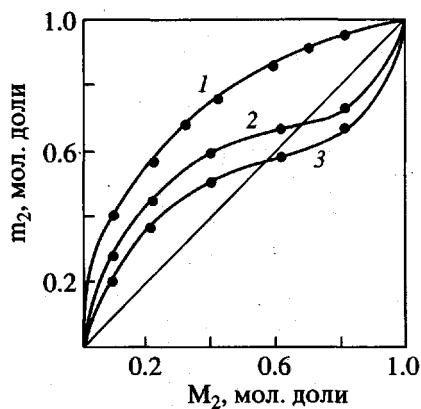


Рис. 1. Зависимость состава сополимеров I–ХЭМА (1), II–ХЭМА (2) и III–ХЭМА (3) от состава исходной мономерной смеси.

Параметры сополимеризации фтороксиалкилакрилатов (M_1) с хлорэтилметакрилатом (M_2)

Система	r_1	r_2	$r_1 r_2$	$1/r_1$	$1/r_2$
I-ХЭМА	0.13 ± 0.03	3.73 ± 0.03	0.49	7.69	0.26
II-ХЭМА	0.11 ± 0.01	0.44 ± 0.01	0.04	9.09	2.27
III-ХЭМА	0.26 ± 0.02	0.32 ± 0.02	0.08	3.84	3.12

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные диаграммы состава сополимеров на начальных стадиях превращения соответствуют случаю, когда $r_1 < 1$ и $r_2 > 1$ для системы I-ХЭМА и $r_1 < 1$ и $r_2 < 1$ для систем II-ХЭМА и III-ХЭМА (рис. 1). Значения констант сополимеризации рассчитанные методом, предложенным в работе

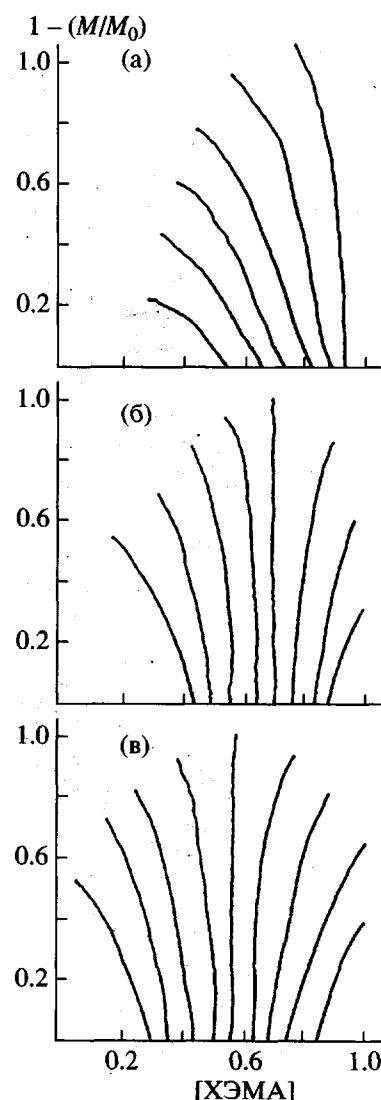


Рис. 2. Теоретические зависимости мгновенного состава сополимеров I-ХЭМА (а), II-ХЭМА (б) и III-ХЭМА (в) от конверсии.

[5], приведены в таблице. Сравнение констант относительных активностей при сополимеризации фтороксиалкилакрилатов с ХЭМА свидетельствуют о том, что реакционная способность акриловых, метакриловых и α -фторакриловых эфиров различна, при этом соединения II и III более активны, чем соединение I.

Высокую активность соединения II по сравнению с I можно объяснить наличием группы CH_3 в α -положении, вызывающей повышение электронной плотности на двойной связи мономера и снижение активности растущих радикалов вследствие резонансной стабилизации неспаренного электрона [6]. В случае сополимеризации ХЭМА с соединением III высокая активность последнего по сравнению с соединением I объясняется отрицательным индукционным эффектом атома фтора, находящегося при α -углеродном атоме кислотного остатка фтороксиалкилакрилата [7].

Композиционная неоднородность сополимеров, рассчитанная по методу Лаури-Меера [8], показывает (рис. 2), что синтезированные сополимеры соединения II и III с ХЭМА характеризуются более узким распределением по составу, чем сополимеры I-ХЭМА, отличающиеся значительной композиционной неоднородностью. В последнем случае неоднородность по составу возрастает с увеличением в исходной смеси мономеров менее активного компонента – соединения I. Из сказанного выше следует, что однородные по составу сополимеры фтороксиалкилакрилатов с ХЭМА могут быть получены при азеотропной сополимеризации или при низких степенях превращения.

Таким образом в результате анализа состава сополимеров и расчета констант сополимеризации показано, что соединения II и III проявляют большую реакционную способность, чем соединение I, при сополимеризации с ХЭМА. Также установлено, что ХЭМА является значительно более активным мономером, чем соединение I.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богуславская Л.С., Морозова Т.В., Карташов А.В., Чувакин Н.Н., Синеоков А.П. // Пласт. массы. 1988. № 12. С. 15.
2. Варгасова Г.И., Ефремова Е.П., Зубов В.П. // Пласт. массы. 1991. № 11. С. 51.
3. Богуславская Л.С., Пантелейева И.Ю., Чувакин Н.Н. // Успехи химии. 1990. Т. 59. № 9. С. 1555.
4. Баерас Г.И., Гедрайтис Р.Г., Кацкин А.В. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 12. С. 2626.

5. Езриев А.И., Брохина Э.Л., Роскин Б.С. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 8. С. 1670.
6. Сорокина О.И., Сыркина М.Л., Киселев Г.А. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технология. 1982. Т. 25. № 2. С. 227.
7. Heinz G.O. Becker. Einführung in die elektronentheorie organischchemischer reaktionen. Veb deutscher verlag der wissenschaften. Berlin, 1974.
8. Meyer V.S., Lowry G.G. // J. Polym. Sci. 1965. V. 3. № 8. P. 2843.

Relative Reactivities of Fluoroxyalkyl Acrylates in Copolymerization with 2-Chloroethyl Methacrylate

Sh. Sh. Sharakhmedov and A. A. Yul'chibayev

*Tashkent State University,
Universitetskaya ul. 95, Vuzgorodok, Tashkent, 700095, Uzbekistan*

Abstract—The radical copolymerization of 1,1-dihydro-3,6-dioxyperfluoroheptyl acrylate, 1,1-dihydro-3,6-dioxyperfluoroheptyl methacrylate, and 1,1-dihydro-3,6-dioxyperfluoroheptyl α -fluoroacrylate with 2-chloroethyl methacrylate was studied. It was shown that in the copolymerization with 2-chloroethyl methacrylate, methacrylic and α -fluoroacrylic derivatives are more active than the acrylic ester. The corresponding reactivity ratios were calculated.