

УДК 541(64+515):542.952

## РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА С ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ АЛКИЛМЕТАКРИЛАТАМИ

© 2001 г. Н. П. Кузнецова, Л. В. Каницкая, С. В. Федоров, Т. Г. Ермакова

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук  
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

Поступила в редакцию 31.10.2000 г.

Принята в печать 12.04.2001 г.

Изучена радикальная сополимеризация 1-винил-1,2,4-триазола и фторсодержащих алкилметакрилатов – 1,1,3-тригидротетрафторпропилметакрилата, 1,1,5-тригидрооктафторамилметакрилата, 1,1,7-тригидрододекафторгептилметакрилата и 1,1-дигидротрифторэтилметакрилата, в ДМФА. Показано, что при сополимеризации фторалкилметакрилаты более активны, чем 1-винил-1,2,4-триазол. Определены константы сополимеризации и параметры реакционной способности Алфрея–Прайса.

Сополимеры 1-винил-1,2,4-триазола (ВТ) с фторалкилметакрилатами (ФАМА), сочетающие в своей структуре гидрофильные и гидрофобные фрагменты, представляют как научный, так и практический интерес, поскольку материалы на их основе могут быть использованы для создания изделий медицинского назначения.

ПВТ, обладая комплексом уникальных свойств, таких как высокая гидрофильность, нетоксичность, широкий диапазон растворимости в воде и полярных органических растворителях, химическая стабильность, склонность к комплексообразованию, может найти применение в технике, пищевой промышленности и медицине [1–3]. ПФАМА отличаются гидрофобностью, газовой проницаемостью, химической стойкостью и используются в лазерной, волоконной оптике и медицине [4, 5]. Специфической особенностью мономеров ряда ФАМА является способность их к самоассоциации за счет сил межмолекулярного взаимодействия, что сказывается на активности таких мономеров в реакциях полимеризации [6, 7].

Наиболее детально изучена радикальная гомополимеризация ФАМА [8]. Исследованию сополимеризации ФАМА с винильными сомономерами [5, 9], как и радикальной сополимеризации ВТ [10, 11], посвящено ограниченное число работ.

Цель настоящей работы – изучение активности гидрофильного ВТ в радикальной сополимери-

зации с рядом гидрофобных фторалкилметакрилатов, различающихся длиной фторалкильного бокового радикала и строением концевых групп фторированного радикала –  $\text{CF}_3$  и –  $\text{CF}_2\text{H}$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтезированный по методике [12] ВТ перегоняли в вакууме,  $T_{\text{кип}} = 41\text{--}42^\circ\text{C}/10\text{ Па}$ ,  $n_D^{20} = 1.5100$ ,  $d_4^{20} = 1.0857$ . ФАМА получали и очищали в соответствии с методикой [13]: 1,1-дигидротрифторэтилметакрилат (3-ФАМА),  $T_{\text{кип}} = 107\text{--}109^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{23} = 1.3630$ ,  $d_4^{21} = 1.3130$ ; 1,1,3-тригидротетрафторпропилметакрилат (4-ФАМА),  $T_{\text{кип}} = 46^\circ\text{C}/1.73\text{ кПа}$ ,  $n_D^{20} = 1.3740$ ; 1,1,5-тригидрооктафторамилметакрилат (8-ФАМА),  $T_{\text{кип}} = 71^\circ\text{C}/1.73\text{ кПа}$ ,  $n_D^{20} = 1.3570$ ,  $d_4^{20} = 1.4300$ ; 1,1,7-тригидрододекафторгептилметакрилат (12-ФАМА),  $T_{\text{кип}} = 100^\circ\text{C}/1.73\text{ кПа}$ ,  $n_D^{20} = 1.3490$ . Инициатор полимеризации ДАК и растворитель ДМФА очищали по общепринятым методикам. Сополимеризацию мономеров проводили в запаянных стеклянных ампулах в вакууме в ДМФА под действием ДАК при  $60^\circ\text{C}$ . Отношения мономеров изменяли в пределах 0.05–0.95 мол. доли. Сополимеры выделяли и очищали переосаждением в воду или водно-этанольную смесь, после чего сушили в вакууме при  $50^\circ\text{C}$  до постоянной массы.

E-mail: Khal@iioch.irk.ru (Халиуллин Алексей Калимуллович).

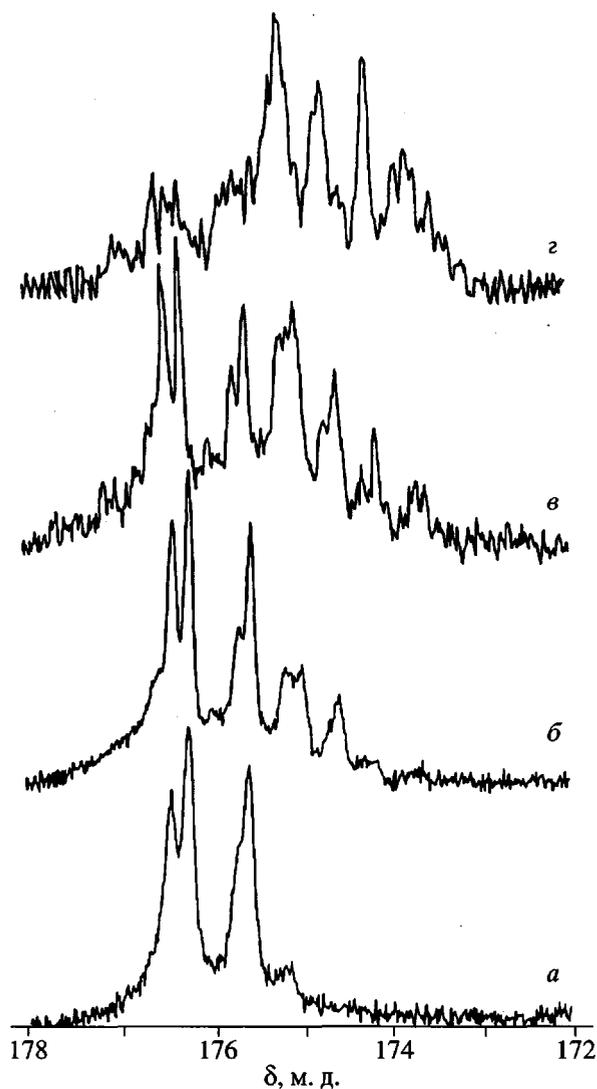


Рис. 1. Область резонанса атомов углерода сложноэфирных групп в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  гомополимера 8-ФАМА (а) и сополимеров ВТ с 3-ФАМА (б), 4-ФАМА (в) и 8-ФАМА (г).

ИК-спектры сополимеров снимали на спектрометре "Specord UR-75" в растворе ацетонитрила. Состав сополимеров определяли по элементному анализу и с помощью спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$ .

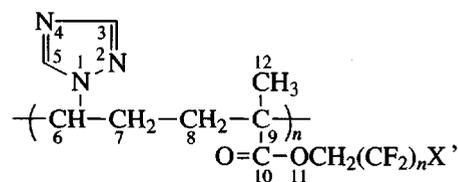
Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  образцов сополимеров с шумовой развязкой от протонов регистрировали на спектрометре VXR-500S фирмы "Varian" (рабочая частота 125.5 МГц) с релаксационной задержкой 2.5 с, импульс  $90^\circ$  в растворе ДМСО- $d_6$ . В качестве релаксанта использовали *трис*-ацетилацетонат хрома (0.02 моль/л). Расчет производили, исходя из усредненных значений интегральных интенсивностей двух атомов углерода, принадлежащих кольцу ВТ и атомов углерода групп  $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ ,  $-\text{CH}_2\text{O}-$  и

$-\text{CH}_3$  ФАМА. Относительная ошибка интегрирования составляет 3%, погрешность определения мольных долей сомономеров в сополимерах не превышает 6.4 отн. %.

Константы сополимеризации рассчитывали по методам Файнемана-Росса и Келена-Тюдеша, конверсия полимеров составляла менее 15%. Вязкость сополимеров в ДМФА измеряли в вискозиметре Уббелоде при  $20^\circ\text{C}$  методом разбавления.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучена радикальная сополимеризация ВТ с фторсодержащими мономерами алкилметакрилатного типа – 1,1-дигидротрифторэтилметакрилатом, 1,1,3-тригидротетрафторпропилметакрилатом, 1,1,5-тригидрооктафторамилметакрилатом, 1,1,7-тригидрододекафторгептилметакрилатом



где  $\text{X} = \text{H}$ ,  $n = 2, 4, 6$ ;  $\text{X} = \text{F}$ ,  $n = 1$ .

При сополимеризации ВТ ( $M_1$ ) и ФАМА ( $M_2$ ) получены белые порошкообразные продукты, содержащие в макроцепи звенья обоих мономеров: полосы поглощения триазольного кольца при 1100, 1450, 1510  $\text{cm}^{-1}$ , валентные колебания групп  $\text{CF}_2$  при 1020, 1130, 1205  $\text{cm}^{-1}$ , деформационные колебания групп  $\text{CF}_2$  в диапазоне частот 420–970  $\text{cm}^{-1}$ , при 1742  $\text{cm}^{-1}$  – валентные колебания групп  $\text{C}=\text{O}$ . В ИК-спектрах сополимеров ВТ с ФАМА отсутствуют полосы поглощения при 1650, 964, 3130  $\text{cm}^{-1}$ , обусловленные колебаниями винильной группы.

Наиболее чувствительным к изменению структуры исследуемых макромолекул оказалось экранирование ядра атома углерода сложноэфирной группы ФАМА. Например, в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  сополимеров ВТ с 3-ФАМА в диапазоне 176.40–173.30 м. д. наблюдается от 10 до 20 сигналов, обусловленных резонансом атома углерода группы  $\text{C}(\text{O})\text{O}-$  (рис. 1), в то время как в спектрах гомополимеров всех исследованных ФАМА количество сигналов магнитно-неэквивалентных ядер атомов углерода группы  $\text{C}(\text{O})\text{O}-$  не превышает пяти (рис. 1) и соотношение интенсивностей сигналов близко к таковому в спектре ПММА [14]. Наличие двух групп сигналов атомов углерода карбонильной группы в ПММА авторы работы [14] объяснили преимущественно синдиотактическим строением гомополимера: слабополярные

Таблица 1. Содержание атомов азота и фтора в сополимерах и состав сополимеров ВТ ( $M_1$ ) и ФАМА ( $M_2$ )

$M_2$	Состав исходной смеси $M_1 : M_2$ , мол. доли	Содержание атомов N и F в сополимере, мас. % (хим. анализ/ЯМР $^{13}C$ )		Состав сополимеров по азоту $m_1 : m_2$ , мол. доли (хим. анализ/ЯМР $^{13}C$ )
		N	F	
3-ФАМА	0.30 : 0.70	3.33/3.67	30.41/31.11	0.13 : 0.87/0.14 : 0.86
	0.50 : 0.50	7.67/7.62	28.80/28.81	0.27 : 0.73/0.27 : 0.73
	0.70 : 0.30	12.42/12.36	26.0/21.38	0.41 : 0.59/0.41 : 0.59
4-ФАМА	0.50 : 0.50	9.17/9.81	26.17/29.81	0.36 : 0.64/0.37 : 0.63
	0.57 : 0.43	8.88/9.02	23.18/30.32	0.33 : 0.67/0.35 : 0.65
	0.67 : 0.33	11.08/11.67	28.57/28.08	0.41 : 0.59/0.43 : 0.57
	0.80 : 0.20	17.03/16.15	14.40/24.09	0.57 : 0.43/0.55 : 0.45
8-ФАМА	0.50 : 0.50	5.77/5.89	41.47/43.91	0.32 : 0.68/0.33 : 0.67
	0.67 : 0.33	10.18/9.43	37.10/42.56	0.49 : 0.51/0.47 : 0.53
12-ФАМА	0.05 : 0.95	0.36/1.02	45.19/59.90	0.03 : 0.97/0.09 : 0.91
	0.20 : 0.80	1.50/2.02	45.93/58.01	0.13 : 0.87/0.14 : 0.86
	0.80 : 0.20	8.51/7.57	39.90/50.36	0.51 : 0.49/0.45 : 0.55

сигналы отнесли к триаде  $rr$ , а сильнополюсные – к триаде  $tm$ , расщепление этих сигналов связано с наличием пентадной структуры.

Положение сигналов остальных атомов углерода сомономеров  $M_1$  и  $M_2$  в спектрах ЯМР  $^{13}C$  не зависит от длины бокового заместителя ФАМА, и они находятся в следующих диапазонах: 154.10–

151.2 м. д. ( $C_5$  в  $M_1$ ); 146.8–144.0 м. д. ( $C_3$  в  $M_1$ ); 50.0–40.0 м. д. ( $C_6, C_7$  в  $M_1, C_8$  в  $M_2$ , сигналы перекрываются); 56.0–50.0 м. д. ( $C_9$  в  $M_2$ ); 63.5–60.0 м. д. ( $C_{11}$  в  $M_2$ ); четкий квартет с хим. сдвигом 124.38 м. д. группы  $CF_3$  (3-ФАМА); триплеты с хим. сдвигами 114.80 и 109.62 м. д. двух групп  $CF_2$  (4-ФАМА); частично перекрывающиеся триплеты в диапазоне

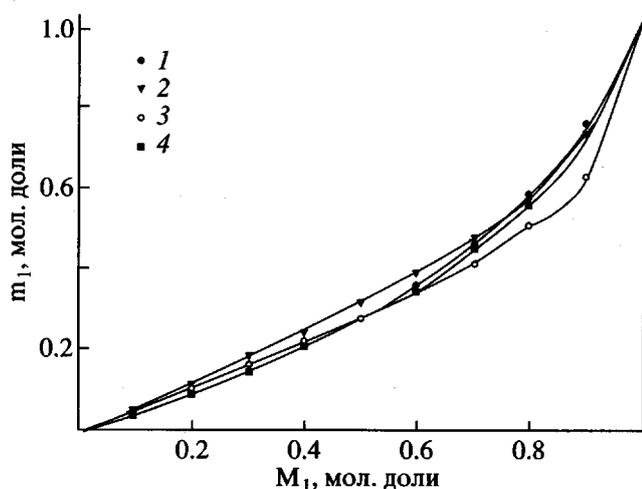


Рис. 2. Зависимость состава сополимеров ВТ с 3-ФАМА (1), 4-ФАМА (2), 8-ФАМА (3) и 12-ФАМА (4) от состава исходной мономерной смеси.

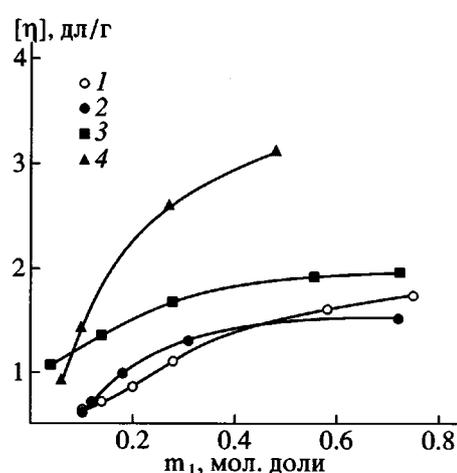


Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости от содержания ВТ ( $m_1$ ) в сополимерах ВТ с 3-ФАМА (1), 4-ФАМА (2), 8-ФАМА (3) и 12-ФАМА (4).

**Таблица 2.** Константы сополимеризации ВТ ( $M_1$ )\* с ФАМА (ММА) ( $M_2$ )\* и параметры реакционной способности мономеров в ДМФА ( $[ДАК] = 1 \times 10^{-2}$  моль/л,  $[ВТ] + [ФАМА] = 1$  моль/л,  $T = 60^\circ\text{C}$ )

$M_2$	$r_1$	$r_2$	$r_1 r_2$	$1/r_1$	$1/r_2$	$e_2$	$Q_2$
3-ФАМА	0.31	2.55	0.79	3.23	0.39	0.56	1.17
4-ФАМА	0.23	1.77	0.41	4.35	0.56	1.04	1.67
8-ФАМА	0.25	2.42	0.61	3.98	0.41	0.79	1.48
						0.94 [9]	1.51 [9]
12-ФАМА	0.11	1.96	0.22	9.09	0.51	1.2	1.47
ММА	0.62	1.48	0.92	1.61	0.68	0.37	0.57

\* Параметры  $e_1 = 0.08$ ,  $Q_1 = 0.35$  [10].

118.9–106.2 м. д. групп  $\text{CF}_2$  (8-ФАМА) и 117.4–105.9 м. д. (12-ФАМА). Сигналы атома углерода группы  $\text{CH}_3$  во всех сополимерах представлены набором перекрывающихся, плохо разрешенных резонансных линий в области 23.0–16.3 м. д., тогда как в гомополимерах всех изученных ФАМА наблюдаются два резонансных сигнала с хим. сдвигами 18.76 и 17.21 м. д., относящихся к атомам углерода группы  $\text{CH}_3$ , соответственно в диадах  $rr$  и  $rm$ , как в случае ПММА [14].

**Таблица 3.** Некоторые характеристики полученных сополимеров ВТ–ФАМА ( $M_2$ )

$M_2$	Состав сополимеров $m_1 : m_2$ , мол. %	$T_{\text{размягч.}}$ , $^\circ\text{C}$	Плотность $d$ , г/см <sup>3</sup>	Выход, %
3-ФАМА	0.14 : 0.86	160–180	–	53
	0.27 : 0.73	185–202	–	48
	0.41 : 0.59	180–190	1.2140	44
4-ФАМА	0.37 : 0.63	205–216	–	56
	0.35 : 0.65	150–175	–	51
	0.43 : 0.57	180–200	1.2930	48
	0.55 : 0.45	195–206	–	37
8-ФАМА	0.33 : 0.67	180–200	–	55
	0.47 : 0.53	175–185	1.3390	46
12-ФАМА	0.09 : 0.91	180–200	–	30
	0.14 : 0.86	260–274	–	24
	0.51 : 0.49	275–290	1.3820	14

Состав сополимеров определяли по содержанию атомов азота и путем количественной обработки спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Полученные данные свидетельствуют о хорошей сходимости результатов оценки состава сополимеров двумя независимыми методами (табл. 1). Дисбаланс в содержании атомов азота и фтора не обнаружен, что свидетельствует об отсутствии реакции элиминирования фтористого водорода.

Данные табл. 1 и рис. 2, на котором представлена зависимость состава сополимеров от соотношения  $M_1$  и  $M_2$  в исходной смеси, свидетельствуют об обогащении сополимеров звеньями ФАМА, независимо от состава исходной смеси мономеров, что хорошо согласуется с константами сополимеризации (табл. 2) и является косвенным подтверждением меньшей реакционной способности ВТ.

Увеличение длины бокового алкильного заместителя ФАМА не сказывается на константах относительной реакционной способности в реакциях их с ВТ.

Характеристическая вязкость сополимеров ВТ–ФАМА увеличивается с возрастанием содержания фтора в боковом алкильном заместителе (рис. 3). Выход и физические свойства синтезированных сополимеров представлены в табл. 3.

Сополимеры хорошо растворимы в ацетонитриле, ацетоне, бутилацетате и полярных органических растворителях. Из растворов сополимеров могут быть получены прозрачные пленки и тонкие эластичные нити. Все образцы обладают устойчивостью к агрессивным средам (98%-ная  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 50%-ная  $\text{NaOH}$ ). Сополимеры на основе ВТ и ФАМА, в первую очередь с краевым атомом фтора, обладают олеофобным и гидрофобными свойствами: ткани – шерсть, хлопок и целлофано-

вые пленки, обработанные 1–3%-ным раствором сополимера в ацетоне, не смачиваются водой и не разрушаются. Убыль массы после кипячения в воде составляет ~0.1%.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронков М.Г., Лопырев В.А., Кухарская Э.В., Ермакова Т.Г., Татарова Л.А., Звягин В.Б., Воронкова В.М. // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58. № 1. С. 190.
2. Татарова Л.А., Ермакова Т.Г., Лопырев В.А., Кедрина Н.Ф., Разводовский Е.Ф., Берлин А.А., Ениколопан Н.С., Воронков М.Г. А.с. 823386 СССР // Б.И. 1981. № 15. С. 93.
3. Зинченко В.И., Макаров А.С., Лопырев В.А., Ермакова Т.Г., Татарова Л.А. // Хранение и переработка сельхозсырья. 2000. № 3. С. 29.
4. Пат. 4766189 США. 1988 // РЖХим. 1989. 12Т332П.
5. Корягина Е.Л. // Пласт. массы. 1996. № 2. С. 39.
6. Будовская Л.Д., Иванова В.Н., Оскар Л.Н., Тихонова Л.Ю., Шаманин В.В., Лаврентьев В.К., Баклагина Ю.Г., Денисов В.М. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 5. С. 1231.
7. Яблонский О.П., Ильин А.А., Рябинин Б.В., Могилович М.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1997. Т. 40. Вып. 2. С. 43.
8. Будовская Л.Д., Иванова В.Н., Оскар Л.Н., Лукасов С.В., Баклагина Ю.Г., Сидорович А.В., Наследов Д.М. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 561.
9. Karpatyova A., Barton J. // Makromol. Chem. 1990. V. 191. N. 12. S. 2901.
10. Татарова Л.А., Морозова И.С., Ермакова Т.Г., Лопырев В.А., Кедрина Н.Ф., Ениколопан Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 1. С. 14.
11. Ермакова Т.Г., Кузнецова Н.П., Анненков В.В. // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. № 6. С. 1004.
12. Ермакова Т.Г., Татарова Л.А., Кузнецова Н.П. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67. № 5. С. 859.
13. Гольдин Г.С., Авербах К.О., Некрасова Л.А., Лавыгин И.А., Лейтан О.В., Чалбышева Н.В. // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58. № 6. С. 1349.
14. Johnson L.F., Heatley F., Bovey F.A. // Macromolecules. 1970. V. 3. № 1. P. 175.

## Free-Radical Copolymerization of 1-Vinyl-1,2,4-triazole with Fluoro-Containing Alkyl Methacrylates

N. P. Kuznetsova, L. V. Kanitskaya, S. V. Fedorov, and T. G. Ermakova

*Irkutsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,  
ul. Favorskogo 1, Irkutsk, 664033 Russia*

**Abstract**—The free-radical copolymerization of 1-vinyl-1,2,4-triazole with fluoro-containing alkyl methacrylates, such as 1,1,3-trihydrotetrafluoropropyl methacrylate, 1,1,5-trihydrooctafluoroamyl methacrylate, 1,1,7-trihydrodecafluoroheptyl methacrylate, and 1,1-dihydrotrifluoroethyl methacrylate, in DMF was studied. It was shown that fluoroalkyl methacrylates are more active in copolymerization than 1-vinyl-1,2,4-triazole. The reactivity ratios were determined, and the Alfrey–Price reactivity parameters were evaluated.