

УДК 547.464.6.260.2

© 1990 г.

 **$\alpha$ -ФТОРАКРИЛАТЫ. СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ**

*Богуславская Л. С., Пантелеева И. Ю., Морозова Т. В.,  
Карташов А. В., Чуваткин 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, теплоустойчивому 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.

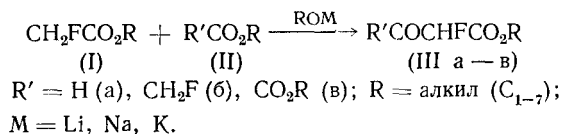
В настоящей статье дан обзор опубликованных работ по  $\alpha$ -фторакрилатам и их полимерам с целью не только продемонстрировать имеющиеся достижения в этой области химической науки, но и определить направление исследований, которые могли бы привести к быстрейшему практическому использованию этих превосходных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

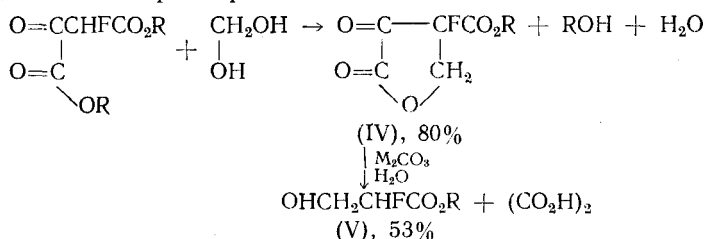
Одним из наиболее распространенных методов синтеза  $\alpha$ -фторакрилатов до недавнего времени являлся метод, основанный на перекрестной конденсации Кляйзена алкилмонофторацетатов с эфирами муравьиной и щавелевой кислот в присутствии сильных оснований.

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 оксалилацетата (III а—в) [1—5].

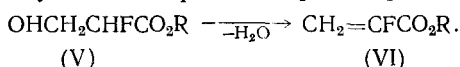


Наибольшее число работ, в которых получены воспроизводимые результаты по синтезу  $\alpha$ -фторакрилатов, базируется на использовании оксалилфторацетатов (III в) [6—9], при конденсации которых с параформом образуется лактон (IV). В работах [6, 7] такой лактон (IV), R=Et, выделен и охарактеризован.

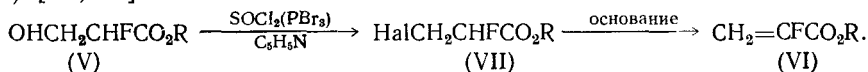


Гидролиз лактона (IV) в присутствии слабых оснований (карбонатов или гидрокарбонатов щелочных металлов) приводит к 2-фтор-3-гидроксиэфирам (V) [6—11].

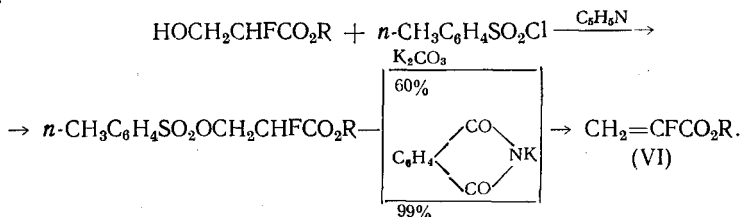
В некоторых патентах превращение эфиров (V) в  $\alpha$ -фтор-акрилаты (VI) осуществляют путем дегидратации [12, 13].



2-фтор-3-гидроксиэфиры (V) можно превратить в эфиры 2-фтор-3-галогенпропановых кислот (VII), обрабатывая их тионилхлоридом или трехбромистым фосфором в присутствии пиридина [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].



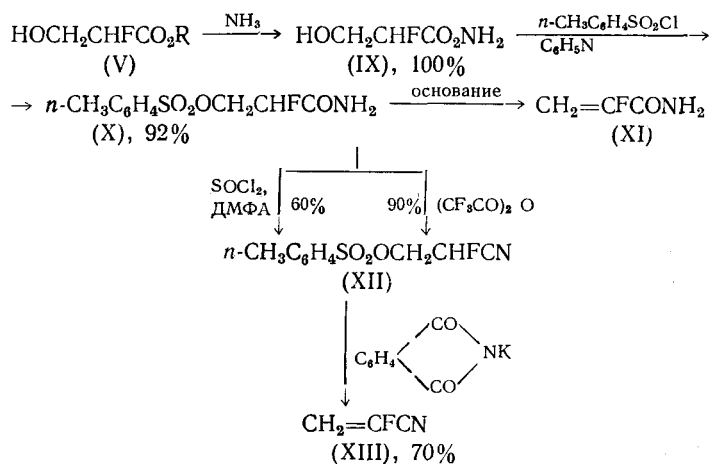
Описаны способы превращения эфиров (V) в тозилосипроизводные (VIII) путем обработки их хлорангидридом *n*-толуолсульфокислоты [10, 11].



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].

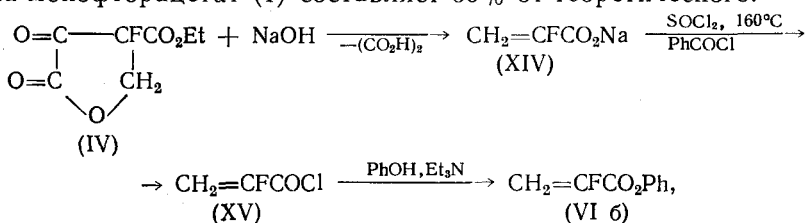
Дегидратация амида (X) с помощью тионилхлорида в диметилформамиде или ангидрида трифторуксусной кислоты позволяет получить 2-фтор-3-тозилоксипропонитрил (XII) [17, 18], из которого под дей-

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



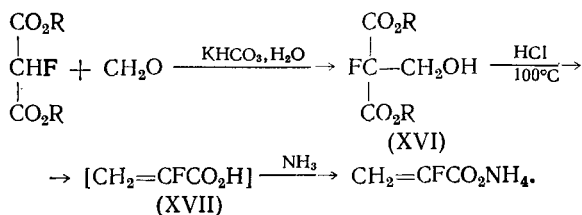
Нитрил (XIII) можно получить непосредственно дегидратацией  $\alpha$ -фторакриламида (XI) фосфорным ангидридом, однако выход нитрила по такому способу значительно ниже [9, 10].

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).

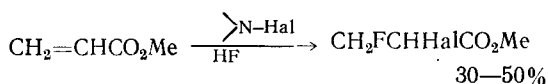


Выход  $\alpha$ -фторакрилатов (VI) не превышает 50% в расчете на фтормалонаты.

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

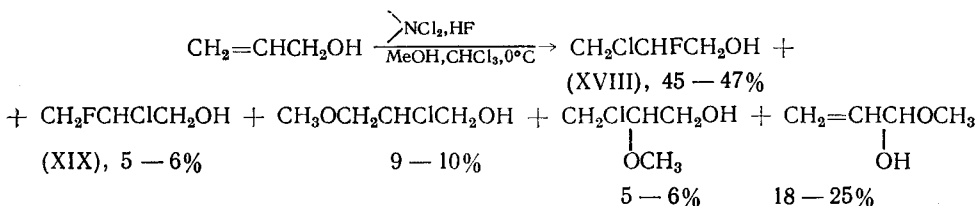
Со времени открытия Бауэрсом метода сопряженного галогенфторирования непредельных соединений N-галогенамидами в безводном фтористом водороде [28, 29] некоторые исследователи предприняли поиски путей введения фтора в  $\alpha$ -положение к карбоксильной группе [30—33].

Как и следовало ожидать, электрофильное галогенфторирование метилакрилата N-галогенамидами (N-бромацетамидом, 1,3-дибром-5,5-диметилгидантоином, гексахлормеламинам) 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:

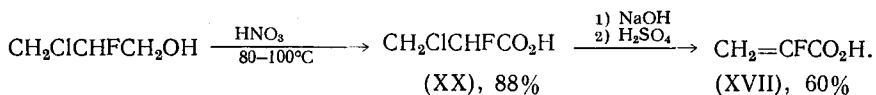


2-фтор-3-галогенпропаноаты образуются в этих реакциях лишь как небольшие примеси [33, 34]. Синтез предшественников  $\alpha$ -фторакирилатов — 2-фтор-3-галогенпропаноатов осуществлен путем галогенфторирования аллилового спирта, аллилацетата, аллилтрихлорацетата [33, 35].

Наиболее тщательно изучено хлорфторирование аллилового спирта гексахлормеламинам 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 NaOH и подкисления дает с хорошим выходом  $\alpha$ -фторакириловую кислоту (XVII):

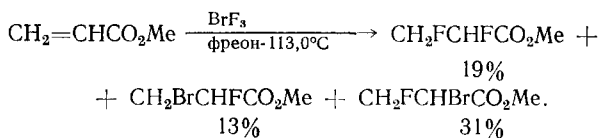


Попытки улучшить выход 2-фтор-3-хлорпропанола (XVIII) путем защиты гидроксильной группы аллилового спирта от окисления в акролеин (хлорфторирование аллилацетата, аллилтрихлор- и аллилтрифторацетатов) не привели к желаемому результату [36], так как значительно повысился выход изомерного хлорфторпропанола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

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

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

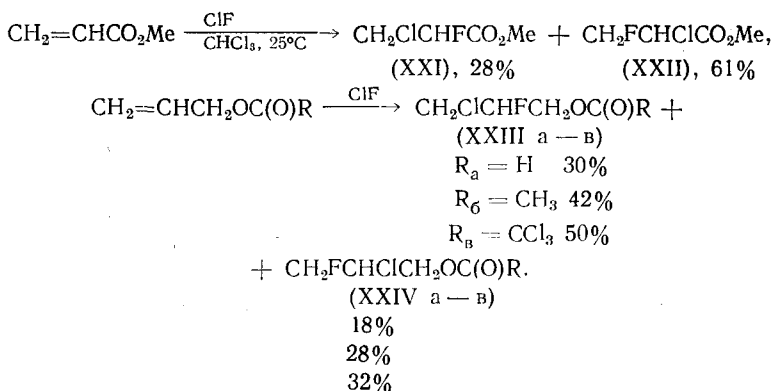
фреона-113 получена с суммарным выходом 63% смесь дигалогенпропаноатов:



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

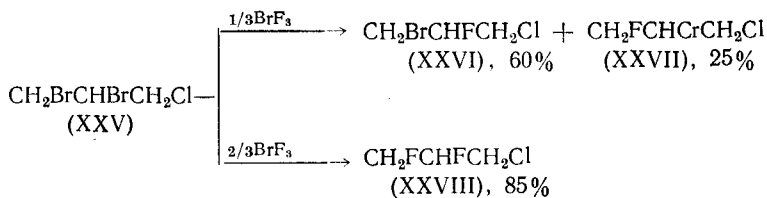
Позднее вновь исследовались препаративные возможности использования фторидов галогенов для этой цели [38—42].

Изучено хлорфторирование метилметакрилата и эфиров аллилового спирта стехиометрическим количеством монофторида 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:



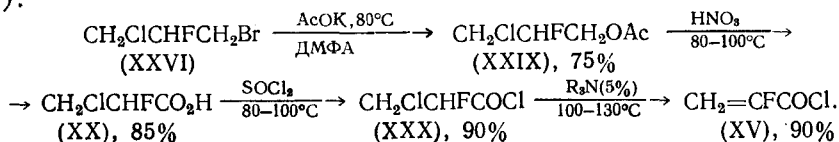
Использование  $\text{HF}$  в качестве среды при хлорфторировании в случае аллильных производных не улучшает выход нужных региоизомеров (XXIII а-в), а в случае метилакрилата резко снижает выход изомера (XXI) [36].

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-дибром-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

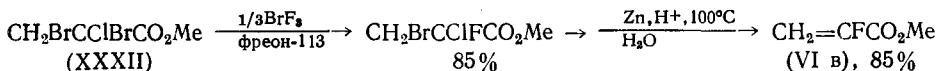
гидрид (XXX) в присутствии каталитических количеств третичных аминов с высоким выходом дает хлорангидрид  $\alpha$ -фторакриловой кислоты (XV).



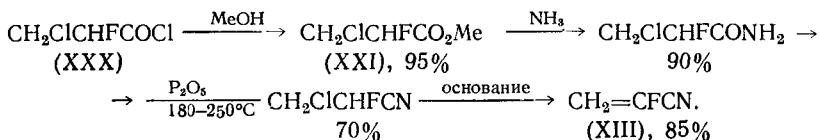
Из хлорангидрида (XV) традиционными методами с высокими выходами получены алкиловые, фторалкиловые, ариловые и фосфорорганические эфиры  $\alpha$ -фторакриловой кислоты [43—45]. Аналогичным путем из дифторхлорпропана (XXVIII) получен фторангидрид  $\alpha$ -фторакриловой кислоты (XXXI).

Эти методы многостадийны, выход  $\alpha$ -фторакрилатов в расчете на дибромхлорпропан 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-дибром-2-хлорпропаноата (XXXII) [43].

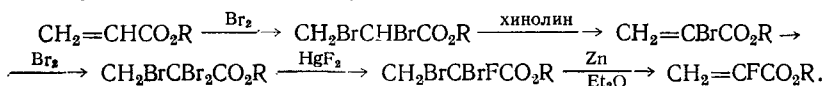


Из хлорангидрида 2-фтор-3-хлорпропановой кислоты (XXX) легко получить  $\alpha$ -фторакрилонитрил (XIII):



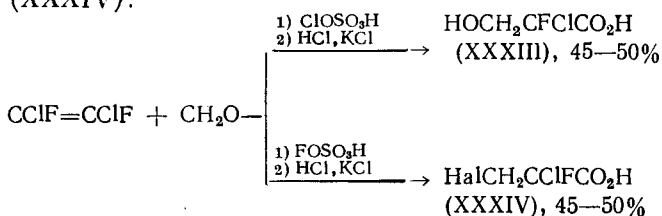
#### 4. Другие методы синтеза $\alpha$ -фторакрилатов

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%).



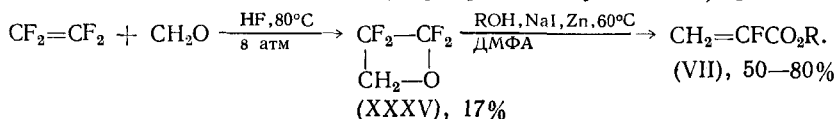
Аналогичным способом могут быть получены и фторалкиловые эфиры  $\alpha$ -фторакриловой кислоты из соответствующих акрилатных аналогов [50].

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).



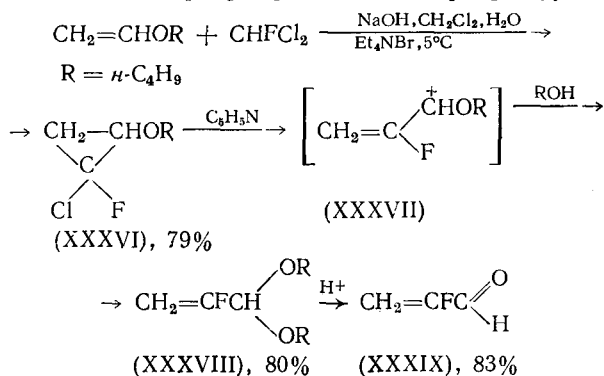
В аналогичных условиях протекает конденсация параформальдегида с трифторэтиленом с образованием 2-фтор-3-оксипропановой и 2-фтор-3-галогенпропановой кислот [13, 15]. Из этих кислот различными способами, как описано в предыдущих разделах, получены алкиловые эфиры  $\alpha$ -фторакриловой кислоты [12—17].

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].



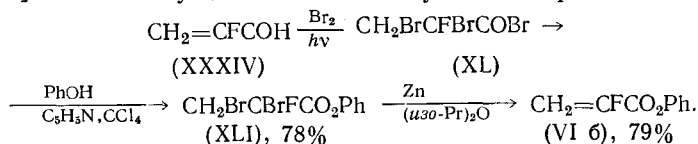
Взаимодействием тетрафтороксетана, галогенидов щелочных металлов и дегалогенирующего агента (мольное отношение 1:0,1—1,5:0,3—3 соответственно) в апротонных биполярных растворителях в присутствии ингибитора радикальной полимеризации получают фторангидрид  $\alpha$ -фторакриловой кислоты (XXXI), который 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-фторакролеина (XXXIX)



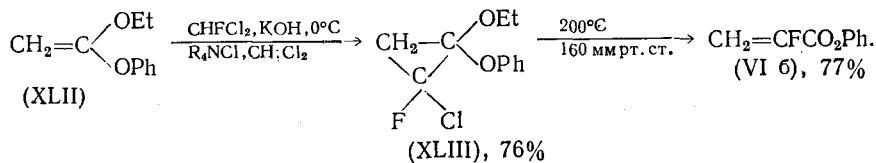
Взаимодействие хлорфторкарбена с бутилвиниловым эфиром приводит к образованию 1-фтор-1-хлор-2-бутоксциклопропана (XXXVI). Термическое раскрытие цикла идет через образование аллильного катиона (XXXVII) до диалкилацетала (XXXVIII), разложение которого приводит к акролену (XXXIX). Этим способом получено 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-дибром-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-феноксизтилена (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 | $T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$<br>(мм рт. ст.) | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ | 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]              |
|   | П. 4          | $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Me}$          | 5                               | —  | —          | —          | [46, 49]          |
| C(O)F   | П. 4          | $\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$          | 65—67                           | —  | —          | —          | [55, 56]          |
|   | 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]              |
| C(O)Cl  | П. 1          | $\text{CH}_2\text{FCO}_2\text{Et}$            | 10—12                           | 60   | —          | —          | [11]              |
|   | П. 1          | »   | 45                              | 65—67  | —          | —          | [26, 27]          |
|   | П. 3          | $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Me}$          | 24                              | 64   | 1,4070     | 1,2786     | [37]              |
| CONH <sub>2</sub>                               | П. 3          | $\text{CH}_2\text{BrCHBrCH}_2\text{Cl}$       | 25—31                           | 60—64  | —          | 1,2980     | [43]              |
|   | П. 1          | $\text{CH}_2\text{FCO}_2\text{Et}^b$          | 13—24                           | —  | —          | —          | [10, 11, 19]      |
|   | П. 1          | » <sup>c</sup>                                | 55                              | —  | —          | —          | [9]               |
| CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>              | П. 1          | »   | 20                              | 55 (12)  | —          | —          | [11]              |
| CN  | П. 1          | »   | 17                              | 34—36  | —          | —          | [11, 19]          |
|   | П. 1          | »   | 10                              | 36   | —          | —          | [9]               |
| C(O)H   | П. 4          | $\text{CH}_2=\text{CHOBu}$                    | 52.5                            | 71—72  | —          | —          | [58]              |
|   | П. 4          | $\text{CH}_2=\text{CHOEt}$                    | 38                              | 80—85  | —          | —          | [64]              |
| CO <sub>2</sub> Me                              | П. 3          | $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Me}$          | 16                              | 90,5—91,7  | 1,3880     | 1,1092     | [37]              |
|   | 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]          |
|   | 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> CO <sub>3</sub>                 | П. 4          | $\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$          | 35—40 (66)                      | —  | —          | —          | [53]              |
| CO <sub>3</sub> Et                              | 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]              |
| CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> | П. 3          | »   | —                               | 41 (100)   | 1,345      | 1,348      | [97]              |
|   | П. 4          | $\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$          | 48                              | 28 (30)  | —          | —          | [55]              |



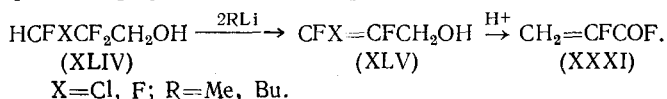
Таблица 1 (окончание)

| R  | Метод синтеза | Исходное соединение                              | Выход, % на исходное соединение | T <sub>кип.</sub> °C<br>(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]                   |
| CO <sub>2</sub> CH(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  | П. 3          | CH <sub>2</sub> BrCHBrCH <sub>2</sub> Cl         | 38                              | 62 (30)                              | 1,360                        | 1,418                        | [97]                   |
| CO <sub>2</sub> CO(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> CF(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  | П. 1          | »  | 34                              | 47 (150)                             | —                            | —                            | [25]                   |
| CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CF(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                        | П. 1          | »  | 32                              | 40 (123)                             | —                            | —                            | [25, 26]               |
| CO <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> H       | П. 3          | CH <sub>2</sub> BrCHBrCH <sub>2</sub> Cl         | 26—40                           | 122 (760)                            | 1,331                        | 1,507                        | [97]                   |
| CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> H                        | П. 3          | »  | —                               | 63 (30)                              | 1,377                        | 1,514                        | [97]                   |
|  | 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 (24)                              | 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 <sup>ж</sup>                 | 40 (0,2)                             | —                            | —                            | [20, 21]               |
| CO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>  | П. 3          | CH <sub>2</sub> BrCHBrCH <sub>2</sub> Cl         | 26—40                           | 78 (5)                               | 1,5030                       | 1,1756                       | [43]                   |
|  | 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>л</sup>                                   | 42                              | —                                    | —                            | —                            | [24 <sup>в</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>и</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> =CFCOCl <sup>е</sup>             | —                               | —                                    | —                            | —                            | [44, 45 <sup>к</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>и</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>и</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>и</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=о, н, л-замещенные фенильные радикалы<sup>з</sup> 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=н, л-замещенные фенильные радикалы, фурил и тиенил (и); в работах [44, 45] даны также T<sub>пл</sub> α-фторакрилатов орто- и мета-производных гидроксифенилдифенилфосфиноксида (к).

Непределенный ацеталь (XLII), взаимодействуя с хлорфторкарбеном, образует 1-фтор-2-феноксид-1-хлор-2-этоксидциклопропан (XLIII). Термолизом циклопропана (XLIII) в вакууме получен с хорошим выходом фенил- $\alpha$ -фторакрилат (VI б).

Недавно предложен оригинальный трехстадийный метод синтеза фторангидрида  $\alpha$ -фторакриловой кислоты (XXXI) 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.

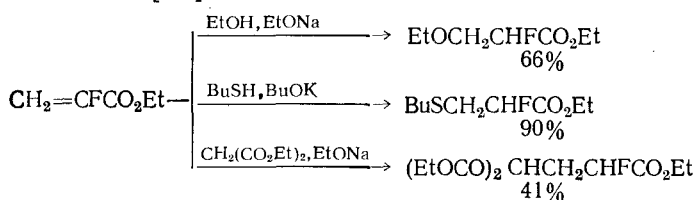
### III. ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ $\alpha$ -ФТОРАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

#### 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 ацетаминмалоновый эфиры — в присутствии алколюлятов щелочных металлов легко присоединяются к этил- $\alpha$ -фторакрилату. Ориентация присоединения такова, что нуклеофил присоединяется по концевой электронодефицитной метиленовой группе двойной связи  $\text{C}=\text{C}$  [66]:

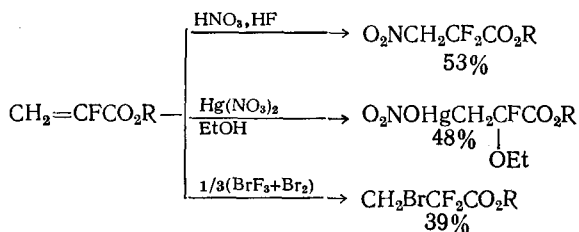


Здесь имеет место полная аналогия с ориентацией присоединения нуклеофилов к незамещенным акрилатам,  $\alpha$ -хлор- и  $\alpha$ -бромакрилатам [68].

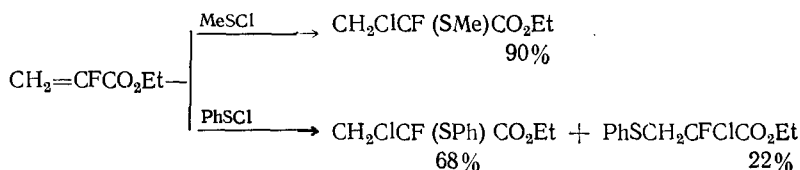
Аммиак и амины не присоединяются по связи  $\text{C}=\text{C}$  этил- $\alpha$ -фторакрилата, а дают лишь  $\alpha$ -фторакриламиды [66], тогда как к алкил- $\alpha$ -бромакрилатам легко присоединяется аммиак с образованием эфиров 2-бром-3-аминопропановой кислоты [69].

Электрофильные реагенты — фторид нитрония [66], нитрат ртути [66], монофторид брома [41] — также способны присоединяться по уг-

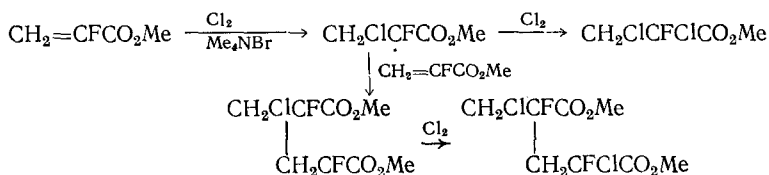
лерод-углеродным кратным связям алкил- $\alpha$ -фторакирилатов. В отличие от незамещенных акрилатов [70]  $\alpha$ -фторакирилаты присоединяют положительно поляризованные фрагменты электрофильных реагентов по  $\beta$ -углероду:



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



Метил- $\alpha$ -фторакирилат 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  $\alpha$ -фторакирилата 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- $\alpha$ -хлоракирилат, тогда как метилметакрилат взаимодействует с  $\text{Cl}_2$  по электрофильному механизму и образует хлорированные димеры путем образования новых  $\text{C}-\text{O}$ -, а не  $\text{C}-\text{C}$ -связей [71].

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

#### а) Радикальная полимеризация

Как отмечалось в предыдущих разделах, синтезы производных  $\alpha$ -фторакириловой 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  $\alpha$ -фторакириловых мономеров. В настоящее время имеется лишь несколько работ, посвященных этому вопросу [73—79].

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

Таблица 2

Константы роста ( $K_p$ ) и обрыва ( $K_0$ ) цепей для  $\alpha$ -замещенных акрилатов при 30° С [73]

| CH <sub>2</sub> = C(X)CO <sub>2</sub> R |    | $K_p^2/K_0 \cdot 10^3$ ,<br>л/моль·с | $K_p$ , л/моль·с | $K_0 \cdot 10^7$ , 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- $\alpha$ -фтораакрилата с рядом виниловых мономеров и найдены константы сополимеризации. Эти данные позволили вычислить элементарные константы  $K_{2,1}$  и  $K_{1,2}$  для этил- $\alpha$ -фтораакрилата и полиэтил- $\alpha$ -фтораакрилового радикала. В табл. 3 и 4 приведены эти результаты, а также аналогичные константы для метилакрилата (СА) и этил- $\alpha$ -хлораакрилата (ЭХА).

Анализ приведенных данных показывает, что этил- $\alpha$ -фтораакрилат в 3—7 раз менее реакционноспособен, чем этил- $\alpha$ -хлораакрилат и близок по реакционной способности к метилакрилату. Сравнение реакционной способности полирадикалов МА, ЭФА и ЭХА также показывает близость полиметилакрилового и полиэтил- $\alpha$ -фтораакрилового радикалов, которые более реакционноспособны, чем полиэтил- $\alpha$ -хлораакриловый 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- $\alpha$ -фтораакриловым радикалом. В работе [76] изучено влияние природы растворителя на константы роста и обрыва цепей при радикальной полимеризации акриловой (АК) и  $\alpha$ -фтораакриловой (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  $CH_2=CXCO_2R$  при 50° С (концентрация инициатора  $ADN$   $8,6 \cdot 10^{-2}$  моль/л) [83]

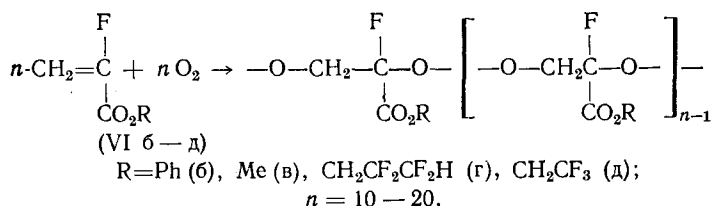
| Мономер |                 | $W \cdot 10^5$ , моль/л·с | $W_{отн}$ |
|---------|-----------------|---------------------------|-----------|
| X       | R               |                           |           |
| H       | $CH_2(CF_2)_2H$ | 0,05                      | 1         |
| Me      | $CH_2(CF_2)_2H$ | 0,17                      | 3,4       |
| F       | Me              | 10,7                      | 210       |
| F       | $CH_2(CF_2)_2H$ | 11,9                      | 240       |
| F       | $CH_2CF_3$      | 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)<sup>0,5</sup> 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

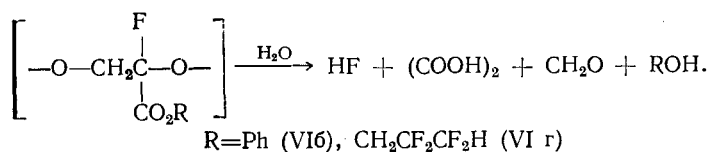
воздухом  $\alpha$ -фторакрилаты, по-видимому, не имеют аналогий среди акриловых и других виниловых мономеров.

Наибольшее внимание в работах [4, 5] уделено фениловому, тетрафторпропиловому эфирам  $\alpha$ -фторакриловой кислоты и свойствам их полиперекисей. 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  $K_o$ :  $(K_p/K_o) = 7,4 \cdot 10^3 \cdot e^{-\frac{7034}{RT}}$ .

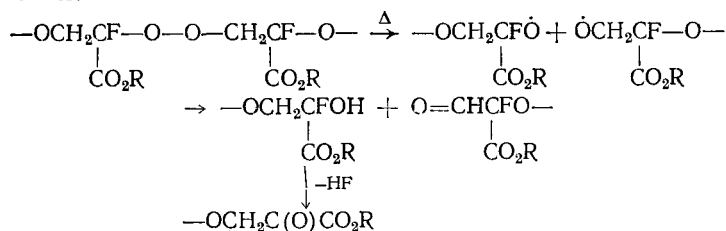
Как видно из этого уравнения окисление тетрафторпропил- $\alpha$ -фторакрилата в интервале температур 40—60°C имеет энергию активации (7 ккал·моль<sup>-1</sup>), значительно более низкую, чем у метилметакрилата (10,5 ккал·моль<sup>-1</sup>) [80].

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].

Термолиз перекисей тетрафторпропил- и фенил- $\alpha$ -фторакрилатов 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  $-(OCH_2\overset{\overset{F}{|}}{\underset{\underset{CO_2R}{|}}{C}}O)-$  в растворе \*

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

| № п/п | X                 | R               | T, °C | $K \cdot 10^3, c^{-1}$ | 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                 | $CH_2(CF_2)_2H$ | 73,0  | 5,6                    | 31,5         | [83]   |
| 6     | F                 | $CH_2CF_3$      | 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  $MeCO_2CH_2CF_2CF_2H$ .

кинетические данные термоллиза 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 термоллиза перекисей  $\alpha$ -галогенакрилатов значительно ниже, чем у их акрилатных и метакрилатных аналогов. По параметрам термоллиза 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 иницируют 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% ( $\omega$ ) и энергия активации термораспада ( $E$ ) полиметил- $\alpha$ -фторакрилата (ПМФА) и поли-1,1,5-тригидрооктафтораил- $\alpha$ -фторакрилата (ПФАФА) в сравнении с их акриловыми аналогами — полиметилакрилатом (ПМА) и поли-1,1,5-тригидрооктафтораилакрилатом (ПФАА).

Таблица 9

Кинетические данные термораспада полимеров [95]

| Полимер | $\omega \cdot 10^2$ , % $s^{-1}$ , 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 теплоустойчивостью, гибкостью и влажностойкостью 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 позволит 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 ( $K_n$ ), показателю преломления ( $n_D$ ), температуре размягчения ( $T_p$ ), ударной вязкости ( $a_n$ ), прочности при разрыве ( $\sigma_p$ ), относительному удлинению при разрыве ( $\epsilon_p$ ), а также термостабильности по видимой деструкции ( $T_{стаб}$ ). 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.



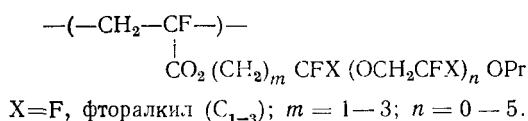
Таблица 10

## Свойства блочных полимеров

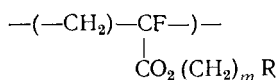
| Мономеры   | $K_{II}, \%$ | $n_D^{20}$ | $T_p, ^\circ C$ | $a_n, \text{кДж/м}^2$ | $\sigma_p, \text{МПа}$ | $\varepsilon_p, \%$ | $T_{\text{стаб}}, ^\circ C$ | Ссылки    |
|--|--------------|------------|-----------------|-----------------------|------------------------|---------------------|-----------------------------|-----------|
| $\text{CH}_2=\text{CFCO}_2\text{R}$                        |              |            |                 |                       |                        |                     |                             |           |
| $\text{R}=\text{Me}$                                       | 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              | 21                    | 54                     | 66                  | 230                         | [97, 99]  |
| $\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{H}$            | 90           | 1,379      | 77              | —                     | 48                     | 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             | 17                    | 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]  |
| $\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ | 90           | 1,330      | 60              | —                     | —                      | —                   | —                           | —         |
| $\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$                      | 90           | 1,360      | 108             | —                     | —                      | —                   | 200                         | [97, 99]  |
| $\text{C}_6\text{F}_5$                                     | 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           | 1,491      | 113             | 10                    | 77                     | 3,3                 | 180                         | [97]      |
| $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$                | 91           | 1,422      | 71              | 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]      |
| $\text{C}_6\text{F}_5$                                     | —            | 1,487      | 115             | —                     | —                      | —                   | —                           | [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].



R — фторалкил с OH-группой; m = 1—5.

$\alpha$ -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 фоторезистов [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. V. 65, 12112 1.
2. Sedlak J. A., Matsuda K. Пат. 326268 США//С. А. 1966. V. 65, 12112 а.
3. Bergmann E. D., Shahak I.//J. Chem. Soc. 1961. P. 4033.
4. Rouge D., Gault H.//Compt. rend. 1960. V. 251. P. 95.
5. Sedlak J. Пат. 3075002 США//С. А. 1963. V. 59, 5027 h.
6. Gault H., Rouge D., Gordon E. Пат. 1255459 Франция//С. А. 1962. V. 56, 9972 i.
7. Gault H., Rouge D., Gordon E. Дополнение 79994. Пат. 1255459 Франция//С. А. 1964. V. 60, 1602 d.
8. Bergmann E. D., Shahak I.//J. Chem. Soc. 1960. P. 5261.
9. Ueda M., Yasawa M.//Fluorine chem. and its application. 1985. № 10. P. 1862.
10. Tolman V., Veres K.//Coll. Czech. chem. Commun. 1964. V. 29. P. 234.
11. Tolman V., Spronglova P.//Ibid. 1983. V. 48. P. 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. Elkkik E., Parlier A., Dahan R.//Compt. rend. Ser. C. 1975. V. 281. P. 337.
15. Акура О., Такахиро К. Заявка 60-78943 Япония//РЖХим. 1986, 7Н69.
16. Elkkik E., Dahan R., Parlier A.//Compt. rend. Ser. C. 1976. V. 282. P. 1129.
17. Therman J. C.//Chem. Ind. 1964. P. 752.
18. Compagna F., Carrotti A., Casini G.//Tetrahedron Lett. 1977. P. 1813.
19. Geult H., Bouvier P.//Compt. rend. 1969. V. 268. P. 354.
20. Bloch B., Cavalli C., Charrier D. Пат. 2950491 ФРГ//С. А. 1980. V. 93, 150885 b.
21. Bloch B., Cavalli C., Charrier D. Пат. 24444052 Франция//РЖХим. 1981, 18С408.
22. Gault H., Bouvier P. Пат. 1445618. Франция//С. А. 1967. V. 66, 55054 p.
23. Bergmann E. D., Cohen S.//J. Chem. Soc. 1961. P. 4669.
24. Heumüller P., Herbrechtsmeier P., Siegemund G., Groh W. Заявка 3620050 ФРГ//РЖХим. 1987, 17Н159.
25. Heumüller P., Herbrechtsmeier P., Siegemund G., Groh W. Заявка 3614695 ФРГ//РЖХим. 1967, 15Н134.
26. Heumüller P., Siegemund G., Groh W. et al. Пат. 203462 Европа//С. А. 1987. V. 106, 177067 k.
27. Heumüller P., Siegemund G., Groh W. Пат. 3518893 ФРГ//С. А. 1987. V. 106, 156993 u.
28. Bowers A.//J. Amer. Chem. Soc. 1959. V. 81. P. 4107.
29. Bowers A., Ibanez L. S., Denot E., Becerra R.//Ibid. 1960. V. 82. P. 4001.
30. Bose A. K., Das K. J., Funke P. T.//J. Org. Chem. 1964. V. 29. P. 1202.
31. Кнунянц И. Л., Герман Л. С.//Изв. АН СССР, Сер. хим. 1966, С. 1065.
32. Pattison F. L. M., Buchanan R. L., Dean F. H.//Canad. J. Chem. 1965. V. 43. P. 1700.
33. Pattison F. L. M., Buchanan R. L., Dean F. H.//Ibid. 1965. V. 43. P. 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., Буловятова А. Б.//Там же. 1969. Т. 5. С. 1932.
36. Богуславская Л. С., Этлис В. С., Яровых К. В., Буловятова А. В.//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., Чуваткин Н. Н., Пантелеева И. Ю. и др.//Журн. орган. химии. 1980. Т. 16. С. 2525.
39. Богуславская Л. С., Чуваткин Н. Н., Пантелеева И. Ю., Терновской Л. А.//Там же. 1982. Т. 18. С. 938.
40. Чуваткин Н. Н., Пантелеева И. Ю., Богуславская Л. С.//Там же. 1982. Т. 18. С. 946.
41. Богуславская Л. С., Чуваткин Н. Н., Карташов А. В., Терновской Л. А.//Там же. 1987. Т. 23. С. 262.
42. Чуваткин Н. Н., Карташов А. В., Морозова Т. В., Богуславская Л. С.//Там же. 1987. Т. 23. С. 269.
43. Богуславская Л. С., Чуваткин Н. Н., Морозова Т. В. и др.//Там же. 1987. Т. 23. С. 1173.
44. Муслинкин А. А., Лапин М. С., Чернова А. В.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. С. 152.
45. Лапин М. С., Дианов М. П., Муслинкин А. А.//Там же. 1971. С. 523.
46. McGinty L. Пат. 590015 Англия//С. А. 1948. V. 42, 587.
47. Hudlicky M.//Tetrahedron Lett. 1960. P. 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. P. 479.
50. Akira O., Nobuizuki T., Takahiro K. 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. V. 43. 2224 b.
53. Akira O., Nobuyuki T., Takahiro K. Пат. 128517 Европа//С. А. 1985. V. 102, 115070 g.
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. P. 754.
59. Wakselman C., Lampin J. P., Molines H. et al.//Ann. Chim. (FR). 1984. V. 9. P. 719.
60. Nguyen T., Molines H., Wakselman C.//Synth. Commun. 1985. V. 15. P. 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. V. 60. P. 1739.
63. Camps F., Coll J., Fabrias G., Guerrero A.//Tetrahedron. 1984. V. 40. P. 2871.
64. Wakselman C., Honat A., Molines H. et al. Пат. 2573069 Франция//С. А. 1987. V. 106, 17959.
65. Nguyen T., Wakselman C.//J. Org. Chem. 1989. V. 54. № 23. P. 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. P. 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. V. 9. P. 145. V. 13. P. 73.
73. Yamada B., Kontani T., Yoshioka M., Otsu T.//J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1984. V. 22. P. 2381.
74. Pittman C. U., Ueda M., Iri K., Imai Y.//Macromolecules. 1980. V. 13. P. 1031.
75. Гальперина Н. И., Громов В. Ф., Хомиковский и др.//Высокомолекуляр. соединения. 1974. Т. 16Б. С. 287.
76. Гальперина Н. И., Гугунова 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. V. 68. P. 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. Панишин 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. V. 3A. № 10. P. 3573.
93. Majumdar R. N., Harwood H. J.//Polym Prepr. 1981. V. 22. № 1. P. 242.
94. Dever G. R., Karasz F. E., Macknight W. J., Lenz R. W.//J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1975. V. 13. P. 2151.
95. Горелов Ю. П., Богуславская Л. С., Буловятова 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. V. 102. 185964 h.
100. Akira O., Nobuyuki T., Takahiro K. Пат. 128517. Европа//С. А. 1985. V. 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, 4С588.
103. *Ijia 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 п.
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. *Акира О., Нобуюки Т., Такахиро К.* Заявка 58-196218 Япония//РЖХим. 1985, 8Ф50.
109. *Akira O., Kazuo I.* Пат. 158113 Европа//С. А. 1985. V. 104, 89225.
110. *Akira O., Tahashi Y., Naoaki I., Yasufumi U.* Пат. 180913 Европа//С. А. 1986. V. 105, 154307.
111. *Акира О., Наоки Я., Каотэру И., Харуси У.* Заявка 62-127306 Япония//РЖХим. 1988, 17Т122.
112. *Акира О., Наофуми Я., Наонки И., Ясуся У.* Заявка 61-111309 Япония//РЖХим. 1987, 100630.
113. *Акира О., Нобуюки Т.* Заявка 61-141711 Япония//РЖХим. 1987, 12Т402.
114. *Акира О., Нобуюки Т.* Заявка 61-186924 Япония//РЖХим. 1987, 20Т366.
115. *Сё Я., Сигэаки К., Акира О., Кадзую И.* Заявка 62-33110 Япония//РЖХим. 1988, 3Т418.

НИИ полимеров, г. Дзержинск