

Синтез Исследование Радикальной Полимеризации Фтороксиалкилметакрилатов

1. Зарипова Райима Шариповна
2. Пулатова Феруза Азатбековна
3. Абзалова Зумрад Жураевна
4. Яхшиева Юлдузхон Рустамовна
5. Дусмуротов Максуд
Мансурович

Received 2nd Mar 2023,
Accepted 3rd Apr 2023,
Online 6th May 2023

¹ канд.хим.наук, Ташкентский
фармацевтический институт,
Узбекистан, г.Ташкент
rayima@list.ru

² доцент, канд.хим.наук, Ташкентский
фармацевтический институт,
Узбекистан, г.Ташкент

^{3,4,5} ассистент, Ташкентский
фармацевтический институт,
Узбекистан, г.Ташкент

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 количествам мономера и иннервации, скорость инициирования. Диспропорция в процессе полимеризации фтороксиалкилметакрилатов объясняется пространственными барьерами, обусловленными различием в длине спиртовых радикалов.

Key words: фтороалкилакрилаты, метакрилаты, паратолуольсульфокислота, инициатор, абсолютный метанол, радикальная полимеризация, ИК-спектроскопия, термическая устойчивость.

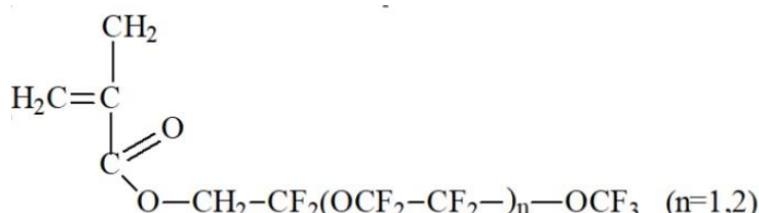
Введение. В настоящее время гомо- и сополимеры 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) находят все большее применение в различных областях народного хозяйства и медицины. Благодаря наличию в своей структуре, гидроксильной (гидрофильной) группы полимеры ГЭМА широко применяются в частности для изготовления глазных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

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

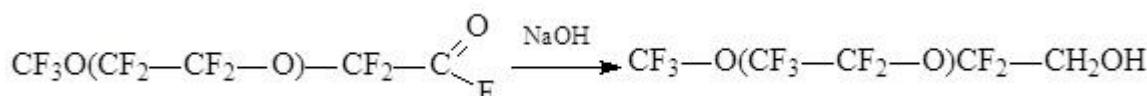
Данных о синтезе и полимеризации фтороалкилакрилатов, состоящих в основном из повторяющихся – CF₂-групп, в литературе мало [1-3].

Экспериментальная часть. Нами синтезированы новые метакрилаты, содержащие фторокислород, спиртовые радикалы и исследовали основные кинетические закономерности их радикальной полимеризации.

Синтезированные новые фторокислородсодержащие метакрилаты имеют следующую строению:



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



Благодаря сильному отрицательному эффекту перфтороксирадикалов гидроксильная группа 1,1-дигидроперфторокиспиртов 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-диоксиперфтогептилметакрилат (ФОАМА-1) – $T_{\text{кип.}}=324$ К при 2,3 кПа, $d_n=1400$ кг/м³, $n_n^{20}=1.3206$; 1.1-гидро-3.6.9-триоксиперфтодецилметакрилат (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 дилатометрическим методом в растворе метилэтилкетона в присутствии динитрила изомаслянной кислоты (ДАК) при 293-333 К. ДАК перекристаллизовывали из раствора в абсолютном метаноле, $T_{\text{пл.}}=375$ К. В качестве эффективного игибатора применяли диетилового 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 [3]. Величину $K_p/K_0^{0,5}$ 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 для ФОАМА-1 и 1,67 для ФОАМА-2. Изучением кинетики полимеризации при различных концентрациях ДАК найдены

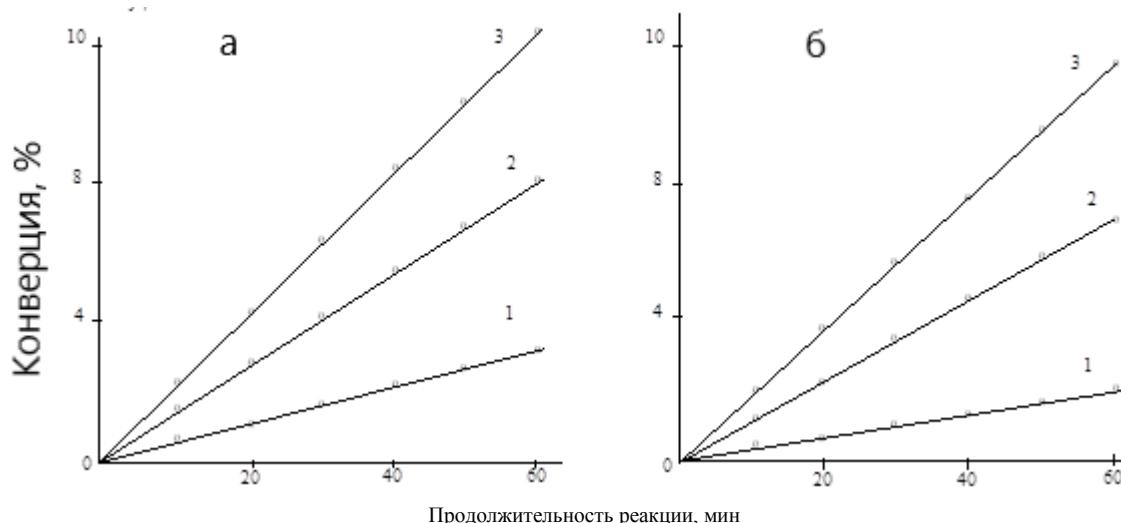


Рис. 1. Зависимость выхода поли-ФОАМА-1 (а) и поли-ФОАМА-2 (б) от времени реакции.

1,2,3-концентрации мономера-0,25; 0.50; 0.75 моль*л соответственно. ($I=6.93 \times 10^{-3}$ моль*л, $T=333$ К).

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

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

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

Зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера и отклонения эмпирического уравнения от уравнения классической кинетики дают основание полагать, что в исследуемом интервале концентраций

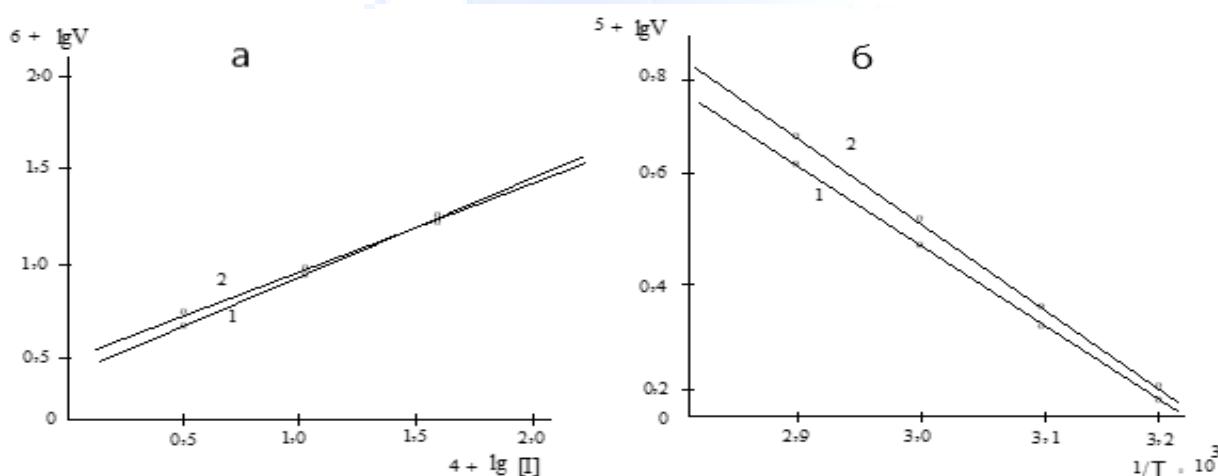


Рис. 2. Логарифмическая зависимость скорости полимеризации от концентрации инициатора (а) и от обратной температуры (б).

1,2- соответственно ФОАМА-1 и ФОАМА-2.

мономера (0,25-1,0 моль/л) происходит частичная дезактивация первоначальных радикалов. 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.

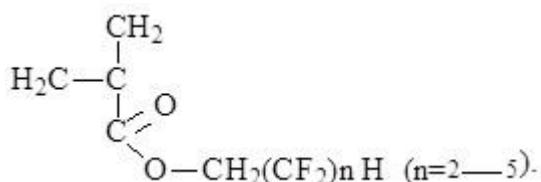
На рис. 2, б приведена температурная зависимость логарифма скорости полимеризации. Расчеты показали, что для изучения мономеров выполняется уравнение Аррениуса и общая энергия активации процесса, вычисленная по тангенсу угла наклона полученной прямой, равна 47,6 кДж/моль для ФОАМА-1 и 60,2 кДж/моль для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

Важной характеристикой полимеризационного процесса является величина $K_p/K_0^{0,5}$. При одинаковых скоростях инициирования скорость полимеризации различных мономеров пропорциональна $K_p/K_0^{0,5}$. В таблице 1 представлены значения скоростей процесса полимеризации и значение $K_p/K_0^{0,5}$ [4].

Таблица 1. Определение $K_p/K_0^{0,5}$ при полимеризации фтороксиметакрилатов

т.к	$[X]*10^4$ моль/л	t_{ind} , с	$V*10^5$, моль/л, с	$-V_{ln}*10^5$, моль/л, с	$K_p/K_0 0,5$	$E_{сум}$ 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				

Введение дополнительной $-CF_2-CF_2-O-$ группы в спиртовый радикал фтороксиметакрилатов общей формулы.



Факт уменьшения общей скорости полимеризации и повышении значения энергии активации при полимеризации аналогичных фторметакрилатов, инициированной, в частности ультрафиолетовым облучением, отмечено и в работе [5].

По-видимому, наличие длинных оксифторэтильных групп в α -положении к сложноэфирной группе в молекуле акрилата создает определенные стерические препятствия для полимеризации, скранируя $C=C$ 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 $-CF_2-CF_2-$ группы, в исследованных нами фторкислородсодержащих метакрилатах увеличение числа $-CF_2-CF_2-O-$ групп приводит заметному уменьшению

скорости полимеризации, что связано с более высокой гибкостью фторкислородсодержащих цепей.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Jiang C., Shen Y., Hunkeler D. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2001.V.39. № 21. P. 3780.
2. Васильев В.В., Дубровский С.А., // Высокомолек. соед. А. 2003. Т.45. № 12. С.2063.
3. Дубровский С.А., Харитонова Л.А. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т.46. № 9. С.1505.
4. Максумова А.С., Пулатова Ф.А. // Синтез четвертичных аммониевых соединений. 2021. С.140.
5. Максумова А.С. Сополимеризация мономерных четвертичных солей N,N-диметиламиноэтилметакрилата с виниловыми мономерами // Узб. хим. журн.- 2004.- № 5.-С. 37-40.

