

**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛИДЕНФТОРИДА
С ПЕРФТОРМЕТИЛВИНИЛОВЫМ ЭФИРОМ
И ГЕКСАФТОРАЦЕТОНОМ**

***В. А. Новиков, В. П. Сас, Е. А. Сидорович,
Л. Ф. Соколов, С. В. Соколов, Н. А. Дрейман,
Ю. А. Панишин***

В литературе описана сополимеризация гексафторацетона (ГФА) с рядом фторуглеродных олефинов [1—6], однако структура сополимеров и влияние звеньев гексафторацетона на свойства сополимеров изучены недостаточно полно.

Настоящая работа посвящена изучению сополимеризации гексафторацетона винилиденфторидом и перфторметилвиниловым эфиrom, установлению структуры сополимеров и выяснению влияния звеньев гексафторацетона на свойства полученных сополимеров.

При получении сополимеров использовали товарные мономеры без предварительной очистки; их чистота, определенная хроматографически, составляла 99,5—99,8%.

Товарный фреон-113 перегоняли и сушили CaCl_2 . В качестве инициатора использовали бис-(3-окса-2-трифторметилперфторгексаноил)перекись — $(\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COO})_2$, которую получали с выходом 75% из 3-окса-2-трифторметилперфторгексаноилхлорида окислением водным раствором перекиси натрия при -6° по методике, описанной в работе [7]. Концентрацию перекиси определяли иодометрическим титрованием.

Сополимеризацию проводили в периодическом режиме, при единовременной загрузке мономеров, в автоклаве, в среде фреона-113, при $30 \pm 1^\circ$ и аутогенном давлении; инициатор в количестве 0,3% от веса мономеров вводили после нагревания реакционной массы до 30° . При падении давления до постоянного значения, которое не менялось в течение 2 час., непрореагировавшие мономеры и растворитель отгоняли, сополимер сушили при 80° в вакууме до постоянного веса.

Мольное соотношение винилиденфторида и перфторметилвинилового эфира в исходной смеси во всех опытах было 73 : 27 (в этом случае сополимер на основе этих мономеров, получаемый в аналогичных выше описанных условиях, обладает оптимальными свойствами [8, 9]).

Средний состав сополимеров определяли по данным ЯМР¹⁹F-спектроскопии. ЯМР¹⁹F-спектры записывали при комнатной температуре на спектрометре Bruker Spektrospin HX-90 при частоте 84,67 МГц . Образцы готовили набуханием сополимеров (5—10%) в гексафторбензole; последний служил внутренним эталоном. Химические сдвиги отнесены к фтортрихлорметану по соотношению: $\delta_{\text{CFCl}_3(\text{внутр.})} = \delta_{\text{C}_4\text{F}_8(\text{внутр.})} + 162,9$ м. д.

ИК-спектры регистрировали на приборе ИКС-22. Исследовали пленки сополимеров толщиной 10—15 мкм. Пленки получали отливкой на пластинах NaCl из растворов в ацетоне.

Динамические механические измерения проводили на маятниковом эластомере КС при частоте 10 Гц , в динамическом режиме термостатирования [10]. Образец, предварительно охлажденный со скоростью 10 $\text{град}/\text{мин}$ до -100° , нагревали со скоростью 5 $\text{град}/\text{мин}$. На основании измеряемых энергий маятника до и после удара и длительности удара, рассчитывали величины эластичности по отскоку и динамического модуля упругости.

Характеристическую вязкость сополимеров определяли в этилацетате при 20° ; температуру стеклования — по началу эластичной деформации при размораживании застеклованного образца под нагрузкой 5 $\text{kG}/\text{см}^2$ (ГОСТ 12254-66).

Термостабильность образцов оценивали по температуре начала термоокисления на воздухе при нагревании на дериватографе со скоростью 3 $\text{град}/\text{мин}$.

По данным ЯМР¹⁹F-спектроскопии сделаны выводы относительно структуры полученных сополимеров. По сравнению со спектрами ЯМР¹⁹F сополимеров винилиденфторида с перфторметилвиниловым эфиrom [11], в

спектрах исследованных сополимеров (рис. 1) появляются только три новых сигнала *x*, *y* и *z* с химическими сдвигами 62,0; 71,9 и 90,8 м. д., при соотношении интенсивностей 1 : 3 : 3. Первый из них соответствует группе $-CF_2-$, а второй — группе $-(CF_3)_2C-$ во фрагменте $-CH_2CF_2OC \cdot -(CF_3)_2CH_2CF_2-$ [6, 12]. Такой тип соединения гексафторацетона с винилиденфторидом признан наиболее вероятным в работе [6]. «Перевернутые» звенья винилиденфторида и гексафторацетона авторы работы [6] наблюдали только в сополимерах, содержащих 12% гексафторацетона и более. Как будет показано далее, полученные нами тройные сополимеры содержат

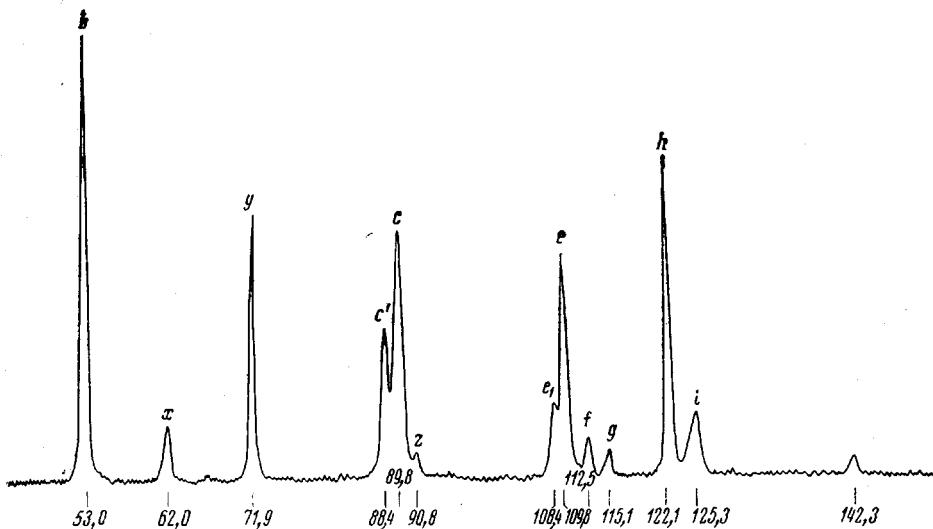


Рис. 1. ЯМР¹⁹ F-спектр тройного сополимера винилиденфторида, перфторометилвинилового эфира и гексафторацетона

не более 7% звеньев гексафторацетона. Таким образом, наиболее вероятно местонахождение звена гексафторацетона в цепи звеньев винилиденфторида, причем порядок сочленения отражается структурой $-CH_2CF_2OC \cdot -(CF_3)_2CH_2CF_2-$. Соотношение интенсивностей рассматриваемых сигналов групп $-CF_2-$ и $-(CF_3)_2C-$ равно 1 : 3, что свидетельствует об отсутствии блоков, образованных звеньями гексафторацетона.

Линия *z*, соответствующая группе $-CF_2-$ в цепи звеньев винилиденфторида, так же как в спектре сополимера винилиденфторида с гексафторацетоном [6], частично перекрывается с линией *c*, и ее интенсивность оценена приближенно.

На основании проведенного анализа спектров можно оценить количественный состав полученных сополимеров по площадям соответствующих пиков. Соотношение звеньев винилиденфторида и перфторометилвинилового эфира оценивали по формуле, приведенной в работе [8]. Количество звеньев гексафторацетона N_r удобно определять по отношению к перфторометилвиниловому эфиру N_u :

$$\frac{N_r}{N_u} = \frac{Y/6}{B/3} = \frac{Y^*}{2B}$$

В ЯМР¹⁹ F-спектрах исследованных тройных сополимеров обнаруживается несколько иное соотношение интенсивностей пиков *c* и *c'* (химические сдвиги 89,8 и 88,4 м. д.), чем в сополимере винилиденфторида с перфторометилвиниловым эфирем. Как было показано в работе [8], соотноше-

* Прописная буква обозначает площадь соответствующего пика.

ние между этими сигналами равно 1 : 2 при трехкратном избытке винилиденфторида в исходной смеси. У рассматриваемых в данной работе сополимеров интенсивности пиков c и c' относятся как 1 : 1,2, что свидетельствует об уменьшении средней длины блоков винилиденфторида (наличии большего числа диад) и «встраивании» звеньев гексафторацетона в цепь звеньев винилиденфторида.

Другой интересной особенностью рассматриваемых сополимеров является наличие заметного числа блоков перфторметилвинилового эфира (сигнал 143,2 м. д.) [8], в то время как в сополимере его с винилиденфто-

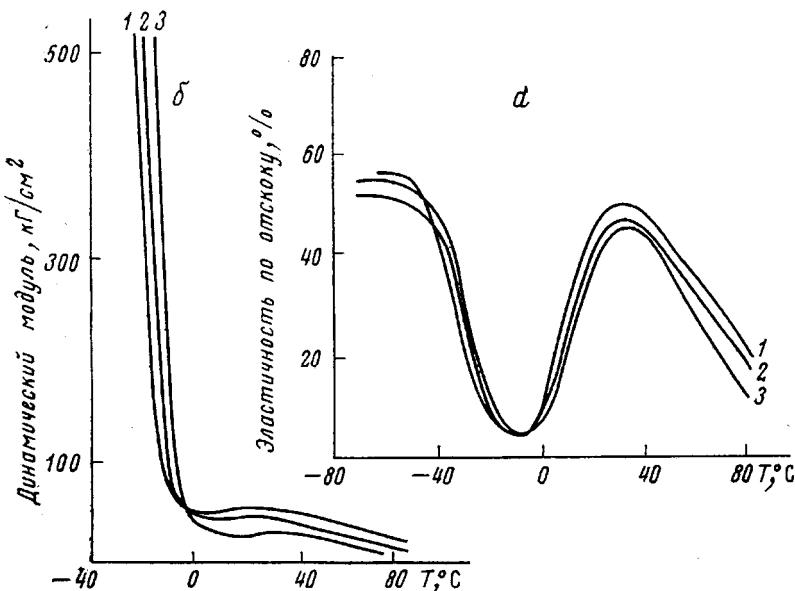


Рис. 2. Температурная зависимость эластичности по отскоку (а) и динамического модуля (б) тройного сополимера винилиденфторида с перфторметилвиниловым эфирем и гексафторацетоном

Содержание звеньев гексафторацетона в сополимере, %: 1 — 1,0; 2 — 4,5; 3 — 7,0

ридом они образуются лишь при соотношении мономеров в исходной смеси 50 : 50, что также является следствием «встраивания» в полимерную цепь звеньев гексафторацетона.

Исследование сополимеров методом механической спектроскопии (рис. 2) показало, что введение звеньев гексафторацетона в цепь сополимера винилиденфторида с перфторметилвиниловым эфирем не приводит к существенному изменению характера динамических механических кривых. Увеличение содержания гексафторацетона вызывает незначительный сдвиг температуры α -перехода (однозначно связанной с температурой стеклования) в сторону положительных температур.

Как и следовало ожидать (учитывая результаты работы [9]), исследуемые сополимеры не содержат кристаллической фазы, о чем свидетельствуют низкие значения эластичности по отскоку в области α -перехода и ход кривой динамического модуля, типичный для аморфных полимеров.

Из хода кривых эластичности по отскоку в области температур выше переходной следует, что все сополимеры имели близкие молекулярные массы (несколько более низкие, чем сополимеры винилиденфторида с перфторметилвиниловым эфирем).

Как видно из рис. 2, а, для всех исследуемых сополимеров наблюдалась единая область α -перехода с постоянной величиной минимальной эласти-

ности по отсюку независимо от состава. Эти данные позволяют заключить, что полученные полимеры не являются смесью гомополимеров или двойных сополимеров, а представляют собой тройные сополимеры. В противном случае на кривых эластичности следовало бы ожидать появления новых областей α -перехода, в которых величина минимальной эластичности являлась бы функцией содержания каждого гомо- или сополимера.

Таким образом, данные ЯМР¹⁹F-спектров и механической спектроскопии дают возможность сделать вывод, что полученные полимеры являются тройными сополимерами винилиденфторида с перфторметилвиниловым эфиrom и гексафторацетоном; некоторые их свойства приведены в таблице.

Сополимеризация винилиденфторида (M_1) с перфторметилвиниловым эфиrom (M_2) и гексафторацетоном (M_3) при 30° в среде фреона-113

Исходная смесь, мол. %			Выход со- полимера, вес. %	$[\eta]$, dl/g	Средний состав сополимера, мол. %			Temperatura, °C	
M_1	M_2	M_3			M_1	M_2	M_3	стекло- вания	начала термо- окисления
73,0	—	27,0	19	—	89	—	11	-20	—
73,0	27,0	—	24	0,40	71	29	—	-41	380
71,3	26,4	2,3	22	0,37	69	30	1	-39	365
69,9	25,9	4,2	20	0,37	70	27	3	-38	355
65,2	24,1	10,7	17	0,36	70	25,5	4,5	-37	355
62,9	23,3	13,8	14	0,38	69	25	6	-34	350
57,9	21,4	20,7	13	0,36	68	25	7	-32	350

Из соотношения мономеров в исходной смеси и в сополимере следует, что гексафторацетон имеет наименьшую реакционную способность в ради-
кальной полимеризации по сравнению с исследованными сомономерами.

С увеличением содержания гексафторацетона и соответствующим уменьшением содержания перфторметилвинилового эфира в сополимере наблюдается некоторое увеличение температуры стеклования последнего, так как появление в цепи звеньев гексафторацетона уменьшает подвиж-
ность молекулярной цепи [6].

Наблюдаемое понижение температуры начала термоокисления сопо-
лимеров при увеличении содержания в них гексафторацетона, возможно, вызвано наличием в сополимере перфторизопропанольных групп (полоса
поглощения в области $3000-3400 \text{ cm}^{-1}$) [3].

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
22 XII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. E. G. Howard, P. B. Sargeant, C. G. Krespan, Polymer Preprints, 7, 1091, 1966.
2. E. G. Howard, Англ. пат. 1020678, 1966.
3. E. G. Howard, P. B. Sargeant, J. Macromolec. Sci., A1, 1011, 1967.
4. E. G. Howard, Пат. США 3342777, 1967.
5. E. G. Howard, Пат. США 3398123, 1968.
6. В. Л. Максимов, Л. И. Таругина, Н. А. Дрейман, Ц. С. Дунаевская, Л. Н. Пирожная, Высокомолек. соед., A17, 1585, 1975.
7. D. E. Ryce, C. W. Sondberg, Polymer Preprints, 12, 276, 1971.
8. В. П. Сас, А. С. Шашков, А. И. Коншин, Р. Л. Рабинович, И. М. Долгопольский, С. В. Соколов, Высокомолек. соед., A17, 1086, 1975.
9. М. М. Фомичева, А. М. Лундстрем, Е. А. Сидорович, М. П. Гринблат, Каучук и ре-
зина, 1972, № 3, 5.
10. Е. А. Сидорович, А. И. Марей, Сб. Физические свойства эластомеров, «Химия»,
1975, стр. 97.
11. В. П. Сас, Диссертация, 1973.
12. J. W. Emsley, L. Phillips, Progress in NMR-spectroscopy, v. 7, 1971.