

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

СИНТЕЗ ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ФТОРОКСИАЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ*Зарипова Райима Шариповна*

*канд. хим. наук, Ташкентский фармацевтический институт,
Узбекистан, г.Ташкент
E-mail: rayima@list.ru*

Ахмедова Нилуфар Баходировна

*ассистент, Ташкентский фармацевтический институт,
Узбекистан, г.Ташкент
E-mail: chemistry.96@mail.ru*

SYNTHESIS AND RESEARCH OF RADICAL POLYMERIZATION
OF FLUOROXYALKYLMETACRYLATES*Rayima Zaripova*

*Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Tashkent Pharmaceutical Institute,
Uzbekistan, Tashkent*

Nilufar Akhmedova

*Assistant, Tashkent Pharmaceutical Institute,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

В статье рассматривается синтез сложных эфиров метакриловой кислоты и флуоресцентных атомов кислорода, содержащих атомы фтора и кислорода. Определены порядок реакции и энергия активации процесса по количеству мономера и инициации. Скорость иницирования и $K_p/K_t^{0.5}$ рассчитываются. Диспропорция в процессе полимеризации фтороалкилметакрилатов объясняется пространственными барьерами, обусловленными различием в длине спиртовых радикалов.

ABSTRACT

Two new fluoroxyalkylmethacrylates differed in lengths of fluoroxyalkyl radicals at the carbonyl group have been synthesized. Order of reactions according to concentration of monomer and initiator and also values of the activation energy has been defined. Initiation rates and $K_p/K_t^{0.5}$ parameter were determined on the base of the results of investigation of the kinetics peculiarities of the polymerization process. Peculiarities of the polymerization of these monomers have been explained by the influence of steric factors on long fluoroxyalkyl radicals.

Ключевые слова: фтороалкилакрилатов, метакрилаты, паратолуольсульфокислота, инициатор, абсолютном метанол, радикальной полимеризации, радикальной полимеризации, ИК-спектроскопия, термическая устойчивость.

Keywords: fluoroalkylacrylates, methacrylates, paratoluene sulfonic acid, initiator, absolute methanol, radical polymerization, radical polymerization, IR-spectroscopy, thermal stability.

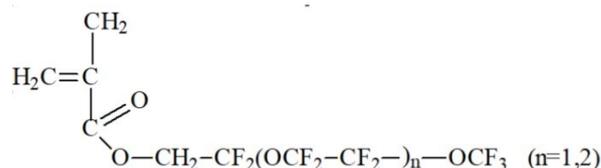
Введение. В настоящее время гомо- и сополимеры 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) находят все большее применение в различных областях народного хозяйства и медицины. Благодаря наличию в своей структуре, гидроксильной (гидрофильной) группы полимеры ГЭМА широко применяются в частности для изготовления глазных контактных линз.

Основными требованиями, предъявляемыми к материалам из которых изготавливаются контактные линзы, являются: высокая кислородопроницаемость, низкое значение показателя преломления и умеренные гидрофильные свойства.

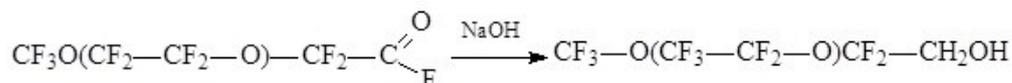
Данных о синтезе и полимеризации фтороалкилакрилатов, состоящих в основном из повторяющихся –CF₂-групп, в литературе мало [1-3].

Экспериментальная часть. Мы синтезировали новые метакрилаты, содержащие фторкислород содержащие спиртовые радикалы и исследовали основные кинетические закономерности их радикальной полимеризации.

Синтезировали новые фторокислородсодержащие метакрилаты следующего строения:



Необходимые для синтеза соответствующих метакрилатов 1,1-дигидроперфтороксиспирты получили восстановлением фторангидридов перфтороксимоникарбоновых кислот боргидридом натрия в среде сухого диоксана по схеме:



Благодаря сильному отрицательному эффекту перфтороксирадикалов гидроксильная группа 1,1-дигидроперфтороксиспиртов имеет явно выраженный кислый характер, поэтому общеизвестные кислотные катализаторы этерификации дают низкие выходы (35-40%).

Исходя из этого, для синтеза мономеров использовали метод пере этерификации. В качестве катализатора, в соответствии с данными работы [4] использовали паратолуольфокислоту. Состав и строение синтезированных соединений подтверждены элементным анализом и ИК-спектрами. Синтезированные мономеры имели следующие константы:

1,1-гидро-3.6-диоксиперфторгептилметакрилат (ФОАМА-1) – $T_{\text{кип}}=324$ К при 2,03 кПа, $d_n=1400$ кг/м³, $n_D^{20}=1.3206$; 1.1-гидро-3.6.9-триоксиперфтордецилметакрилат (ФОАМА-2) – $T_{\text{кип}}=353$ К при 2,6 кПа, $d_n=1470$ кг/м³, $n_D^{20}=1.3017$.

Кинетику радикальной полимеризации фтороксиалкилметакрилатов изучали dilatометрическим методом в растворе метилэтилкетона в присутствии динитрила изомасляной кислоты (ДАК) при 293-333 К. ДАК

перекристаллизовывали из раствора в абсолютном метаноле, $T_{\text{пл}}=375$ К. В качестве эффективного ингибитора применяли диэтилового эфира и гексана, $T_{\text{пл}}=388$ К.

При изучении кинетики полимеризации концентрация мономера варьировалась в пределах 0,25-1,0 моль/л. Для определения скорости инициирования использовали метод акцептора [5]. Величину $K_p/K_t^{0.5}$ определяли из уравнения общей скорости полимеризации и скорости инициирования.

Результаты и их обсуждение. Результаты исследований влияния концентрации мономера на скорость полимеризации фтороксиметакрилатов показали, что с увеличением ее выходы полимеров также увеличивается (рис. 1, а, б).

При одинаковых концентрациях ФОАМА-1 больше, чем в случае ФОАМА-2. На основании найденных значений начальной скорости полимеризации построена логарифмическая зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера. Найденные значения порядка реакций по мономеру равны 1,60 ФОАМА-1 и 1,67 для ФОАМА-2. Изучением кинетики полимеризации при различных концентрациях ДАК найдены

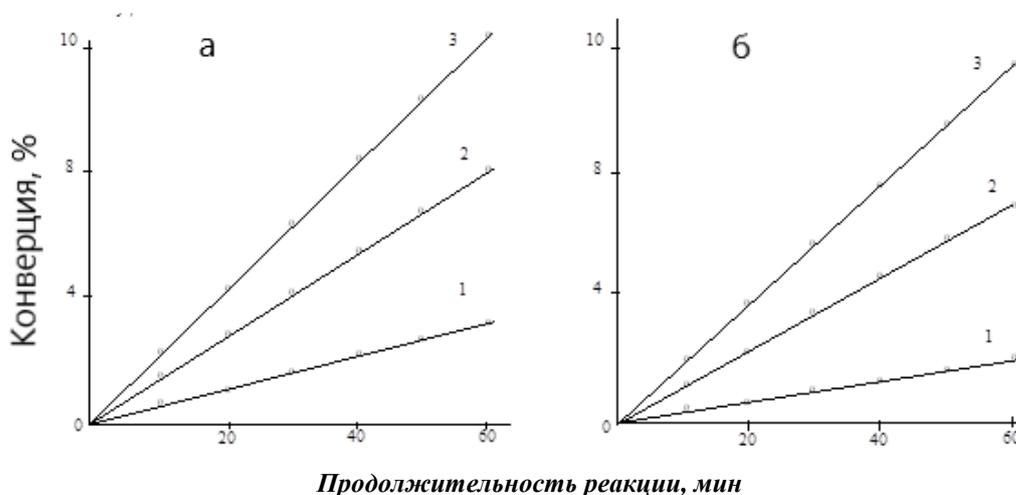


Рисунок 1. Зависимость выхода поли-ФОАМА-1 (а) и поли-ФОАМА-2 (б) от времени реакции: 1,2,3-концентрации мономера-0,25; 0,50; 0,75 моль*л соответственно. (1)= $6.93 \cdot 10^{-3}$ моль*л, $T=333$ К.

Порядки реакции по инициатору (рис. 2, а, б). Эмпирические зависимости скорости полимеризации от концентрации, реагирующих компонентов описываются уравнениями

$$V_{\text{ФОАМА-1}} = K_1[M]^{1.60}[I]^{0.50}$$

$$V_{\text{ФОАМА-2}} = K_2[M]^{1.67}[I]^{0.55}$$

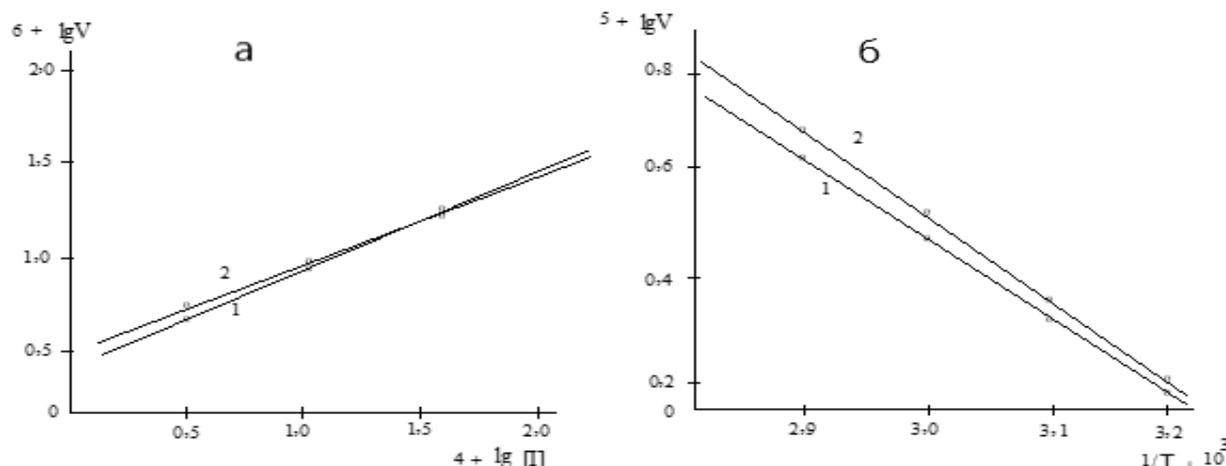


Рисунок 2. Логарифмическая зависимость скорости полимеризации от концентрации инициатора (а) и от обратной температуры (б); 1,2- соответственно ФОАМА-1 и ФОАМА-2.

Зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера и отклонения эмпирического уравнения от уравнения классической кинетики дают основание полагать, что в исследуемом интервале концентраций мономера (0,25-1,0 моль/л) происходит частичная дезактивация первоначальных радикалов [6]. Доля дезактивирующихся первоначальных радикалов будет зависеть от концентрации мономера, т. е. уменьшение содержание мономера в реакционной

смеси снижает скорость расходования первичных радикалов на реакцию инициирования полимерных цепей.

На рис. 2, б приведена температурная зависимость логарифма скорости полимеризации. Расчеты показали, что для изучения мономеров выполняется уравнение Аррениуса и общая энергия активации процесса, вычисленная по тангенсу угла наклона полученной прямой, равна 47,6 кДж/моль для ФОАМА-1 и 60,2 кДж/моль для ФОАМА-2

Таблица 1.

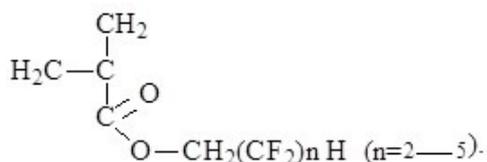
Определение $K_p/K_0^{0.5}$ при полимеризации фтороксиметакрилатов

т.к	$[X] \cdot 10^4$ моль/л	$t_{\text{ind}}, \text{с}$	$V \cdot 10^5, \bar{\text{моль/л, с}}$	$V_{\text{ин}} \cdot 10^5, \bar{\text{моль/л, с}}$	$K_p/K_0^{0.5}$	$E_{\text{сум}}$ кДж/моль
ФОАМА-1						
313	5,12	1920	2,42	4,16	4,25	47,6
	6,11	2830				
	7,64	5400				
333	5,12	2220	8,75	4,42	4,74	
	6,11	2340				
	7,64	3500				
ФОАМА-2						
313	5,12	4160	2,17	2,46	4,90	60,2
	6,11	5410				
	7,64	6780				
333	5,12	2280	3,18	3,75	5,85	
	6,11	3840				
	7,64	4200				

Важной характеристикой полимеризационного процесса является величина $K_p/K_0^{0.5}$. При одинаковых скоростях иницирования скорость полимеризации различных мономеров пропорциональна $K_p/K_0^{0.5}$. В

таблице представлены значения скоростей процесса полимеризации и значение $K_p/K_0^{0.5}$.

Введение дополнительной $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-$ группы в спиртовый радикал фтороксиметакрилатов общей формулы.



Факт уменьшения общей скорости полимеризации и повышения значения энергии активации при полимеризации аналогичных фторметакрилатов, инициированной, в частности ультрафиолетовым облучением, отмечено и в работе [2].

По-видимому, наличие длинных оксифторэтильных групп в α -положении к сложноэфирной группе в

молекуле акрилата создает определенные стерические препятствия для полимеризации, экранируя $\text{C}=\text{C}$ связи от атаки свободными радикалами.

ВЫВОДЫ. Впервые изучена кинетика радикальной полимеризации двух фторкислородсодержащих метакрилатов, различающихся длиной спиртового радикала. Показано, что в отличие от имеющихся фторакрилатов, содержащих в спиртовом радикале повторяющиеся $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ группы, в исследованных нами фторкислородсодержащих метакрилатах увеличение числа $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-$ групп приводит к заметному уменьшению скорости полимеризации, что связано с более высокой гибкостью фторкислородсодержащих цепей.

Список литературы:

1. Yamada B., Otsu N., Imoto M. // I/Polym. Sci. 1984. V.22. P.2381-2392.
2. Череп Е.И., Самарина А.В. // Тез.докл. Всесоюзной конференции. «Радикальная полимерация». Горький. 1989, С.138
3. Ефремова Е.Л., Варгасова Н.А., Зубов В.П., // Пласт.массы. 1991.
4. Гольдинг Г.А., Авербах К.О., Некрасова Л.А. // ЖПХ. 1985. №6. С.1349-1353.
5. Багдасарьян Х.С.// теория радикальной полимеризации. М. 1999. С.30-31.
6. Губанов В.А., Бретцке Е.Б., Долгопольский И.М.// высокомолекулярные соединения. 1989. (А) №7-8. С.1843-1848.