

УДК 66.095+678.746

СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ (СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ)
ФТОРЗАМЕЩЕННЫХ СТИРОЛОВ

III. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ ФТОРЗАМЕЩЕННЫХ
В ЦЕПИ СТИРОЛОВ С ВИНИЛЬНЫМИ МОНОМЕРАМИ

Е. И. Егорова, З. А. Смирнова, А. Ф. Докучкина

В предыдущей работе [1] было показано, что фторзамещенные в винильной группе стиролы трудно полимеризуются. Однако эти мономеры способны образовывать со стиролом и другими винильными соединениями высокомолекулярные сополимеры, которые в ряде случаев обладают повышенной теплостойкостью [1].

С целью дальнейшего изучения реакции сополимеризации фторсодержащих стиролов с винильными мономерами и свойств образующихся сополимеров нами получены и охарактеризованы новые сополимеры: α, β, β -трифторстирола со стиролом, 2,5-диметилстиролом и 2,5-дифторстиролом; 4-метил- α, β, β -трифторстирола со стиролом и 2,5-диметилстиролом и 3-метил- α, β, β -трифторстирола, β -фторстирола, α -дифторметилстирола со стиролом.

Экспериментальная часть

Для сополимеризации использовали мономеры, тщательно очищенные и фракционированные при пониженном давлении [2—4]. Сополимеризацию проводили тремя способами: 1) в эмульсии (I) при 60° с двумя инициаторами — динитрилом азоемасляной кислоты и персульфатом калия (по описанной ранее методике [1]); 2) в жидкой фазе (II) при ступенчатом повышении температуры от 50 до 170°; 3) в жидкой фазе при 60° (III) (с прекращением процесса сополимеризации на ранних степенях превращения). В качестве инициатора жидкофазной полимеризации также использовали динитрил азоемасляной кислоты (0,5%).

Все сополимеры пересаждали из бензольных растворов метиловым спиртом и сушили в вакууме при повышенной температуре. Состав сополимеров определяли по содержанию фтора.

Указанными способами нами были получены 23 сополимера. Способ сополимеризации, продолжительность реакции, выход сополимеров и их состав приведены в табл. 1. Полученные нами сополимеры являются хорошо растворимыми в органических растворителях термопластичкими. Для характеристики сополимеров определены: характеристические вязкости бензольных растворов $[\eta]$, теплостойкость (по ИФП), тангенс угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg} \delta$), диэлектрическая проницаемость (ϵ), удельное объемное сопротивление (ρ_v) (см. табл. 1 и 2).

Обсуждение результатов

При изучении сополимеризации стиролов, фторзамещенных в винильной группе, со стиролом и другими винильными мономерами обнаружено, что при эмульсионной сополимеризации реакция проходит быстрее и обеспечивает достижение больших степеней превращения. Сополимеры, полученные эмульсионной сополимеризацией, более высокомолекулярны (судя по величине характеристической вязкости) и более теплостойки (табл. 1). Так, при сополимеризации 4-метил- α, β, β -трифторстирола с 2,5-диметилстиролом в эмульсии через 12 час. выход сополимера

Таблица 1

Способ получения, состав и свойства сополимеров

Способ полимеризации	Продолжительность опыта, часы	Конверсия, %	Состав сополимера, мол. %		$[\eta]$ (20°, бензол)	Теплостойкость по ИФП, °С
			M_1	M_2		
α, β-Трифторстирол—стирол						
III	15	22	32,88	67,12	0,23	135
α, β-Трифторстирол—2,5-диметилстирол						
I	1	40,7	40,82	59,18	0,59	181
I	0,6	62,3	51,69	48,31	0,68	185
I	0,75	61,6	59,01	40,99	0,47	187
I	2,5	40	74,39	25,60	0,39	190
III	0,5	34,6	59,91	40,09	0,50	171
α, β-Трифторстирол—2,5-дифторстирол						
I	10	60	—	—	0,52	164
3-Метил-α, β-трифторстирол—стирол						
I	8	55	29,89	70,11	0,84	123
I	7	60	48,66	51,34	0,64	135
II	95	40	25,70	74,30	0,39	108
II	0,5	25,2	70,53	29,47	—	131,5
3-Метил-α, β-трифторстирол—2,5-диметилстирол						
III	22,5	26,2	72,43	27,57	—	144,5
4-Метил-α, β-трифторстирол—стирол						
I	1,3	68	49,53	50,47	0,86	147
I	8	80	72,97	27,03	0,54	164
III	31,7	26	59,03	40,97	0,08	141,5
4-Метил-α, β-трифторстирол—2,5-диметилстирол						
I	12	40	64,55	35,44	0,3	144
III	22,7	26	62,03	37,97	0,1	120
β-Фторстирол—стирол						
I	7	65	33,31	66,69	0,28	109
II	95	83	16,47	83,52	1,8	120
3-Трифторметилстирол—стирол						
III	6,75	9,4	76,79	28,21	—	89
α-Дифторметилстирол—стирол						
I	23	33	39,36	60,63	0,02	116
II	95	66	37,85	62,14	0,42	112
III	70	14,3	58,75	41,25	—	119,5

составляет 40%; содержание фторсодержащей компоненты $M_1 = 64,55$ мол. %; теплостойкость 140° (по ИФП); характеристическая вязкость $[\eta] = 0,3$. Те же компоненты при жидкофазной полимеризации при 60° за 22,75 часа образуют сополимер с выходом 28%; содержание фторсодержащей компоненты $M_1 = 62,03$ мол.%; теплостойкость 120° (по ИФП); характеристическая вязкость $(\eta) = 0,1$. Сополимеры, полученные жидкофазной полимеризацией при 60°, характеризуются меньшими значениями теплостойкости.

При одинаковых условиях сополимеризации во всех случаях увеличение содержания фторсодержащей компоненты в сополимере увеличивает его теплостойкость и уменьшает значение характеристической вязкости, как было показано нами ранее [1] на примере сополимеров, полученных в эмульсии. При увеличении содержания α, β -трифторстирола в его сополимере с 2,5-диметилстиролом от 40,92 до 74,39 мол. % теплостойкость сополимеров повышается от 181 до 190°, а характеристическая вязкость падает с $[\eta] = 0,59$ до $[\eta] = 0,39$.

На свойства сополимеров влияет природа второй компоненты: сополимеры с 2,5-диметилстиролом, по сравнению с сополимерами со стиролом,

Электрические свойства сополимеров

Сополимер	Содержание фторстирола, мол. %	ϵ	$\operatorname{tg} \delta \cdot 10^3$	$\rho_v \cdot 10^{-17} (20)$
		50—5000 $\mu\text{ц}$, 20°		
α , β , β -Трифторстирол с 2,5-диметилстиролом	40,82	3,7	1,6	2,3
	51,69			
	59,01			
То же с 2,5-дифторстиролом	—	3,0	1	0,9
3-Метил- α , β , β -трифторстирол со стиролом	48,66	—	1,3	—
	29,89	—	0,5—2,6	—
3-Метил- α , β , β -трифторстирол со стиролом	63,5	3,4	0,5—2	1,3

хотя и менее высокомолекулярны (судя по величине характеристической вязкости), но более теплостойки. Сополимер α, β, β -трифторстирола со стиролом при содержании фторсодержащей компоненты $M_1 = 39,77$ мол. % имеет теплостойкость 148° и характеристическую вязкость $[\eta] = 2,9$ [1], а его сополимер с 2,5-диметилстиролом при $M_1 = 40,82$ мол. % имеет соответственно 181° и $[\eta] = 0,59$.

Из всех рассмотренных сополимеров наибольшей теплостойкостью (190°) обладают сополимеры α, β, β -трифторстирола с 2,5-диметилстиролом. Наименее теплостойки (120°) сополимеры β -фторстирола и α -дифторметилстирола со стиролом.

В меньшей степени состав сополимеров влияет на электрические свойства. Все полученные сополимеры являются диэлектриками с повышенными значениями диэлектрической проницаемости $\epsilon = 2,7—3,5$. Тангенс угла диэлектрических потерь сополимеров порядка $\operatorname{tg} \delta = 1—3 \cdot 10^{-3}$; удельное объемное сопротивление $\rho_v = 1—3 \cdot 10^{17}$ ом · см (табл. 2).

Авторы выражают глубокую благодарность за ценные указания при обсуждении данной работы М. М. Котону и К. А. Кочешкову, в лаборатории которого были синтезированы мономеры.

Выводы

Получены и охарактеризованы новые сополимеры: α, β, β -трифторстирола со стиролом, 2,5-диметил- и 2,5-дифторстиролами; 4-метил- α, β, β -трифторстирола со стиролом и 2,5-диметилстиролом; 3-метил- α, β, β -трифторстирола, β -фторстирола и α -дифторметилстирола со стиролом.

Ленинградский политехнический институт им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию 9 IV 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Докукина, Е. И. Егорова, Г. В. Казенникова, М. М. Котон, К. А. Кочешков, З. А. Смирнова, Т. В. Талалаева, Высокомолек. соед., 4, 885, 1962.
2. Г. В. Казенникова, Т. В. Талалаева, А. В. Зимин, А. П. Симонов, К. А. Кочешков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 1063.
3. Г. В. Казенникова, Т. В. Талалаева, А. В. Зимин, К. А. Кочешков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 1066.
4. М. Н. Надь, Т. В. Талалаева, Г. В. Казенникова, К. А. Кочешков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 272.

SYNTHESIS AND POLYMERIZATION (COPOLYMERIZATION) OF FLUORINATED STYRENES.

III. PREPARATION AND PROPERTIES OF SIDE CHAIN FLUORINATED STYRENE-VINYL COPOLYMERS

E. I. Egorova, Z. A. Smirnova, A. F. Dokukina

Summary

It has been shown that copolymerization of styrenes fluorinated in the vinyl group with vinyl monomers proceeds most efficiently in emulsion. Of particular interest are the copolymers of α, β, β' -trifluorostyrene and 4-methyl- α, β, β' -trifluorostyrene with styrene and 2,5-dimethylstyrene, thermally stable at from 140 to 190° .