

УДК 547.464.6.260.2

© 1990 г.

**α-ФТОРАКРИЛАТЫ. СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ****Богуславская Л. С., Пантелейева И. Ю., Морозова Т. В.,  
Карташов А. В., Чувакин Н. Н.**

Дан обзор работ по синтезу и свойствам нового класса мономеров — производных  $\alpha$ -фторакриловой кислоты. Рассмотрены перспективные области применения синтетических полимерных материалов на основе  $\alpha$ -фторакрилатов.

Библиография — 115 ссылок.

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

I. Введение	· · · · ·
II. Методы синтеза $\alpha$ -фторакриловой кислоты и ее производных	· · · · ·
III. Физические и химические свойства производных $\alpha$ -фторакриловой кислоты	· · · · ·
IV. Свойства и применение полимеров	· · · · ·

**I. ВВЕДЕНИЕ**

Полимеры на основе акрилатов имеют важное значение в современной технике и технологии. В ряду этих полимеров особое место принадлежит полиметилметакрилату — прозрачному, ударопрочному, теплостойкому материалу оптического назначения. В начале 50-х годов уже было известно, что полиметил- $\alpha$ -фторакрилат по своим физико-механическим свойствам существенно превосходил полиметилметакрилат. Однако в эти годы еще не были найдены методы синтеза  $\alpha$ -фторакрилатов, которые дали бы возможность широко исследовать свойства материалов на основе мономеров этого класса. Поиски удобных методов синтеза  $\alpha$ -фторакриловой кислоты и ее производных систематически проводились во многих развитых странах мира на протяжении последних десятилетий, но только в 80-х годах были опубликованы результаты разносторонних исследований поли- $\alpha$ -фторакрилатов, определившие перспективные области применения этих фторполимеров.

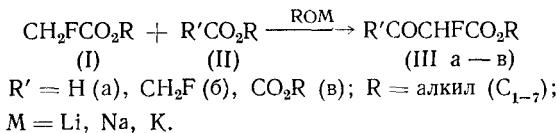
В настоящей статье дан обзор опубликованных работ по  $\alpha$ -фторакрилатам и их полимерам с целью не только продемонстрировать имеющиеся достижения в этой области химической науки, но и определить направление исследований, которые могли бы привести к быстрейшему практическому использованию этих превосходных синтетических материалов.

**II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА  $\alpha$ -ФТОРАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ****1. Методы, основанные на реакциях конденсации производных фторуксусной и фтормалоновой кислот с карбонильными соединениями**

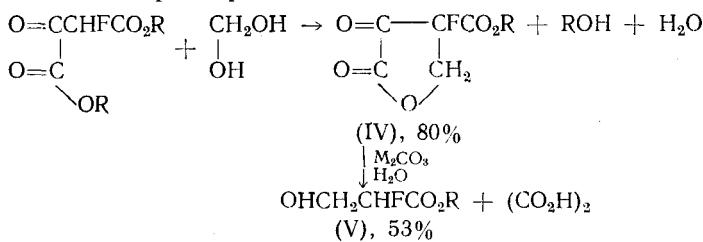
Одним из наиболее распространенных методов синтеза  $\alpha$ -фторакрилатов до недавнего времени являлся метод, основанный на перекрестной конденсации Кляйзена алкилмонофторацетатов с эфирами муравьиной и щавелевой кислот в присутствии сильных оснований.

Обычно реакцию проводят в среде растворителя (тетрагидрофурана, эфира, бензола, метиленхлорида), а в качестве оснований используют гидриды и алкоголяты щелочных металлов. Предполагается, что на пер-

вой стадии этой реакции происходит нуклеофильное присоединение карбаниона из фторацетата (I) к сложному эфиру (II) с образованием формил-, монофторацетил или оксалиацетата (III а—в) [1—5].

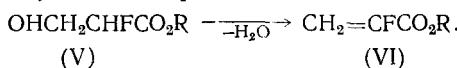


Наибольшее число работ, в которых получены воспроизводимые результаты по синтезу  $\alpha$ -фторакрилатов, базируется на использовании оксалилфторацетатов (III в) [6—9], при конденсации которых с пара-формом образуется лактон (IV). В работах [6, 7] такой лактон (IV), R=Et, выделен и охарактеризован.

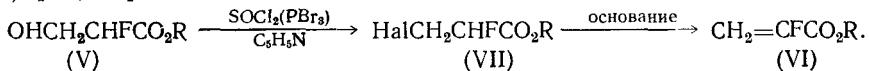


Гидролиз лактона (IV) в присутствии слабых оснований (карбонатов или гидрокарбонатов щелочных металлов) приводит к 2-фтор-3-гидроксиэфирам (V) [6—11].

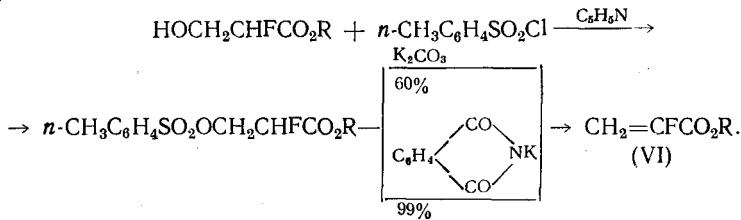
В некоторых патентах превращение эфиров (V) в  $\alpha$ -фтор-акрилаты (VI) осуществляют путем дегидратации [12, 13].



2-фтор-3-гидроксиэфиры (V) можно превратить в эфиры 2-фтор-3-галогенпропановых кислот (VII), обрабатывая их тионилхлоридом или трехбромистым фосфором в присутствии пиридинина [14]. Под действием оснований (гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов, аммиака, первичных, вторичных и третичных аминов) эфиры (VII) легко отщепляют галогенводород, образуя эфиры  $\alpha$ -фторакриловой кислоты (VI) [15, 16].



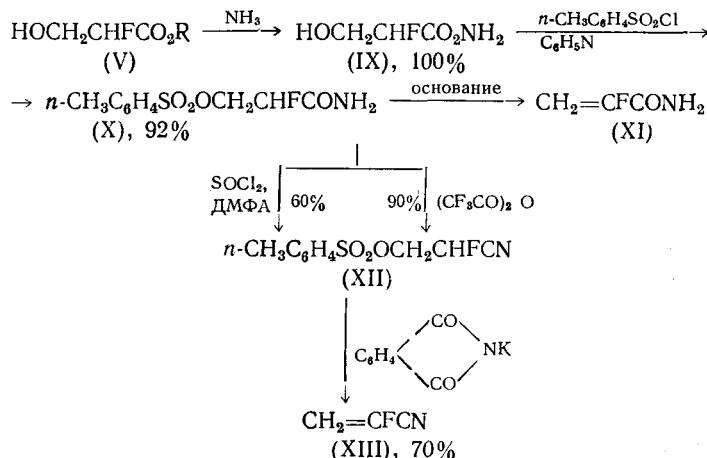
Описаны способы превращения эфиров (V) в тозилоксипроизводные (VIII) путем обработки их хлорангидридом *n*-толуолсульфокислоты [10, 11].



Используя 2-фтор-3-тозилоксипроизводные (VIII), можно получить также амид  $\alpha$ -фторакриловой кислоты. Для этого из эфира (V) после обработки его аммиаком получают амид 2-фтор-3-гидроксипропановой кислоты (IX), который переводят в тозилоксипроизводное (X). При действии на тозилат (X) метилатом натрия или фталимидом калия получают амид  $\alpha$ -фторакриловой кислоты (XI) [10, 11].

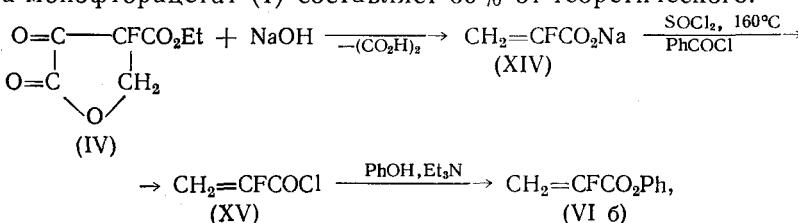
Дегидратация амида (X) с помощью тионилхлорида в диметилформамиде или ангидрида трифтормуксусной кислоты позволяет получить 2-фтор-3-тозилоксипропионитрил (XII) [17, 18], из которого под дей-

ствием фталимида калия образуется нитрил  $\alpha$ -фторакриловой кислоты (XIII).



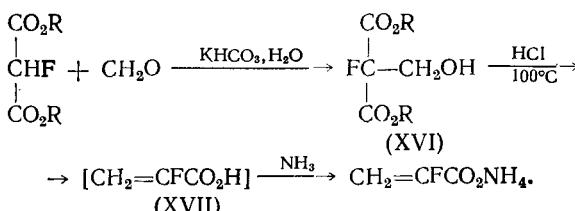
Нитрил (XIII) можно получить непосредственно дегидратацией  $\alpha$ -фторакриламида (XI) фосфорным ангидридом, однако выход нитрила по такому способу значительно ниже [9, 10].

Синтез акриловых эфиров  $\alpha$ -фторакриловой кислоты на основе лактона (IV) проводят через стадию выделения соли  $\alpha$ -фторакриловой кислоты (XIV) [20, 21]. Это обусловлено тем обстоятельством, что в лактоне (IV) R может быть лишь алкильным, но не арильным радикалом, так как феноляты щелочных металлов являются недостаточно сильными основаниями для инициирования реакции Кляйзена при синтезе лактона (IV). Соль (XIV) переводят в хлорангидрид  $\alpha$ -фторакриловой кислоты (XV) под действием бензоилхлорида [11], либо тионилхлорида [20, 21]. При реакции хлорангидрида (XV) и фенола с использованием в качестве акцептора HCl триэтиламина образуется фениловый эфир  $\alpha$ -фторакриловой кислоты (VI б). Выход неочищенного продукта в расчете на монофторацетат (I) составляет 60% от теоретического.



Недавно для синтеза эфиров  $\alpha$ -фторакриловой кислоты стали использовать реакцию нуклеофильного присоединения диалкиловых эфиров фтормалоновой кислоты к формальдегиду в присутствии оснований (пиперидина, карбонатов и гидрокарбонатов щелочных металлов) [19, 22—27].

Первичными продуктами этой реакции являются диалкиловые эфиры  $\alpha$ -фтор- $\alpha$ -гидроксиметилмалоновой кислоты (XVI). Эфиры (XVI) гидролизуют и декарбоксилируют в кислой среде при повышенных температурах. Полученную кислоту (XVII) превращают в аммонийную соль и далее обычными способами получают арил- и алкил- $\alpha$ -фторакрилаты (VI).

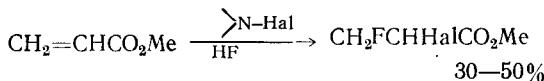


Выход  $\alpha$ -фторакрилатов (VI) не превышает 50% в расчете на фтормалонаты.

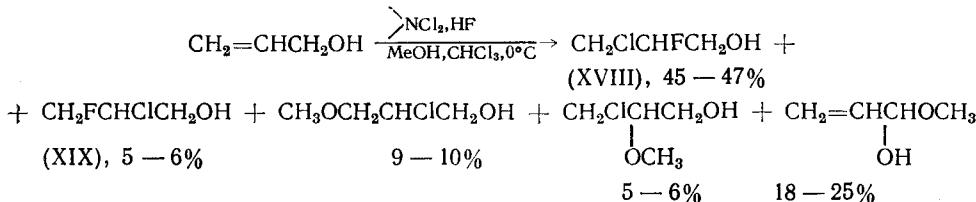
## 2. Методы, основанные на реакциях сопряженного галогенфторирования пропеновых соединений

Со времени открытия Бауэрсом метода сопряженного галогенфторирования непредельных соединений N-галогенамидами в безводном фтористом водороде [28, 29] некоторые исследователи предприняли поиски путей введения фтора в  $\alpha$ -положение к карбоксильной группе [30—33].

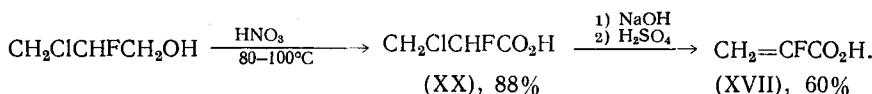
Как и следовало ожидать, электрофильное галогенфторирование метилакрилата N-галогенамидаами (N-бромацетамидом, 1,3-дибром-5,5-диметилгидантоином, гексахлормеламином) в среде HF независимо от типа добавленного растворителя и температуры реакции (в пределах от 0 до  $-78^{\circ}\text{C}$ ) дает с умеренными выходами 3-фтор-2-галогенпропаноаты:



2-фтор-3-галогенпропаноаты образуются в этих реакциях лишь как небольшие примеси [33, 34]. Синтез предшественников  $\alpha$ -фторакрилатов — 2-фтор-3-галогенпропаноатов осуществлен путем галогенфторирования аллилового спирта, аллилацетата, аллилтрихлорацетата [33, 35]. Наиболее тщательно изучено хлорфторирование аллилового спирта гексахлормеламином и безводным HF в метаноле [35, 36]. Даже в оптимальных условиях этой реакции выход 2-фтор-3-хлорпропанола (XVIII) не превышает 50%. Реакция сопровождается многочисленными побочными процессами — образование изомерного фторхлорпропанола (XIX), метоксихлор- и дихлорпропанолов, а также окислением аллилового спирта в акролеин:



Выделенный хлорфторпропанол (XVIII) с высоким выходом окислен азотной кислотой в 2-фтор-3-хлорпропановую кислоту (XX), которая после дегидрохлорирования метанольным раствором  $\text{NaOH}$  и подкисления дает с хорошим выходом  $\alpha$ -фторакриловую кислоту (XVII):

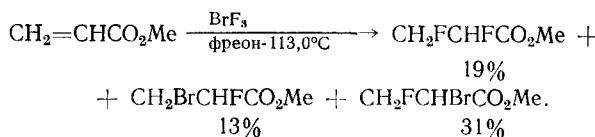


Попытки улучшить выход 2-фтор-3-хлорпропанола (XVIII) путем защиты гидроксильной группы аллилового спирта от окисления в акролеин (хлорфторирование аллилацетата, аллилтрихлор- и аллилтрифторацетатов) не привели к желаемому результату [36], так как значительно повысился выход изомерного хлорфторпропанола (XIX). Присутствие этого спирта в 2-фтор-3-хлорпропаноле (XVIII) приводит при дальнейшем окислении и дегидрогалогенировании к трудно отделяемой примеси —  $\alpha$ -хлоракриловой кислоте [35].

### 3. Методы, основанные на реакциях фторирования пропеновых и галогенпропановых производных фторидами галогенов

Первые попытки применить для синтеза  $\alpha$ -фторакрилатов трифторми-брома предприняты Якубовичем с соавт. [37]. При взаимодействии метилакрилата с  $\text{BrF}_3$  (молярное отношение акрилат:  $\text{BrF}_3 = 2$ ) в среде

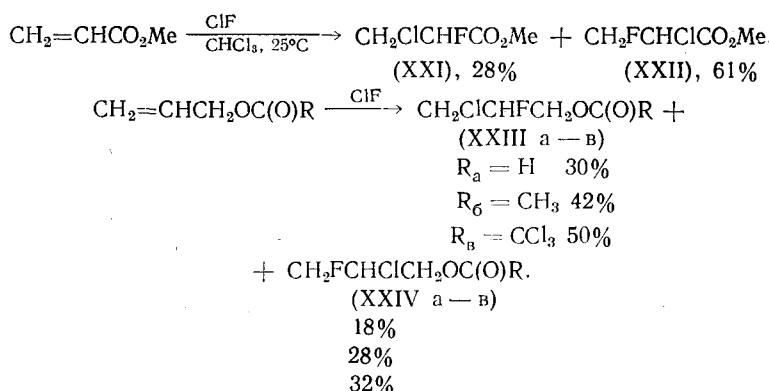
фреона-113 получена с суммарным выходом 63% смесь дигалогенпропаноатов:



Из этой смеси дегидрогалогенированием триэтиламином с низким выходом получен метил- $\alpha$ -фторакрилат.

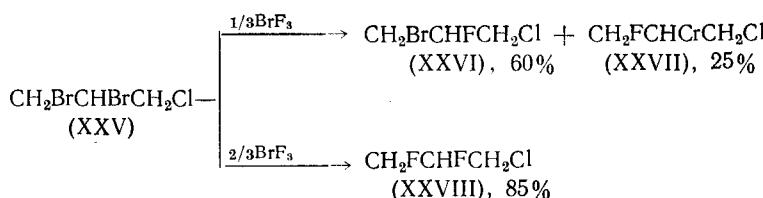
Позднее вновь исследовались препаративные возможности использования фторидов галогенов для этой цели [38—42].

Изучено хлорфторирование метилметакрилата и эфиров аллилового спирта стехиометрическим количествомmonoфторида хлора в среде инертных растворителей ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ ) [38]. В этих условиях  $\text{ClF}$  гладко присоединяется по  $\text{C}=\text{C}$ -связям этих ненасыщенных эфиров, однако выход предшественников  $\alpha$ -фторакрилатов — эфиров (XXI) и (XXIII а-в) не превышает 50% из-за нерегиоспецифичности присоединения:



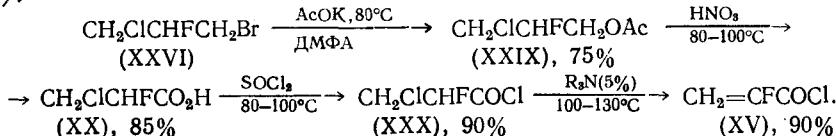
Использование HF в качестве среды при хлорфторировании в случае аллильных производных не улучшает выход нужных региоизомеров (XXIII а-в), а в случае метилакрилата резко снижает выход изомера (XXI) [36].

Для целей синтеза производных  $\alpha$ -фторакриловой кислоты использована способность фторидов галогенов замещать атомы брома у насыщенного углерода на фтор [39—43]. Эта реакция оказалась в ряде случаев более селективной, чем присоединение по кратной связи. На основе 1,2-дигалоген-3-хлорпропана (XXV), который с количественным выходом получается бромированием аллилхлорида, разработаны методы синтеза двух фторированных ключевых соединений — 1-бром-2-фтор-3-хлор-(XXVI) и 1,2-дифтор-3-хлор-(XXVIII) пропанов [43].



Бромфторхлорпропан (XXVI) легко отделяется от изомера (XXVII); при взаимодействии (XXVI) с ацетатом калия в диметилформамиде в присутствии межфазного катализатора — триэтилбензиламмонийхлорида с хорошим выходом дает 2-фтор-3-хлорпропилацетат (XXIX). Ацетат (XXIX) легко и с высоким выходом окисляется концентрированной азотной кислотой в 2-фтор-3-хлорпропановую кислоту (XX), а последняя с тионилхлоридом дает соответствующий хлорангидрид (XXX). Хлорангидрид (XXX) реагирует с ацетатом калия в диметилформамиде в присутствии межфазного катализатора — триэтилбензиламмонийхлорида с хорошим выходом, давая 2-фтор-3-хлорпропилацетат (XXIX).

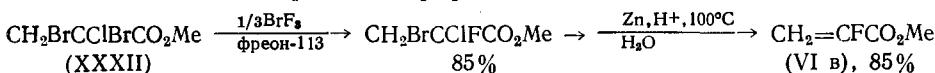
гидрид (XXX) в присутствии катализитических количеств третичных аминов с высоким выходом дает хлорангидрид  $\alpha$ -фторакриловой кислоты (XV).



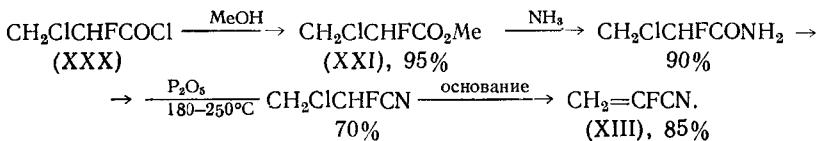
Из хлорангидрида (XV) традиционными методами с высокими выходами получены алкиловые, фторалкиловые, ариловые и фосфорорганические эфиры  $\alpha$ -фторакриловой кислоты [43—45]. Аналогичным путем из дифторхлорпропана (XXVIII) получен фторангидрид  $\alpha$ -фторакриловой кислоты (XXXI).

Эти методы многостадийны, выход  $\alpha$ -фторакрилатов в расчете на димбромхлорпропан не превышает 35%, но степень чистоты мономеров, полученных таким образом, весьма высока.

Метил- $\alpha$ -фторакрилат (VI в) может быть получен более простым путем — из метил-2,3-дигидро-2-хлорпропаноата (XXXII) [43].

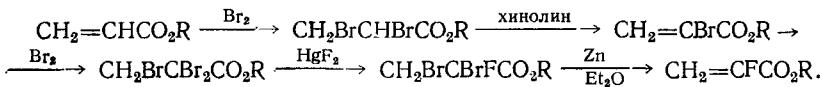


Из хлорангидрида 2-фтор-3-хлорпропановой кислоты (XXX) легко получить  $\alpha$ -фторакрилонитрил (XIII):



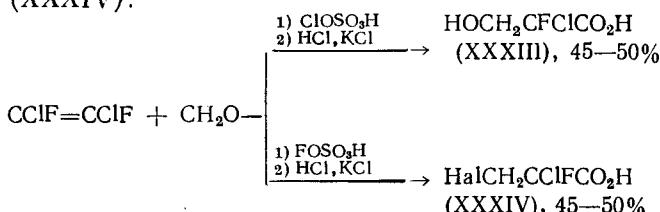
#### 4. Другие методы синтеза $\alpha$ -фторакрилатов

Наиболее ранний способ синтеза алкил- $\alpha$ -фторакрилатов основан на замещении органических бромпроизводных фторидом ртути с последующим дегалогенированием фторпроизводного цинковой пылью [46—49]. Соответствующие эфиры образуются с очень низким выходом (5—15%).



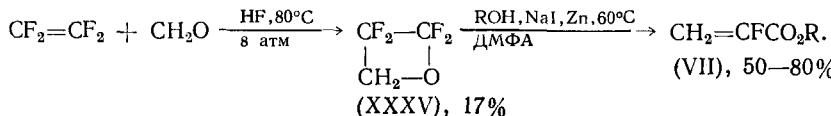
Аналогичным способом могут быть получены и фторалкиловые эфиры  $\alpha$ -фторакриловой кислоты из соответствующих акрилатных аналогов [50].

В ряде работ для синтеза различных  $\alpha$ -фторзамещенных пропановых кислот была использована реакция Принса [12, 13, 15, 51, 52]. Например, конденсация параформальдегида с 1,2-дифтор-1,2-дихлорэтиленом, наиболее эффективно протекающая в среде хлорсульфоновой или фторсульфоновой кислоты, приводит к предшественникам  $\alpha$ -фторакрилатов (XXXIII) и (XXXIV).



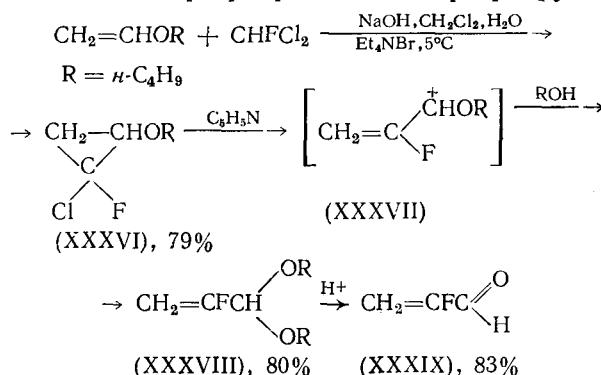
В аналогичных условиях протекает конденсация параформальдегида с трифторэтиленом с образованием 2-фтор-3-оксипропановой и 2-фтор-3-галогенпропановой кислот [13, 15]. Из этих кислот различными способами, как описано в предыдущих разделах, получены алкиловые эфиры  $\alpha$ -фторакриловой кислоты [12—17].

Дальнейшее изучение возможности применения реакции Принса для синтеза  $\alpha$ -фторакрилатов привело к появлению нового исходного соединения для этой цели — 2,2,3,3-тетрафтороксетану (XXXV) [53—57].



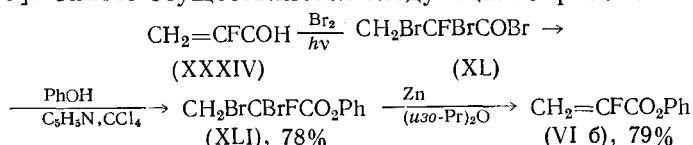
Взаимодействием тетрафтороксетана, галогенидов щелочных металлов и дегалогенирующего агента (мольное отношение 1:0,1—1,5:0,3—3 соответственно) в аprotонных биполярных растворителях в присутствии ингибитора радикальной полимеризации получают фторангидрид  $\alpha$ -фторакриловой кислоты (XXXI), который переводят в эфиры реакцией с соответствующими спиртами [55—57]. По патентным данным процесс получения эфиров может быть осуществлен в одну стадию без выделения фторангидрида. Таким способом с выходом 76% в расчете на оксетан (XXXV) получен также метил- $\alpha$ -фтордейтероакрилат [55].

Оригинальные методы синтеза  $\alpha$ -фторакрилатов разработаны на базе реакции присоединения хлорфторкарбена к простым виниловым эфирам [58–64]. Так, в работе [58] описан крупномасштабный синтез одного из предшественников  $\alpha$ -фторакрилатов — 2-фторакрилена (XXXIX)



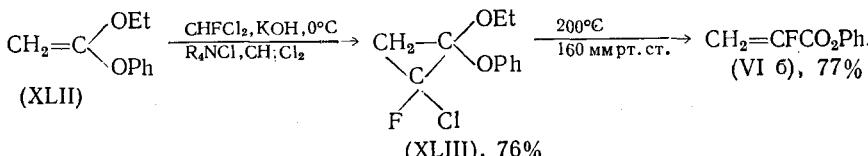
Взаимодействие хлорфторкарбена с бутилвиниловым эфиром приводит к образованию 1-фтор-1-хлор-2-бутоксициклогептана (XXXVI). Термическое раскрытие цикла идет через образование аллильного катиона (XXXVII) до диалкилацетала (XXXVIII), разложение которого приводит к акролеину (XXXIX). Этим способом получено 15 кг  $\alpha$ -фторакролеина.

Далее фторакролеин использовали для получения фенил- $\alpha$ -фторакрилата [59]. Синтез осуществляется следующим образом:



Фторакролеин (XXXIX) смешивают с жидким бромом при  $-5^{\circ}\text{C}$ , затем кипятят при УФ-облучении ртутной лампой. Образовавшийся бромангидрид (XL) превращают обычным способом в фенил-2,3-дигидро-2-фторпропаноат (XLI). Дегалогенирование эфира (XLI) приводит к фенил- $\alpha$ -фторакрилату (VI б) (выход 61% в расчете на  $\alpha$ -фторакролеин).

На базе 1-этокси-1-феноксиэтилена (XLII) разработан еще один способ получения фенил- $\alpha$ -фторакрилата [60—64].



Физические свойства производных  $\alpha$ -фторакриловой кислоты  $\text{CH}_2=\text{CFR}$ 

R	Метод синтеза	Исходное соединение	Выход, % на исходное соединение	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$ (мм рт. ст.)	$n_{\text{D}}^{20}$	$d_4^{20}$	Ссылки
COOH	П. 1	$\text{CH}_2\text{FCO}_2\text{Et}^a$	21—26	—	—	—	[11]
	П. 2	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}^b$	13	—	—	—	[35]
C(O)F	П. 4	$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Me}$	5	—	—	—	[46, 49]
	П. 4	$\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$	65—67	—	—	—	[55, 56]
C(O)Cl	П. 3	$\text{CH}_2\text{BrCHBrCH}_2\text{Cl}$	35—47	28	1,3428	1,2114	[43]
	П. 4	$\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$	45	—	—	—	[65]
CONH <sub>2</sub>	П. 1	$\text{CH}_2\text{FCO}_2\text{Et}$	10—12	60	—	—	[11]
	П. 1	» <sup>Г</sup>	45	65—67	—	—	[26, 27]
CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	П. 3	$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Me}$	24	64	1,4070	1,2786	[37]
	П. 3	$\text{CH}_2\text{BrCHBrCH}_2\text{Cl}$	25—31	60—64	—	1,2980	[43]
CN	П. 1	$\text{CH}_2\text{FCO}_2\text{Et}^b$	13—24	—	—	—	[10, 11, 19]
	П. 1	» <sup>Г</sup>	55	—	—	—	[9]
C(O)H	П. 1	»	20	55 (12)	—	—	[11]
	П. 1	»	17	34—36	—	—	[11, 19]
CO <sub>2</sub> Me	П. 1	»	10	36	—	—	[9]
	П. 4	$\text{CH}_2=\text{CHOBu}$	52,5	71—72	—	—	[58]
CO <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	П. 4	$\text{CH}_2=\text{CHOEt}$	38	80—85	—	—	[64]
	П. 3	$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Me}$	16	90,5—91,7	1,3880	1,1092	[37]
CO <sub>2</sub> Et	П. 3	$\text{CH}_2\text{BrCBrClCO}_2\text{Me}$	68	91	1,3915	1,1140	[43]
	П. 1	$\text{CH}_2\text{FCO}_2\text{Me}$	40	95	—	—	[11, 16]
CO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	П. 4	$\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$	54—56	45 (130)	—	—	[55]
	П. 3	$\text{CH}_2\text{BrCHBrCH}_2\text{Cl}$	26—40	41 (110)	1,390	1,1140	[97]
CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	П. 4	$\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$	35—40 (66)	—	—	—	[53]
	П. 1	$\text{CH}_2\text{FCO}_2\text{Et}$	25—41	107—109	1,3940	—	[3, 6, 7, 10, 11]
	П. 1	»	64	52 (80)	—	—	[9]
	П. 4	$\text{CH}_2\text{BrCBrFCO}_2\text{Et}$	70	110 (728)	1,3940	—	[47, 48]
	П. 3	$\text{CH}_2\text{BrCHBrCH}_2\text{Cl}$	26—40	109 (750)	1,3925	1,0555	[43]
	П. 3	»	—	41 (100)	1,345	1,348	[97]
	П. 4	$\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$	48	28 (30)	—	—	[55]

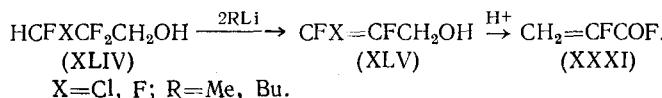
Таблица 1 (окончание)

R	Метод синтеза	Исходное соединение	Выход, % на исходное соединение	T <sub>кип.</sub> , °C (мм рт. ст.)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Ссылки
CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CCl <sub>3</sub>	П. 4	OCH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub>	46	46 (2)	—	—	[55]
CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> H	П. 4	»	49	42 (12)	—	—	[55]
	П. 3	CH <sub>2</sub> BrCHBrCH <sub>2</sub> Cl	38	62 (30)	1,360	1,418	[97]
CO <sub>2</sub> CH(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	П. 1	CHF(CO <sub>2</sub> Et) <sub>2</sub>	32	46,8 (160)	1,3145	1,453	[26, 27]
CO <sub>2</sub> CO(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	П. 1	»	34	47 (150)	—	—	[25]
CO <sub>2</sub> CF(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	П. 1	»	32	40 (123)	—	—	[25, 26]
CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CF(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	П. 3	CH <sub>2</sub> BrCHBrCH <sub>2</sub> Cl	26—40	122 (760)	1,331	1,507	[97]
CO <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> H	П. 3	»	—	63 (30)	1,377	1,514	[97]
CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> H	П. 4	OCH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub>	47	38—42 (4)	—	—	[55]
CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> H	П. 3	CH <sub>2</sub> BrCHBrCH <sub>2</sub> Cl	26—40	70 (21)	1,347	1,548	[43, 97]
CO <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> H	П. 3	»	—	97—101 (17)	1,342	1,632	[97]
	П. 4	OCH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub>	47	86 (4)	—	—	[55]
CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	П. 4	»	37	53 (4)	—	—	[55]
CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(Me) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(Me)CH <sub>2</sub>	П. 4	»	52	48 (2)	—	—	[55]
CO <sub>2</sub> Ph	П. 4	»	42	43—46 (2)	—	—	[55]
	П. 4	CH <sub>2</sub> =CHOEt	40	52—54 (0,5)	—	—	[60, 63, 64]
	П. 4	CH <sub>2</sub> =CFC(O)H	61,5	52—54 (0,5)	—	—	[58]
	П. 1	CH <sub>2</sub> FCO <sub>2</sub> Et	60*	40 (0,2)	—	—	[20, 21]
	П. 3	CH <sub>2</sub> BrCHBrCH <sub>2</sub> Cl	26—40	78 (5)	1,5030	1,1756	[43]
CO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	П. 3	»	—	59 (3)	1,426	1,549	[97]
	П. 1	CHF(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	38	41—42 (1,5)	—	—	[24]
CO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub>	П. 1	» <sup>п</sup>	42	—	—	—	[24 <sup>п</sup> ]
CO <sub>2</sub> C(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	П. 1	»	26	66 (4)	—	—	[25 <sup>п</sup> ]
CO <sub>2</sub> —n-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> P(O)(Ph) <sub>2</sub>	П. 3	CH <sub>2</sub> =CFCOCle	—	—	—	—	[44, 45 <sup>п</sup> ]
CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	П. 2	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> OH	21	81—83 (3)	1,4365	1,2318	[9 <sup>п</sup> ]
CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	П. 2	»	21	66—68 (3)	1,4328	1,1688	[9 <sup>п</sup> ]
CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> Cl	П. 2	»	21	90—93 (4)	1,4631	1,3200	[9 <sup>п</sup> ]

\* T<sub>пл</sub> = 50—51° C (а); 51,5—52 (б); 115—116 (в); 116 (г); 93—95 (д); 144—144,5° C (е); указан выход неочищенного продукта (ж); в работе [24] приведены также значения T<sub>кип.</sub> и T<sub>пл</sub> других эфиров формулы CH<sub>2</sub>=CFCO<sub>2</sub>R, где R=—*n*, *n*-замещенные фенильные радикалы<sup>п</sup>(з) в патенте [25] приведены T<sub>кип.</sub> соединений общей формулы CH<sub>2</sub>=CFCO<sub>2</sub>C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>R, где R=—*n*, *n*-замещенные фенильные радикалы, фурил и тиенил (п); в работах [44, 45] даны также T<sub>пл</sub>  $\alpha$ -фторакрилатов орто- и мета-производных гидроксифенилдифенилфосфонида (к).

Непредельный ацеталь (XLII), взаимодействуя с хлорфторкарбоном, образует 1-фтор-2-фенокси-1-хлор-2-этоксициклогептан (XLIII). Термолизом циклогептана (XLIII) в вакууме получен с хорошим выходом фенил- $\alpha$ -фторакрилат (VI б).

Недавно предложен оригинальный трехстадийный метод синтеза фторангидрида  $\alpha$ -фторакриловой кислоты (XXXL) на основе тетрафтор- и трифторхлорпропилового спирта [65].



На первой стадии проводят дегидрофторирование спирта (XLIV) под действием алкиллития и полученный аллиловый спирт (XLV) превращают во фторангидрид (XXXI) нагреванием с концентрированной серной кислотой.

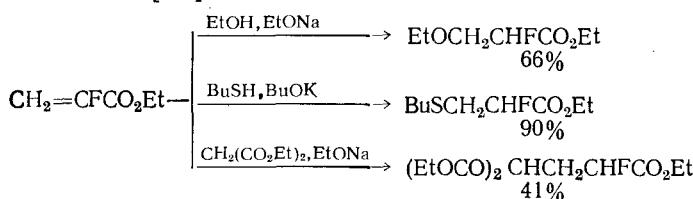
### III. ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ α-ФТОРАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

## 1. Физические свойства

За последние несколько лет получено множество производных  $\alpha$ -фторакриловой кислоты — галогенангидриды, амиды, нитрил, алкиловые, фторалкиловые и ариловые эфиры. Синтез большинства этих соединений осуществлен главным образом с целью получения на их основе гомо- и сополимеров с ценными свойствами. Поэтому большинство имеющихся данных по свойствам производных  $\alpha$ -фторакриловой кислоты содержится в патентной литературе и лишь несколько научных публикаций посвящено исследованию химических свойств алкил- и фторалкил- $\alpha$ -фторакрилатов. В табл. 1 приведены все опубликованные данные о физических свойствах производных  $\alpha$ -фторакриловой кислоты с указанием методов получения, выхода этих мономеров и литературных источников.

## 2. Гетеролитические реакции $\alpha$ -фторакрилатов

Сведения о реакционной способности эфиров  $\alpha$ -фторакриловой кислоты по отношению к нуклеофильным и электрофильным реагентам крайне ограничены [41, 47, 66, 67]. Нуклеофильные реагенты — спирты, меркаптаны, малоновый и ацетаминомалоновый эфиры — в присутствии алкоголятов щелочных металлов легко присоединяются к этил- $\alpha$ -фторакрилату. Ориентация присоединения такова, что нуклеофил присоединяется по концевой электронодефицитной метиленовой группе двойной связи  $C=C$  [66]:

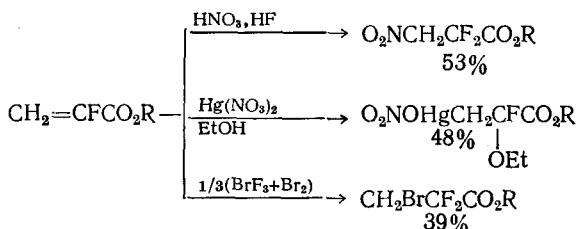


Здесь имеет место полная аналогия с ориентацией присоединения нуклеофилов к незамещенным акрилатам,  $\alpha$ -хлор- и  $\alpha$ -бромакрилатам [68].

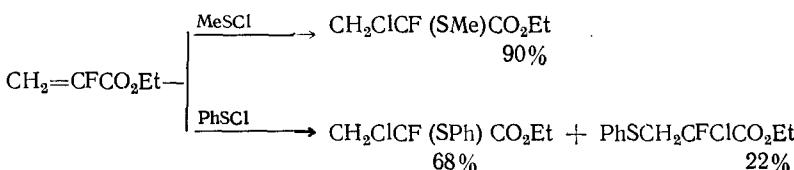
Аммиак и амины не присоединяются по связи  $C=C$  этил- $\alpha$ -фторакрилата, а дают лишь  $\alpha$ -фторакриламиды [66], тогда как к алкил- $\alpha$ -бромакрилатам легко присоединяется аммиак с образованием эфиров 2-бром-3-аминопропановой кислоты [69].

Электрофильные реагенты — фторид нитрония [66], нитрат ртути [66], монофторид брома [41] — также способны присоединяться по углероду к аминокарбоновой кислоте [65].

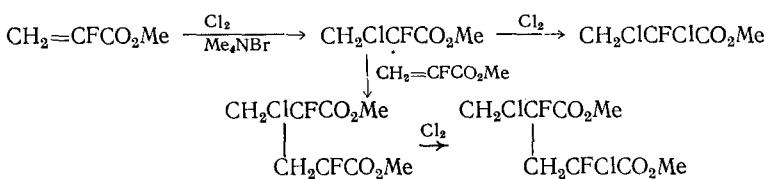
лерод-углеродным кратным связям алкил- $\alpha$ -фторакрилатов. В отличие от незамещенных акрилатов [70]  $\alpha$ -фторакрилаты присоединяют положительно поляризованные фрагменты электрофильных реагентов по  $\beta$ -углероду:



Аналогичным образом электрофильные реагенты присоединяются к метил- $\alpha$ -хлоракрилату [41, 66]. Однако ориентация присоединения таких типичных электрофилов как метил- и фенилсульфенилхлориды к алкил- $\alpha$ -фторакрилатам иная: алкилтио- и арилтио-фрагменты преимущественно присоединяются по  $\alpha$ -углероду [67].



Метил- $\alpha$ -фторакрилат не поглощает молекулярный хлор, однако в присутствии 1—2% тетраметиламмоний бромида реакция с хлором происходит весьма энергично с выделением тепла и в дальнейшем при кипении  $\alpha$ -фторакрилата поглощается почти теоретическое количество  $\text{Cl}_2$ . По-видимому, эта реакция протекает не по анионному механизму, как полагали ранее [71], а по свободнорадикальному, так как побочно образующиеся при хлорировании димеры имеют структуру идентичную радикальным теломерам акрилатов [72]:



Аналогичным образом хлорируется метил- $\alpha$ -хлоракрилат, тогда как метилметакрилат взаимодействует с  $Cl_2$  по электрофильному механизму и образует хлорированные димеры путем образования новых C—O-, а не C—C-связей [71].

### 3. Свободнорадикальные реакции $\alpha$ -фторакрилатов

### а) Радикальная полимеризация

Как отмечалось в предыдущих разделах, синтезы производных  $\alpha$ -фторакриловой кислоты сложны и многостадийны, поэтому получение значительных количеств высокочистых мономеров, необходимых для изучения кинетики полимеризации является крайне трудоемким процессом. Этим, по-видимому, и обусловлено то, что не были проведены систематические исследования кинетики полимеризации  $\alpha$ -фторакриловых мономеров. В настоящее время имеется лишь несколько работ, посвященных этому вопросу [73—79].

Так, в работе [73] исследована радикальная полимеризация этил- $\alpha$ -фторакрилата (ЭФА) в массе при 30° С. Определены элементарные константы роста ( $K_n$ ) и обрыва ( $K_c$ ) цепей, которые приведены в табл. 2.

Таблица 2

Константы роста ( $K_p$ ) и обрыва ( $K_b$ ) цепей для  $\alpha$ -замещенных акрилатов при 30° С [73]

$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{X})\text{CO}_2\text{R}$		$K_p^2/K_b \cdot 10^3$ , л/моль·с	$K_p$ , л/моль·с	$K_b \cdot 10^7$ , л/моль·с
X	R			
Cl	Et	8,27	1660	48,0
F	Et	2,58	1120	33,3
Me	Me	4,82	450	4,2
H	Me	0,16	720	0,43

Таблица 3

Реакционная способность полимерных радикалов по отношению к МА, ЭФА и ЭХА при 30° С [73]

Мономер	$K_{2,1}$ , л/моль·с				
	полистирол	поли-ММА	поли-МА	поли-ЭФА	поли-ЭХА
МА	141	176	720	6588	516
ЭФА	240	216	1000	1120	272
ЭХА	1514	940	7579	5333	1660

Таблица 4

Реакционная способность мономеров по отношению к полимерным радикалам МА, ЭФА и ЭХА при 30° С [73]

Радикал	$K_{1,2}$ , л/моль·с					
	стирол	ММА	МА	ЭФА	ЭХА	НАК
поли-МА	4000	2182	720	1000	7200	1004
поли-ЭФА	6222	3394	6588	1120	5333	1120
поли-ЭХА	5533	830	520	516	1660	572

Для сравнения в этой же таблице представлены константы роста и обрыва цепей других  $\alpha$ -замещенных акрилатов.

Исследована радикальная сополимеризация этил- $\alpha$ -фторакрилата с рядом виниловых мономеров и найдены константы сополимеризации. Эти данные позволили вычислить элементарные константы  $K_{2,1}$  и  $K_{1,2}$  для этил- $\alpha$ -фторакрилата и полиэтил- $\alpha$ -фторакрилового радикала. В табл. 3 и 4 приведены эти результаты, а также аналогичные константы для метилакрилата (МА) и этил- $\alpha$ -хлоракрилата (ЭХА).

Анализ приведенных данных показывает, что этил- $\alpha$ -фторакрилат в 3—7 раз менее реакционноспособен, чем этил- $\alpha$ -хлоракрилат и близок по реакционной способности к метилакрилату. Сравнение реакционной способности полирадикалов МА, ЭФА и ЭХА также показывает близость полиметилакрилового и полиэтил- $\alpha$ -фторакрилового радикалов, которые более реакционноспособны, чем полиэтил- $\alpha$ -хлоракриловый радикал. Полученные закономерности связаны, по-видимому, с тем, что атом фтора стабилизирует образующийся радикал в значительно меньшей степени, чем атом хлора. Это приводит к большей реакционной способности ЭХА по сравнению с ЭФА и соответственно к меньшей реакционной способности полимерного радикала ЭХА по сравнению с полиэтил- $\alpha$ -фторакриловым радикалом. В работе [76] изучено влияние природы растворителя на константы роста и обрыва цепей при радикальной полимеризации акриловой (АК) и  $\alpha$ -фторакриловой (ФАК) кислот. В качестве растворителей использовали воду, формамид и ДМСО. Результаты представлены в табл. 5.

Таблица 5

Значения констант роста и обрыва при полимеризации АК и ФАК в различных растворителях при 20° С [76]

Растворитель	ФАК		АК	
	$K_p$ , л/моль·с	$K_0 \cdot 10^{-8}$ , л/моль·с	$K_0$ , л/моль·с	$K_0 \cdot 10^{-8}$ , л/моль·с
Вода	2600±200	0,87±0,07	27 200±200	1,8±0,15
Формамид	2200±200	0,74±0,07	4 200±20	1,0±0,2
ДМСО	850±50	0,49±0,01	500±50	0,2±0,01

Таблица 6

Абсолютные и относительные скорости окисления ( $W$ ) кислородом воздуха мономеров  $\text{CH}_2=\text{CXCO}_2\text{R}$  при 50° С (концентрация инициатора АДН  $8,6 \cdot 10^{-2}$  моль/л) [83]

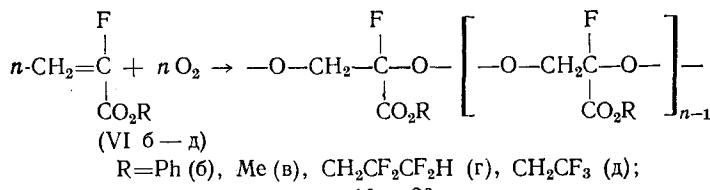
Мономер		$W \cdot 10^4$ , моль/л·с	$W_{\text{отн}}$
X	R		
H	$\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{H}$	0,05	1
Me	$\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{H}$	0,17	3,4
F	Me	10,7	210
F	$\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{H}$	11,9	240
F	$\text{CH}_2\text{CF}_3$	43,0	360

Как видно из представленных данных, константы скорости роста падают при переходе от воды к ДМСО, что связано с тем, что ДМСО обладает наибольшей способностью образовывать комплексы с полимерным радикалом. Резкое различие в величинах  $K_p$  при полимеризации ФАК и АК в воде определяется, по-видимому, реакционной способностью полимерных радикалов. Наличие атома фтора в  $\alpha$ -положении вызывает уменьшение плотности неспаренного электрона в полимерном радикале, что приводит к снижению реакционной способности полимерных радикалов ФАК. Существенно меньшее различие в величинах  $K_p$  при полимеризации между полимерным радикалом и растворителем. При полимеризации ФАК вероятность образования такого комплекса значительно меньше, чем при полимеризации АК, что и приводит к большему уменьшению реакционной способности АК.

Недавно [79] исследована кинетика полимеризации 2,2,3,3-тетрафторпропил- $\alpha$ -фторакрилата (ФН-1) и его метакрилатного аналога. Показано, что при равных условиях 2,2,3,3-тетрафторпропил- $\alpha$ -фторакрилат полимеризуется с гораздо большей скоростью, чем 2,2,3,3-тетрафторпропилметакрилат (МН-1) и его полимеризация сопровождается более высоким тепловым эффектом. Так,  $K_p/K_0$  составляет 1,15 для ФН-1 и 0,22 (л/моль·с) $^{0,5}$  для МН-1. Тепловой эффект полимеризации равен 73 для ФН-1 и 57 кДж/моль для МН-1.

#### б) Аутоокисление кислородом воздуха

$\alpha$ -Фторакрилаты подобно другим виниловым мономерам [80—82] окисляются кислородом воздуха с образованием пероксидов, представляющих собой чередующиеся сополимеры мономеров с кислородом [83, 84].



При прочих равных условиях эфиры  $\alpha$ -фторакриловой кислоты поглощают кислород значительно быстрее (в 100 раз и более), чем их акрилатные и метакрилатные аналоги (табл. 6). По скорости окисления

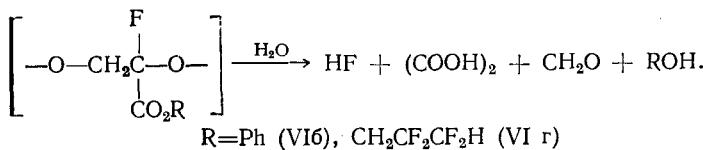
воздухом  $\alpha$ -фторакрилаты, по-видимому, не имеют аналогий среди акриловых и других виниловых мономеров.

Наибольшее внимание в работах [4, 5] уделено фениловому, тетрафторпропиловому эфирам  $\alpha$ -фторакриловой кислоты и свойствам их полимеров. Изучена зависимость скорости окисления тетрафторпропил- $\alpha$ -фторакрилата, инициированного азо-бис-изобутиронитрилом (АДН), от температуры и рассчитано соотношение констант скорости

роста  $K_p$  и обрыва цепи  $K_o$ :  $(K_p/K_o) = 7,4 \cdot 10^3 \cdot e^{-\frac{7034}{PT}}$ .

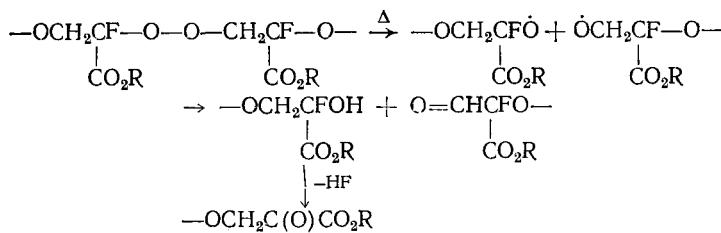
Как видно из этого уравнения окисление тетрафторпропил- $\alpha$ -фторакрилата в интервале температур 40—60°C имеет энергию активации (7 ккал·моль<sup>-1</sup>), значительно более низкую, чем у метилметакрилата (10.5 ккал·моль<sup>-1</sup>) [80].

Перекиси фторалкил- и арил- $\alpha$ -фторакрилатов легко разрушаются под действием нуклеофильных реагентов — щелочей, спиртов, воды. Продукты гидролиза перекисей тетрафторпропил- и фенил- $\alpha$ -фторакрилата подтверждают их строение как чередующихся сополимеров с кислородом:



Гидролитический распад перекисей этих мономеров в диоксане и тетрагидрофуране происходит при температурах значительно ниже интервала их термического разложения [83, 84].

Термодиспропорционирование термополимеров с перекисью тетрафторпропиля и фенил- $\alpha$ -фторакрилатом происходит с выделением газообразного HF (0,5—0,8 моля на моль-эквивалент перекиси). Авторы [83, 84] объясняют выделение HF как следствие диспропорционирования первичных радикалов в клетке растворителя, в результате которого образуются нестабильные фторгидроксисоединения:



Исследована кинетика термораспада перекисей фенил- и фторалкил- $\alpha$ -фторакрилатов в гидрофобных растворителях. В табл. 7 приведены

Таблица 7

Кинетические данные термического распада перекисей  $-(\text{OCH}_2\text{C}\overset{\text{O}}{\underset{\text{CO}_2\text{R}}{\text{XO}})-$  в растворе\*

(начальная концентрация перекисей  $(4-20) \cdot 10^{-2}$  экв/л)

№ п/п	X	R	T, °C	K·10 <sup>6</sup> , с <sup>-1</sup>	E, ккал/моль	Ссылки
1	H	Ph	120,0	8,3	28,0	[85]
2	Me	Ph	100,0	6,8	32,4	[85]
3	Cl	Ph	75,3	7,9	25,6	[85]
4	F	Ph	75,0	2,9	27,5	[84]
5	F	CH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> H	73,0	5,6	34,5	[83]
6	F	CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	72,5	8,2	29,9	[83]
7	Перекись бензоила		79,9	3,3	32,7	[86]

\* Перекиси 1—4, 7 в хлорбензоле, перекиси 5,6 в  $\text{MeCO}_2\text{CH}_2\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$ .

кинетические данные термолиза этих перекисей в сравнении с аналогичными данными их акрилатного, метакрилатного  $\alpha$ -хлоракрилатного аналогов и перекиси бензоила [83—85]. Из этих данных видно, что температурный интервал термолиза перекисей  $\alpha$ -галогенакрилатов значительно ниже, чем у их акрилатных и метакрилатных аналогов. По параметрам термолиза перекиси  $\alpha$ -фторакрилатов близки к широко распространенному среднетемпературному радикальному инициатору — перекиси бензоила. Вероятно, высокая скорость окисления  $\alpha$ -фторакрилатов при обычных температурах объясняется относительно низким температурным интервалом термораспада их собственных перекисей, вследствие чего эти перекиси эффективно инициируют радикально-цепное аутоокисление мономеров.

Таким образом, низкая термическая и гидролитическая устойчивость полиперекисей  $\alpha$ -фторакрилатов с одной стороны способствует быстрому образованию полиперекисей в мономерах, а с другой стороны быстрому их разложению, сопровождающемуся накоплением продуктов распада. Учитывая высокую скорость радикальной полимеризации этих мономеров, можно предполагать, что стабилизация их свойств будет представлять более сложную задачу, чем стабилизация акрилатов и метакрилатов.

#### IV. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Фторированные полимеры сыграли огромную роль в современной технике благодаря их устойчивости при эксплуатации в экстремальных условиях [87—89].

Исследования последних лет показали, что полимеры  $\alpha$ -фторакрилатов по многим эксплуатационным характеристикам значительно превосходят их метакрилатные аналоги. Введение фтора в  $\alpha$ -положение к сложноэфирной группе акрилата привело к улучшению свойств блочного органического стекла на его основе по теплостойкости к ударопрочности [21, 90, 91]. Из полимеров этого класса наилучшими свойствами обладает полифенил- $\alpha$ -фторакрилат, что позволило рекомендовать его в качестве конструкционного материала для остекления кабин скоростных самолетов [21, 59, 91].

В табл. 8 показано, что введение фтора в  $\alpha$ -положение влияет на теплостойкость блочных акриловых гомополимеров.

Приведенные данные свидетельствуют, что существенное влияние на теплостойкость полиакриловых полимеров оказывает не только заместитель в  $\alpha$ -положении к сложноэфирной группе, но также структура заместителя в эфирной части молекулы. Обычно полярные и объемные заместители увеличивают температуру размягчения полимеров [92]. Наиболее высокой теплостойкостью обладают  $\alpha$ -галоидзамещенные полиакриловые эфиры, причем и  $\alpha$ -хлор- и  $\alpha$ -фторакриловые полимеры имеют одинаковое значение  $T_p$ . Однако более глубокие исследования этих полимеров показали, что  $\alpha$ -фторакрилаты намного превосходят  $\alpha$ -хлоракрилаты по термостабильности (показателю потери массы при повышенных температурах) [73]. Термогравиметрический анализ полиме-

Таблица 8

Температура размягчения блочных гомополимеров  $\alpha$ -замещенных акриловых эфиров

Мономер	$T_p$ , °C	Ссылки	Мономер	$T_p$ , °C	Ссылки
$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Me}$	3	[73]	$\text{CH}_2=\text{CClCO}_2\text{Me}$	145	[73]
$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Et}$	-22	[73]	$\text{CH}_2=\text{CClCO}_2\text{Et}$	94	[73]
$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Ph}$	55	[92]	$\text{CH}_2=\text{CFCO}_2\text{Me}$	142	[73]
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{Me}$	120	[73]	$\text{CH}_2=\text{CFCO}_2\text{Et}$	94	[73]
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{Et}$	65	[92]	$\text{CH}_2=\text{CFCO}_2\text{Ph}$	180	[91]
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{Ph}$	110	[92]			

тилфторакрилата (поли-МФА), полиэтилфторакрилата (поли-ЭФА) и полиэтилхлоракрилата (поли-ЭХА) показал, что фторакриловые полимеры деполимеризуются термически в узком интервале температур с максимальной скоростью разложения при 400°С для поли-МФА и 370°С для поли-ЭФА. Разложение поли-ЭХА начинается уже при 180°С, имеет более сложный характер и включает не только деполимеризацию, но и дегидрохлорирование [73]. Высокую термостабильность  $\alpha$ -фторакрилатов исследователи связывают с большей стереорегулярностью радикальных поли- $\alpha$ -фторакрилатов, а именно, с более высоким содержанием в них изотактических диад [73, 93, 94].

По-видимому, со структурными особенностями связана и высокая химстойкость полиметил- и полифенил- $\alpha$ -фторакрилатов.

Изучен термический распад некоторых поли- $\alpha$ -фторакрилатов [95, 96]. В табл. 9 приведены скорости потери массы полимеров при глубине распада 10% ( $w$ ) и энергия активации термораспада ( $E$ ) полиметил- $\alpha$ -фторакрилата (ПМФА) и поли-1,1,5-тригидрооктафторамил- $\alpha$ -фторакрилата (ПФАФА) в сравнении с их акриловыми аналогами — полиметилакрилатом (ПМА) и поли-1,1,5-тригидрооктафторамилакрилатом (ПФАА).

Таблица 9

Кинетические данные термораспада полимеров [95]

Полимер	$w \cdot 10^2$ , % $s^{-1}$ , при температуре, °С						$E$ , ккал/моль
	300	310	320	330	340	350	
ПМА	0,11	0,15	0,31	0,83	1,52	3,18	45,4
ПМФА	0,07	0,13	0,17	0,34	0,64	1,29	50,2
ПФАА	0,05	0,12	0,17	0,40	0,59	1,05	28,7
ПФАФА	0,06	0,12	0,26	0,46	0,83	1,46	44,2

Данные по кинетике распада поли- $\alpha$ -фторакрилатов показывают, что по термостабильности они сопоставимы с незамещенными в  $\alpha$ -положении полиакрилатами. Существенное отличие в величинах энергии активации авторы относят к разным характерам протекающих при термораспаде реакций [95, 96].

Дальнейшие исследования поли- $\alpha$ -фторакрилатов выявили еще одну перспективную область их применения — в качестве оптических материалов в приоритетном направлении современной техники связи и передачи информации — волоконной оптике [97, 99—107]. Превосходные оптические свойства этих полимеров в сочетании с повышенной теплостойкостью, гибкостью и влагостойкостью обуславливают их существенное преимущество по сравнению с широко исследованными и используемыми в волоконной оптике фторсодержащими метакрилатами. В настоящее время синтезированы и запатентованы многие новые  $\alpha$ -фторакриловые мономеры и полимеры с широким спектром показателя преломления 1,36—1,50, что позволяет использовать их и в качестве материалов световодного ядра и светоотражающей оболочки [99—107].

В работе [97] проведено сравнительное исследование оптических и физико-механических свойств полимеров фторалкил- $\alpha$ -фторакрилатов и метакрилатов. Молекулярная масса блочных полимеров обычно находится в интервале 1 000 000—5 000 000. Свойства полимеров сравнивали по показателям: коэффициенту светопропускания ( $K_{\text{п}}$ ), показателю преломления ( $n_{\text{D}}$ ), температуре размягчения ( $T_{\text{п}}$ ), ударной вязкости ( $a_{\text{п}}$ ), прочности при разрыве ( $\sigma_{\text{п}}$ ), относительному удлинению при разрыве ( $\epsilon_{\text{п}}$ ), а также термостабильности по видимой деструкции ( $T_{\text{стаб}}$ ). В данном случае термостабильность означает максимальную температуру, при которой прогрев образца в течение 2-х ч не приводит к появлению дефектов (пузырей, растрескивания и т. п.). Результаты приведены в табл. 10.

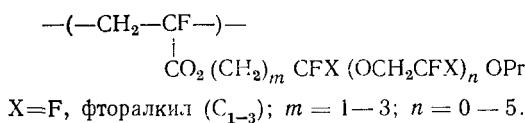
Таблица 10

## Свойства блочных полимеров

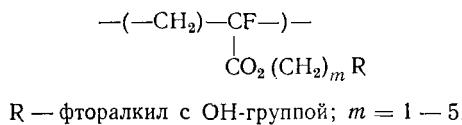
Мономеры	$K_{\text{П}}\%$	$n_D^{20}$	$T_p\text{, }^{\circ}\text{C}$	$\alpha_p\text{, кДж/м}^2$	$\sigma_p\text{, МПа}$	$\varepsilon_p\text{, \%}$	$T_{\text{стаб.}}\text{, }^{\circ}\text{C}$	Ссылки
$\text{CH}_2=\text{CFCO}_2\text{R}$ $\text{R}=\text{Me}$	91	1,459	140	22	96	4,6	240	[97]
$\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$	91	1,398	95	24	54	66	230	[97, 99]
$\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{H}$	90	1,379	77	—	18	24	—	[97]
$\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	—	1,370	105	—	—	—	—	[99]
$\text{CH}_2\text{CF}_3$	91	1,385	123	47	63	12,5	220	[97, 99]
$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$	90	1,400	133	—	—	—	—	[97, 99]
$\text{C}(\text{CF}_2)_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	90	1,330	60	—	—	—	—	—
$\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$	90	1,360	108	—	—	—	200	[97, 99]
$\text{C}_6\text{F}_6$	86	1,457	174	4	56	3,1	210	[97, 102]
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{R}$ $\text{R}=\text{Me}$	90	1,494	113	10	77	3,3	180	[97]
$\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$	91	1,422	74	6	47	2,7	170	[97]
$\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{H}$	91	1,400	50	—	—	—	—	[97]
$\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	—	1,395	72	—	—	—	—	[108]
$\text{CH}_2\text{CF}_3$	91	1,416	76	7	48	2,0	180	[97, 108]
$\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	90	1,346	62	—	—	—	—	[97]
$\text{C}_6\text{F}_6$	—	1,487	145	—	—	—	—	[102]

Как видно из табл. 10, блочные полифторалкил- $\alpha$ -фторакрилаты с относительно короткими фторалкильными фрагментами (1—3 атома углерода) обладают значительно более высокими значениями температуры размягчения (более чем на 20° С) и термостабильности (на 40—60° С), чем их метакрилатные аналоги. Поли- $\alpha$ -фторакрилаты превосходят метакрилатные аналоги по ударной вязкости, прочности, эластичности и имеют более высокий уровень деформационно-прочностных свойств при повышенных температурах [97, 108]. Кроме того,  $\alpha$ -фторакриловые полимеры более устойчивы к различным факторам старения (действию тепла и влаги), чем соответствующие метакрилаты [97, 99]. Помимо волоконной оптики, фторалкил- $\alpha$ -фторакрилаты могут быть использованы в качестве материалов для оптических запоминающих устройств — оптических дисков [102, 109].

Высокофторированные соединения обычно хорошо растворяют кислород. Это свойство полифторалкил- $\alpha$ -фторакрилатов позволило запатентовать их в качестве эффективных газоразделительных мембран [110—112], которые по проницаемости кислорода и механической прочности превосходят метакрилатные аналоги.



Фторакриловые полимеры, содержащие в эфирной части молекулы OH-группы, предложены как материалы для контактных линз [113, 114].



$\alpha$ -Фторакриловые полимеры с повышенной механической прочностью запатентованы в качестве зубопротезных материалов [115]. Полиметил- $\alpha$ -фторакрилат обладает способностью разрушаться под действием определенных видов излучения (УФ, рентгеновские лучи) и может быть использован также в полупроводниковой технике при изготовлении фотрезистов [74, 87]. Фторакриловые полимеры могут быть использованы и в других областях промышленности, например, в производстве красок [12, 13, 15].

Уникальные свойства полимерных  $\alpha$ -фторакрилатов, как видно из предыдущего раздела обзора, могут привести в случае их широкого применения к заметному прогрессу во многих областях техники и медицины.

Сдерживающим фактором на пути использования этих материалов является то, что пока еще нет способов получения мономеров этого класса, пригодных для разработки промышленной технологии. Ни один из методов, рассмотренных в гл. II, не удовлетворяет жестким современным требованиям с точки зрения простоты оформления, безопасности и экологической чистоты. Если в ряду традиционных акриловых мономеров акриловая и метакриловая кислоты — главные члены ряда и исходные вещества для синтеза остальных мономеров, то для  $\alpha$ -фторакрилатов использовать  $\alpha$ -фторакриловую кислоту в качестве исходного вещества вряд ли возможно. В отличие от жидких акриловой и метакриловой кислот  $\alpha$ -фторакриловая кислота — твердое вещество (т. пл. 51° С), из-за чего ее стабилизация против неконтролируемой полимеризации чрезвычайно затруднена. Вследствие этого пути получения  $\alpha$ -фторакрилатов принципиально иные, чем у акрилатов и метакрилатов,  $\alpha$ -фторакрилаты уже при маломасштабном производстве могут дать большой

эффект при создании новейших приборов и препаратов, обеспечивающих современный технический прогресс. Поэтому дальнейший поиск более совершенных путей получения  $\alpha$ -фторакриловых мономеров, полимеров и композиционных материалов является перспективной областью фторорганического синтеза.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Sedlak J. A., Matsuda K.* Пат. 3262967 США//С. А. 1966. В. 65, 12112 1.
2. *Sedlak J. A., Matsuda K.* Пат. 326268 США//С. А. 1966. В. 65, 12112 а.
3. *Bergmann E. D., Shahak I.*//J. Chem. Soc. 1961. Р. 4033.
4. *Rouge D., Gault H.*//Compt. rend. 1960. V. 251. Р. 95.
5. *Sedlak J.* Пат. 3075002 США//С. А. 1963. В. 59. 5027 h.
6. *Gault H., Rouge D., Gordon E.* Пат. 1255459 Франция//С. А. 1962. В. 56, 9972 i.
7. *Gault H., Rouge D., Gordon E.* Дополнение 79994. Пат. 1255459 Франция//С. А. 1964. В. 60. 1602 d.
8. *Bergmann E. D., Shahak I.*//J. Chem. Soc. 1960. Р. 5261.
9. *Ueda M., Yasawa M.*//Fluorine chem. and its application. 1985. № 10. Р. 1862.
10. *Tolman V., Veres K.*//Coll. Czech. chem. Commun. 1964. V. 29. Р. 234.
11. *Tolman V., Spronglova P.*//Ibid. 1983. V. 48. Р. 319.
12. *Акура О., Такахиро К.* Заявка 60-78941 Япония//РЖХим. 1986, 7Н67.
13. *Акура О., Такахиро К.* Заявка 60-78942 Япония//РЖХим. 1987, 7Н68.
14. *Elkik E., Parlier A., Dahan R.*//Compt. rend. Ser. C. 1975. V. 281. Р. 337.
15. *Акура О., Такахиро К.* Заявка 60-78943 Япония//РЖХим. 1986, 7Н69.
16. *Elkik E., Dahan R., Parlier A.*//Compt. rend. Ser. C. 1976. V. 282. Р. 1129.
17. *Therman J. C.*//Chem. Ind. 1964. Р. 752.
18. *Compagna F., Carrotti A., Casini G.*//Tetrahedron Lett. 1977. Р. 1813.
19. *Geult H., Bouvier P.*//Compt. rend. 1969. V. 268. Р. 354.
20. *Bloch B., Cavalli C., Charrier D.* Пат. 2950491 ФРГ//С. А. 1980. В. 93, 150885 b.
21. *Bloch B., Cavalli C., Charrier D.* Пат. 24444052 Франция//РЖХим. 1981, 18C408.
22. *Gault H., Bouvier P.* Пат. 1445618. Франция//С. А. 1967. В. 66, 55054 р.
23. *Bergmann E. D., Cohen S.*//J. Chem. Soc. 1961. Р. 4669.
24. *Heumüller P., Herbrechtsmeier P., Siegemund G., Groh W.* Заявка 3620050 ФРГ//РЖХим. 1987, 17H159.
25. *Heumüller P., Herbrechtsmeier P., Siegemund G., Groh W.* Заявка 3614695 ФРГ//РЖХим. 1967. 15H134.
26. *Heumüller P., Siegemund G., Groh W. et al.* Пат. 203462 Европа//С. А. 1987. В. 106, 177067 к.
27. *Heumüller P., Siegemund G., Groh W.* Пат. 3518893 ФРГ//С. А. 1987. В. 106, 156993 u.
28. *Bowers A.*//J. Amer. Chem. Soc. 1959. V. 81. Р. 4107.
29. *Bowers A., Ibanez L. S., Denot E., Becerra R.*//Ibid. 1960. V. 82. Р. 4001.
30. *Bose A. K., Das K. J., Funke P. T.*//J. Org. Chem. 1964 V. 29. Р. 1202.
31. *Кнунянц И. Л., Герман Л. С.*//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1966, С. 1065.
32. *Pattison F. L. M., Buchanen R. L., Dean F. H.*//Canad. J. Chem. 1965. V. 43. Р. 1700.
33. *Pattison F. L. M., Buchanen R. L., Dean F. H.*//Ibid. 1965. V. 43. Р. 2415.
34. *Аронович Д. А., Богуславская Л. С., Трофимов Н. Н., Воронин А. П.*//Журн. орган. химии. 1975. Т. 11. С. 695.
35. *Богуславская Л. С., Яровых К. В., Буловягова А. Б.*//Там же. 1969. Т. 5. С. 1932.
36. *Богуславская Л. С., Этлис В. С., Яровых К. В., Буловягова А. Б.*//Там же. 1972. Т. 8. С. 1147.
37. *Якубович А. Я., Гинсбург В. А., Розенштейн С. М. и др.* А. с. 174182 СССР//РЖХим. 1967. 2Н121.
38. *Богуславская Л. С., Чувакин Н. Н., Пантелеева И. Ю. и др.*//Журн. орган. химии. 1980. Т. 16. С. 2525.
39. *Богуславская Л. С., Чувакин Н. Н., Пантелеева И. Ю., Терновской Л. А.*//Там же. 1982. Т. 18. С. 938.
40. *Чувакин Н. Н., Пантелеева И. Ю., Богуславская Л. С.*//Там же. 1982. Т. 18. С. 946.
41. *Богуславская Л. С., Чувакин Н. Н., Карташов А. В., Терновской Л. А.*//Там же. 1987. Т. 23. С. 262.
42. *Чувакин Н. Н., Карташов А. В., Морозова Т. В., Богуславская Л. С.*//Там же. 1987. Т. 23. С. 269.
43. *Богуславская Л. С., Чувакин Н. Н., Морозова Т. В. и др.*//Там же. 1987. Т. 23. С. 1173.
44. *Муслинин А. А., Лапин М. С., Чернова А. В.*//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. С. 152.
45. *Лапин М. С., Дианов М. П., Муслинин А. А.*//Там же. 1971. С. 523.
46. *McGinty L.* Пат. 590015 Англия//С. А. 1948. В. 42, 587.
47. *Hudlicky M.*//Tetrahedron Lett. 1960. Р. 21.
48. *Hudlicky M.* Пат. 99613 ЧССР//С. А. 1962. Т. 56. 12745 d.
49. *Henne A. L., Fox C. J.*//J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. Р. 479.
50. *Акира О., Новиуки Т., Такахиро К.* Пат. 128516 Европа//РЖХим. 1986, 3С417.
51. *Кнунянц И. А., Герман Л. С., Дяткин Б. Л., Мочалина Е. П.*//Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1961. Т. 6. С. 114.

52. Raasch M. S. Пат 2452791 США//С. А. 1949. В. 43. 2224 б.
53. Akira O., Nobuyuki T., Takahiro K. Пат. 128517 Европа//С. А. 1985. В. 102, 115070 г.
54. Ионосукэ А., Сёдзи Т. Заявка 61-97277 Япония//РЖХим. 1987, 13Н31.
55. Akira O., Shoji T., Takahiro K. Пат. 1366668 Европа//Изобретения страны мира. 1985. Вып. 57.
56. Akira O., Shoji T., Takahiro K. Пат. 4604482 США//РЖХим. 1987, 13Н48.
57. Акира О., Такахиро К., Сёдзи Т. Заявка 61-85345 Япония//РЖХим. 1987, 16Н38.
58. Molines H., Nguyen T., Wakselman C.//Synthesis. 1985. № 8. Р. 754.
59. Wakselman C., Lampin J. P., Molines H. et al.//Ann. Chim. (FR). 1984. В. 9. Р. 719.
60. Nguyen T., Molines H., Wakselman C.//Synth. Communis. 1985. В. 15. Р. 925.
61. Аоки Ц., Такахаси Х., Коноукэ Т. Заявка 56-222430 Япония//РЖХим. 1985, 24Н116.
62. Besiere T., Savary D. N., Schlosser M.//Helv. Chim. acta. 1977. В. 60. Р. 1739.
63. Camps F., Coll J., Fabrias G., Guerrero A.//Tetrahedron. 1984. В. 40. Р. 2871.
64. Wakselman C., Honat A., Molines H. et al. Пат. 2573069 Франция//С. А. 1987. В. 106, 17959.
65. Nguyen T., Wakselman C.//J. Org. Chem. 1989. В. 54. № 23. Р. 5640.
66. Дяткин Б. Л., Котикян Ю. А., Кнунянц И. Л.//Докл. АН СССР. 1971. Т. 199. С. 1066.
67. Котикян Ю. А., Дяткин Б. Л.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. С. 1412.
68. Owen L. N., Babatunde Somade H. M.//J. Chem. Soc. 1947. Р. 1030.
69. Антонов В.//Журн. общ. химии. 1959. Т. 29. С. 306.
70. Кнунянц И. Л., Герман Л. С., Рожков И. Н.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1963. С. 1946.
71. Богуславская Л. С., Морозова Т. В., Воронин А. Н.//Журн. орган. химии. 1978. Т. 14. С. 750.
72. Freidlina R. Kh., Velichko F. K.//Synthesis. 1977. В. 9. Р. 145. В. 13. Р. 73.
73. Yamada B., Kontani T., Yoshioka M., Otsu T.//J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1984. В. 22. Р. 2381.
74. Pittman C. U., Ueda M., Iri K., Imai Y.//Macromolecules. 1980. В. 13. Р. 1031.
75. Галльперина Н. И., Громов В. Ф., Хомиковский и др.//Высокомолекуляр. соединения. 1974. Т. 16Б. С. 287.
76. Галльперина Н. И., Гугунава Т. А., Громов В. Ф. и др.//Там же. 1975. Т. 17. А. С. 1455.
77. Дианов М. П., Лапин М. С., Муслинкин А. А.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. С. 519.
78. Лапин М. С., Дианов М. П., Муслинкин А. А.//Там же. 1971. С. 523.
79. Череп Е. И., Самарина А. В., Бурцева В. В. и др.//Тез. докл. конф. «Радикальная полимеризация». Горький, 1989.
80. Могилевич М. М.//Окислительная полимеризация. Л.: Химия, 1977. 173 с.
81. Барабашина Р. А., Богуславская Л. С.//Хим. пром-сть, 1973. № 3. С. 176.
82. Богуславская Л. С.//Там же. 1967. № 3. С. 117.
83. Пантелеева И. Ю., Николаев Е. Ю., Синеоков А. П., Богуславская Л. С.//Журн. орган. химии. 1989. Т. 25. С. 61.
84. Богуславская Л. С., Барабашина Р. А., Пантелеева И. Ю., Карташов А. В.//Высокомолекуляр. соединения. 1990. Т. 9. А. С. 000.
85. Разуваев Г. А., Богуславская Л. С., Барабашина Р. А.//Журн. орган. химии. 1972. Т. 8. С. 1601.
86. Nozaki K., Bartlett P. D.//J. Am. Chem. Soc. 1948. В. 68. Р. 1686.
87. Исикава Н., Сакураи Ц., Ивасаки М. и др.//Новое в технологии соединений фтора/ Под ред. Н. Исикавы. М.: Мир, 1984. 592 с.
88. Wall L. A.//Фторполимеры/Под ред. И. Я. Кнунянца, В. А. Пономаренко. М.: Мир, 1975. 448 с.
89. Пономаренко В. А., Круковский С. П., Алыбина А. Ю.//Фторсодержащие гетероцепные полимеры. М.: Наука, 1973. 304 с.
90. Панин Б. И., Федоренко А. Г.//Пласт. массы. 1966. Т. 2. С. 60.
91. Гудимов М. М., Перов Б. В.//Органическое стекло. М.: Химия, 1981. 215 с.
92. Krause S., Gorley J. J., Roman N., et al.//J. Polym. Sci. 1965. В. 3A. № 10. Р. 3573.
93. Majumdar R. N., Harwood H. J.//Polym Prepr. 1981. В. 22. № 1. Р. 242.
94. Dever G. R., Karasz F. E., Macknight W. J., Lenz R. W.//J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1975. В. 13. Р. 2151.
95. Горелов Ю. П., Богуславская Л. С., Буловягова А. В., Царева Л. А.//Высокомолекуляр. соединения. 1983. Т. 25Б. С. 514.
96. Фролова М. И., Червякова В. И., Луничева Э. В.//Физикохимия процессов синтеза и свойства полимеров. Межвуз. сб./Под ред. Ю. Д. Семчикова. Горький: Изд-во Горьковского ун-та, 1988. С. 53.
97. Богуславская Л. С., Самарина А. В., Лебедева В. И. и др.//Пласт. массы. 1988. № 12. С. 15.
98. Салахетдинова З. С., Головненко В. Н., Цыпкина Г. В., Синеоков А. П.//Основной органический синтез и нефтехимия. 1978. № 9. С. 57.
99. Akira O., Nobuyuki T., Sakahiro K. Пат. 128516 Европа//С. А. 1985. В. 102, 185964 h.
100. Akira O., Nobuyuki T., Takahiro K. Пат. 128517. Европа//С. А. 1985. В. 102, 115070 g.
101. Акира О., Такахиро Т., Такахиро К. Заявка 60-118808 Япония//РЖХим. 1987, 4161.

102. *Bosc D., Boutevin B., Pietrasanta Y., Rousseau A.* Заявка 2623510 Франция// РЖХим. 1990, 4C588.
103. *Jjae S., Koji N., Masoru M., Takashi J.* Заявка 61-121005 Япония//С. А. 1986. V. 105, 192481.
104. *Takashi J., Katsuhiko S., Ryuji M. et al.* Заявка 61-240205 Япония//С. А. 1987. V. 106, 139496.
105. *Tategami Y., Fujita K., Furuta M., Tamura T.* Заявка 60-250309 Япония//С. А. 1986. V. 104, 226030 n.
106. *Joshiharu T., Katsuramaru T., Motonobu F., Tashibubnu T.* Заявка 61-208006 Япония//С. А. 1987. V. 106, 68407.
107. *Shigeru M., Masahiko O.* Заявка 61-86448 Япония//С. А. 1986. V. 105, 157727.
108. *Akira O., Nobuyuki T., Takahiro K.* Заявка 58-196218 Япония//РЖХим. 1985, 8Ф50.
109. *Akira O., Kazuo I.* Пат. 158113 Европа//С. А. 1985. V. 104, 89225.
110. *Akira O., Toshi Y., Naoaki I., Yasufumi U.* Пат. 180913 Европа//С. А. 1986. V. 105, 154307.
111. *Akira O., Naosu Я., Kaotaru И., Harusi У.* Заявка 62-127306 Япония//РЖХим. 1988, 17Т122.
112. *Akira O., Naofumi Я., Naonki И., Yasuya У.* Заявка 61-111309 Япония//РЖХим. 1987, 100630.
113. *Akira O., Nobuyuki T.* Заявка 61-141711 Япония//РЖХим. 1987, 12Т402.
114. *Akira O., Nobuyuki T.* Заявка 61-186924 Япония//РЖХим. 1987, 20Т366.
115. *Cё Я., Sugasaki K., Akira O., Kadzuo И.* Заявка 62-33110 Япония//РЖХим. 1988, 3Т418.

НИИ полимеров, г. Дзержинск