

УДК 541.64 : 542.952 : 546.226'161

ФТОРИРОВАНИЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА
ЧЕТЫРЕХФТОРИСТОЙ СЕРОЙ

В. П. Безсолицен, Б. Н. Горбунов, А. А. Назаров,
А. П. Хардин

Фторирование является перспективным методом модификации свойств углеводородных высокомолекулярных соединений. Немногочисленные работы по фторированию полиэтилена и хлорсодержащих полимеров элементарным фтором или плавиковой кислотой [1—4] и поливинилового спирта (ПВС) кислыми фторидами металлов [5] показали возможность введения в полимер до 20% фтора. Дальнейшее увеличение степени фторирования возможно только при реакциях с элементарным фтором, однако процесс неизменно сопровождается глубокой деструкцией полимера, исключить которую не всегда удается даже при фторировании пленок толщиной не более 0,075 мм, нанесенных на специальные подложки [6]. В последнее время была сделана попытка ввести фтор в полимерные материалы, содержащие OH-группы. На основании известной реакции взаимодействия четырехфтористой серы со спиртами [7, 8], которая проходит при 140—200° с замещением OH-группы на фтор, предполагалось провести подобное замещение в полимерах. Однако заместить OH-группы в полимерных соединениях не удалось. Фторирующий агент только адсорбировался полимером, а не вступал в химическое взаимодействие [9].

В настоящем сообщении приведены результаты исследований по изучению взаимодействия ПВС с четырехфтористой серой.

Экспериментальная часть

Реакцию фторирования проводили в пробирках из нержавеющей стали марки 1Х18Н9Т объемом 12,5 см³. В пробирку загружали 0,5 г ПВС (ПВС-3 ГОСТ 10779-64), предварительно высущенного под вакуумом при 50° в течение 48 час. и 1 г хлористого натрия. Пробирку закрывали пробкой с отводной трубкой и в течение 15 мин. продували азотом для удаления воздуха, после чего, не отключая азота, погружали в охлаждающуюся смесь с температурой —80°. Из мерной пробирки отгоняли 7,4 г четырехфтористой серы, полученной по методике [8]. Реакционную массу выдерживали в закрытой пробирке при 20° в течение 2 час., периодически встряхивая на вибраторе. По окончании реакции пробирку охлаждали до —80°, полимер дегазировали при комнатной температуре, промывали дистиллированной водой для удаления акцептора и сушили при 60° и остаточном давлении 20 мм до постоянного веса.

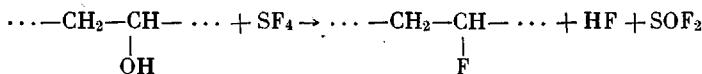
Реакцию ацетилирования проводили в трехгорлой колбе с обратным холодильником и термометром. В колбу загружали 0,5 г фторированного ПВС и 60 г масляного или уксусного ангидрида марки х.ч. Реакционную массу нагревали без перемешивания при 100° в течение 16 час., смесь отфильтровывали, осадок на фильтре промывали ацетоном и водой до нейтральной реакции промывных вод и сушили под инфракрасной лампой при 40—45° до постоянного веса.

Регистрацию ИК-спектров осуществляли на спектрофотометре ИКС-22 с призмой из NaCl. Все ИК-спектры были получены с таблеток, приготовленных смешением 1,3 г бромистого калия и 6 мг полимера с последующим прессованием в пресс-форме под давлением 9000 кГ/см². Сравнение интенсивности исследуемых полос поглощения в ИК-спектрах полимеров производили с использованием внутреннего стандарта.

та, которым служила интенсивность полосы поглощения метиленовых групп в области 2942 см^{-1} . Абсолютное значение интенсивности полос поглощения определяли при помощи базовой линии.

Результаты и их обсуждение

Основная реакция ПВС с четырехфтористой серой по аналогии с низкомолекулярными спиртами может быть представлена следующей схемой:



Уже первые опыты показали, что проведение этой реакции значительно осложняется деструктивными процессами. При низких температурах и малых избытках фторирующего агента, когда удается исключить деструкцию, замещения OH-групп фтором практически не происходит. Применение больших избытков четырехфтористой серы приводит к обугливанию полимера, которое наблюдается даже при температурах от -20 до -30° . Поскольку деструкция ПВС проходила при низких температурах в условиях, обеспечивающих хороший отвод реакционного тепла, температурный фактор как одна из причин деструктивного процесса в исследуемой реакции исключался. Следовательно, деструкцию вызывали или фторирующий реагент, или продукты, выделяющиеся при взаимодействии четырехфтористой серы с полимером.

Определение состава продуктов реакции методом ИК-спектроскопии показало, что в газовой фазе наряду с четырехфтористой серой содержится только тионильфторид и фтористый водород. Выяснение роли этих соединений в процессе деструкции полимерной цепи, проведенное на модельных соединениях, позволило установить, что деструктирующим реагентом является фтористый водород.

Таблица 1

Изменение содержания кислорода в полимере
с увеличением степени фторирования

Содержание фтора, %	Степень замещения, %	Содержание кислорода, %	Количество незаме- щенных OH-групп, %	
			найдено	вычислено
1,7	3,4	34,9	96,6	96,6
3,4	7,9	33,0	91,8	92,1
7,8	18,2	29,3	81,8	81,8
10,0	23,4	27,1	75,6	76,6
15,5	36,5	22,5	62,1	63,5
18,8	44,4	19,0	53,6	55,6
19,7	46,6	18,1	50,9	53,4

Установление причины деструкции ПВС при фторировании его четырехфтористой серой позволило найти условия, обеспечивающие замещение OH-групп в полимере на фтор. Оптимальным условиям для данной реакции соответствует $20-25^\circ$, пятикратный избыток фторирующего агента на элементарное звено полимера и соотношение полимер : акцептор, равное 1. Изменяя время реакции, можно заместить в ПВС на фтор от 1,5 до 62% OH-групп [10].

Доказательством того, что в рекомендуемых условиях происходит неадсорбция фторирующего агента, а замещение, является отсутствие серы в полимере и результаты элементарного анализа на кислород (табл. 1), а также данные ИК-спектроскопии.

Как видно из табл. 1, содержание кислорода в полимере уменьшается пропорционально увеличению количества фтора. Расхождения между най-

денным и вычисленным количеством OH-групп у полимеров с большим содержанием фтора объясняется, как показано ниже, дегидратацией, которая имеет место при взаимодействии ПВС с четырехфтористой серой.

Для определения порядка замещения OH-групп фтором была изучена реакция взаимодействия фторированного ПВС с альдегидами. Результаты ацеталирования уксусным и масляным альдегидами, приведенные ниже, показывают, что степень ацеталирования понижается не пропорционально уменьшению содержания OH-групп в полимере.

Содержание фтора в полимере, %	5,1	9,9	12,2	15,0	17,3	20,2	25,1
Степень замещения OH-групп фтором, %	11,7	23,1	28,5	35,3	40,8	47,8	59,6
Количество OH-групп, прореагировавших с уксусным альдегидом, %	53,4	28,3	17,5	4,2	0,9	н. р.*	н. р.
То же, с масляным альдегидом, %	57,2	26,2	15,4	3,1	0,4	н. р.	н. р.

Полимеры, у которых степень замещения функциональных групп на фтор соответствует примерно 50%, не реагируют с указанными альдегидами. Отсутствие взаимодействия с альдегидами нельзя объяснить влиянием атомов фтора на реакционную способность OH-групп, поскольку в реакциях аналогичных фторсодержащих полимеров с ангидридами и кислотами достигается, хотя и с меньшей скоростью, такая же степень этерификации оставшихся функциональных групп, как и для исходного ПВС [11].

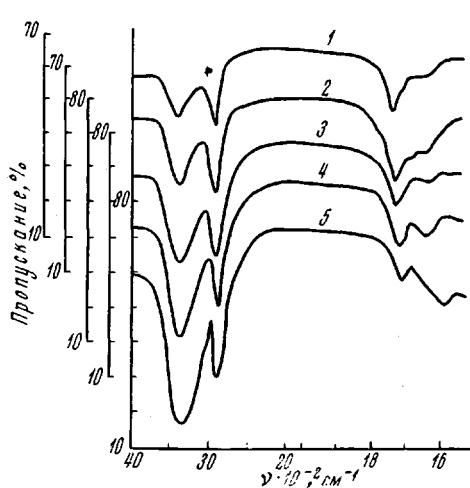
Так как в реакции с альдегидами участвуют две соседние OH-группы, аномально низкая реакционная способность или отсутствие последней у фторированных полимеров с высокими степенями замещения указывает на то, что при взаимодействии ПВС с четырехфтористой серой функциональные группы замещаются не беспорядочно, а через одну.

Рис. 1. ИК-спектры фторированного ПВС
Содержание фтора, %: 21,3 (1); 16,5 (2); 11,1 (3); 4,41 (4), ПВС (5)

Такой порядок замещения является не только следствием пространственных затруднений из-за электростатического взаимодействия атомов фтора с четырехфтористой серой. Он определяется в значительной степени различным характером OH-групп в ПВС.

Как известно, в ПВС около 70% OH-групп находится в ассоциированном водородной связью состоянии [12]. Изучение ИК-спектров фторированного ПВС (рис. 1) в области 3340 cm^{-1} , которая является суммарным наложением поглощения свободными и ассоциированными OH-группами, показало, что с увеличением содержания фтора в полимере интенсивность указанной полосы поглощения уменьшается. Причем, как видно из рис. 2, *a*, это уменьшение происходит за счет резкого понижения интенсивности поглощения правого низкочастотного крыла этой полосы в области 3160 cm^{-1} , ответственного за поглощение ассоциированными OH-группами [13]. При содержании фтора в полимере, равном 22%, интенсивность поглощения в этой области становится равной нулю, в то время как уменьшение интенсивности поглощения при 3560 cm^{-1} , характерной для несвязанных водородной связью OH-групп, изменяется мало. Фторирование ацетилированного ПВС, содержащего различное количество ацетатных групп, показало, что степень замещения функциональных групп фтором

* н. р. — не реагирует.



понижается не пропорционально уменьшению количества OH-групп в исходном полимере.

Содержание OH-групп, мол. %	98,8	91,5	88,7	72,0	53,8	30,5	8,7
Содержание фтора, %	25,0	14,0	12,5	7,0	2,8	1,5	п. р
Степень замещения, %	58,0	36,9	34,0	28,4	12,3	11,5	—

Поскольку с введением ацетатных групп в полимере резко уменьшается количество ассоциированных OH-групп, наблюдаемые изменения в ИК-спектрах полимеров, полученных фторированием ПВС и его производных, позволяют сделать заключение о том, что при взаимодействии указанных полимеров с четырехфтористой серой происходит замещение на фтор в основном OH-группы, ассоциированных водородной связью.

Исходя из данного заключения, следовало ожидать, что предварительная обработка ПВС, направленная на увеличение водородных связей в полимере, должна положительно влиять на повышение степени замещения, а при фторировании в условиях, близких к температуре стеклования T_c ПВС (85°), степень замещения должна уменьшаться. Действительно, как показали проведенные опыты, в полимер, предварительно нагретый и медленно охлажденный, вводится значительно больше фтора (22%), чем в образцы, нагретые до той же температуры, но охлажденные быстро (10% фтора), а при температуре 80° , близкой к T_c ПВС, в полимер вводится значительно меньше фтора, чем при 20° (табл. 2).

Характер изменения интенсивности полос поглощения в области 1740 и 1640 cm^{-1} указывает на то, что при фторировании ПВС четырехфтористой серой наряду с замещением OH-групп фтором имеет место реакция дегидратации, приводящая к образованию двойных связей и карбонильных групп. Образование двойных связей происходит в начальный период реакции, и концентрация их с увеличением содержания фтора в полимере не изменяется (рис. 2, б). Образование же карбонильных групп идет параллельно с основной реакцией, и содержание их повышается по мере увеличения степени замещения OH-групп фтором.

Так как изменение интенсивности полосы поглощения при 3560 cm^{-1} по характеру зависимости от содержания фтора в полимере соответствует закономерностям, наблюдаемым для области 1740 cm^{-1} , где поглощают карбонильные группы, то уменьшение содержания свободных OH-групп при фторировании следует отнести за счет дегидратации, которая происходит под действием фтористого водорода. Наличие дегидратации в процессе фторирования ПВС четырехфтористой серой подтверждается количественным анализом на содержание фтора в акцепторе после реакции.

Количество SF ₄ на звено (CH ₂ -CH) моли	OH	Содержание фтора (%) при температуре, °C	
		20	80
3		14	8
4		20	12
5		25	14

Содержание фтора в полимере, %	3,4	6,0	9,9	15,3	19,3	23,8
Степень замещения OH-групп фтором, %	7,9	14,0	23,2	36,0	46,6	56,6
Найдено фтора в акцепторе, %	1,6	3,5	5,0	7,8	10,7	12,3
Вычислено по реакции, %	1,5	3,1	4,3	6,9	9,0	9,8

Из данных, приведенных выше, видно, что в акцепторе содержится больше фтора, чем следовало ожидать, исходя из степени замещения OH-групп на фтор. Причем разность между вычисленным и найденным количеством фтора увеличивается с повышением степени замещения.

Увеличение содержания фтора в акцепторе происходит за счет связывания фтористого водорода, образующегося при взаимодействии четырехфтористой серы с водой, выделившейся в результате дегидратации.



По свойствам фторсодержащие производные ПВС значительно отличаются от исходного полимера. Введение фтора в макромолекулу резко понижает реакционную активность OH-группы. Последняя очень медленно

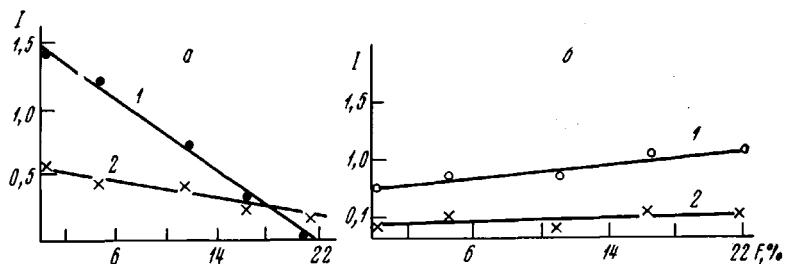


Рис. 2. Зависимость интенсивности поглощения свободными и ассоциированными OH-группами полос 3160 (1) и 3560 см⁻¹ (2) (а) и >C=O (1) и —C=C-связей (2) (б) в ИК-спектрах фторированного ПВС от содержания фтора

реагирует с муравьиной, уксусной и хлоруксусной кислотами, а также уксусным ангидридом. Фторсодержащие полимеры по сравнению с ПВС имеют большую стойкость к щелочам, не растворяются в воде и органических растворителях. Полимеры, содержащие не менее 10% фтора, затухают при вынесении из пламени.

Выводы

Изучено взаимодействие поливинилового спирта с четырехфтористой серой и впервые проведено замещение OH-групп в полимерах на фтор. Установлено, что в указанной реакции на фтор замещаются OH-группы, ассоциированные водородной связью.

Волгоградский
политехнический институт

Поступила в редакцию
21 IX 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 2811468, 1957; Chem. Abstrs, 52, 2453, 1958.
2. J. Pinsky, A. Abgrons, A. B. Nielson. Mod. Paskaging, 33, 130, 1960.
3. Пат. США 2497046, 1950; Chem. Abstrs, 44, 4724, 1950.
4. Франц. пат. 1453455, 1966; РЖХим., 22C303 II, 1957.
5. Пат. ФРГ 1086891, 1960; Chem. Abstrs, 55, 18186, 1961.
6. Англ. пат. 710523, 1954; Chem. Abstrs, 49, 2778, 1955.
7. W. S. Smith, Пат. США 2859245, 1958.
8. C. W. Tullack, F. S. Fawcett et al., J. Amer. Chem. Soc., 82, 539, 1960.
9. Пат. США 2983626, 1961; РЖХим., 17 299, 1963.
10. В. П. Безсолицен, Б. Н. Горбунов, А. П. Хардин, Труды Волгоградского политехн. ин-та, 1968, стр. 3.
11. В. П. Безсолицен, Б. Н. Горбунов, А. А. Назаров, П. А. Протопопова, А. П. Хардин, Труды Волгоградского политехн. ин-та, 1968, стр. 13.
12. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, т. I, Изд-во АН СССР, 1960, стр. 265.
13. Е. Ф. Гросс, Я. И. Рыскин, Сб., посвященный 70-летию акад. Иоффе, Изд-во АН СССР, 1950, стр. 249.

FLUORINATION OF POLY(VINYL ALCOHOL) WITH SULFUR TETRAFLUORIDE

V. P. Bezsolitsen, B. N. Gorbunov, A. A. Nazarov, A. P. Khardin

Summary

The interaction of poly(vinyl alcohol) (PVA) with sulfur tetrafluoride has been studied. It is shown that in this reaction part of hydroxyl groups in PVA is substituted by fluorine atoms. The substitution order has been investigated and it has been found that it is the hydroxyl groups associated by a hydrogen bond which are substituted by fluorine.