

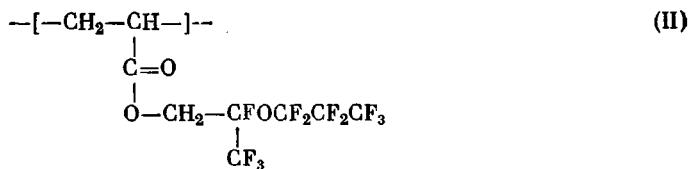
УДК 541.64 : 536.4

СИНТЕЗ ПОЛИФТОРАКРИЛАТОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ
ИХ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ*Губанов В. А., Бретцке Е. Б., Зевакин И. А.,
Рязанова Р. М., Рабинович Р. Л., Долгопольский И. М.*

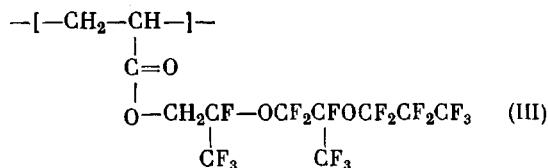
Методом радикальной полимеризации в эмульсии осуществлен синтез ряда полиакрилатов, изучена их гидролитическая и термическая стабильность, определен порядок реакции и величина энергии активации распада. Установлено, что деструкция полифторакрилатов происходит по закону случая с образованием низкомолекулярных олигомеров, спирта, исходного мономера.

Как известно, фторированные производные полиакрилатов нашли широкое применение для придания маслово-водоотталкивающих свойств текстильным материалам, коже, бумаге и т. п. [1]. Однако термические свойства такого типа соединений изучены недостаточно [2–4]. Наиболее полно изучена кинетика термического распада поли-1,1,5-тригидроперфторамилакрилата [5]. О гидролитической устойчивости сложноэфирной связи полифторакрилатов сведения в литературе отсутствуют. В настоящей работе приведены данные по синтезу новых типов полифторакрилатов, а также по их сравнительной термической и гидролитической стабильности.

Синтез полимеров проводили методом радикальной полимеризации 1,1-дигидроперфторакрилатов в эмульсии при 60°; в качестве инициатора использовали персульфат калия, в качестве эмульгатора – сульфирированный эмульгатор типа ОП-10. Поли-1,1-дигидроперфторпентилакрилат (I) получен по методике [6]; фторакрилаты структуры



и

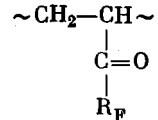


синтезированы по методике [7].

Вязкость растворов полимеров определяли на вискозиметре Убеллоде в перфтортолуоле при температуре 25°. Температуру стеклования определяли по ГОСТ 12254-66. Некоторые свойства впервые полученных полимеров приведены в табл. 1. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-10. Термостойкость образцов определяли по потере веса образца при нагревании в токе азота в динамическом режиме (ТГА) и по данным ДТА. Деструкцию в изотермическом режиме проводили при температуре 250° в вакууме 1 тор. Газообразные и жидкые продукты термодеструк-

Таблица 1

Состав и некоторые свойства полученных полимеров



Обозначение полимера	R _F	Выход полиме-ра, %	[η]	T _c , °C	Элементный анализ *, %			
					C	H	P	N
IV	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCFCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ CF_3	92	0,5	-46	32/32	2,18/2,60	51,4/50,5	- -
V	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCFCF}_2\text{OCFCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ CF_3 CF_3 CF_3	35	0,63	-66	28,82/30,2	1,60/1,40	55,7/55,8	- -
VI	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCFCH}_2\text{NH}$ CF_3	85	0,6	-	28,8/30,1	1,10/1,67	57,9/58,2	3,49/3,89
VII	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCFCF}_2\text{OCFCH}_2\text{NH}$ CF_3 CF_3 CF_3	36	0,4	-	27,8/26,9	1,20/1,12	60,8/60,4	2,60/2,61
VIII	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCFCHO}$ CF_3 CF_3 CF_3	60	0,37	-	29,4/29,0	1,10/1,07	61,7/61,2	- -

* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

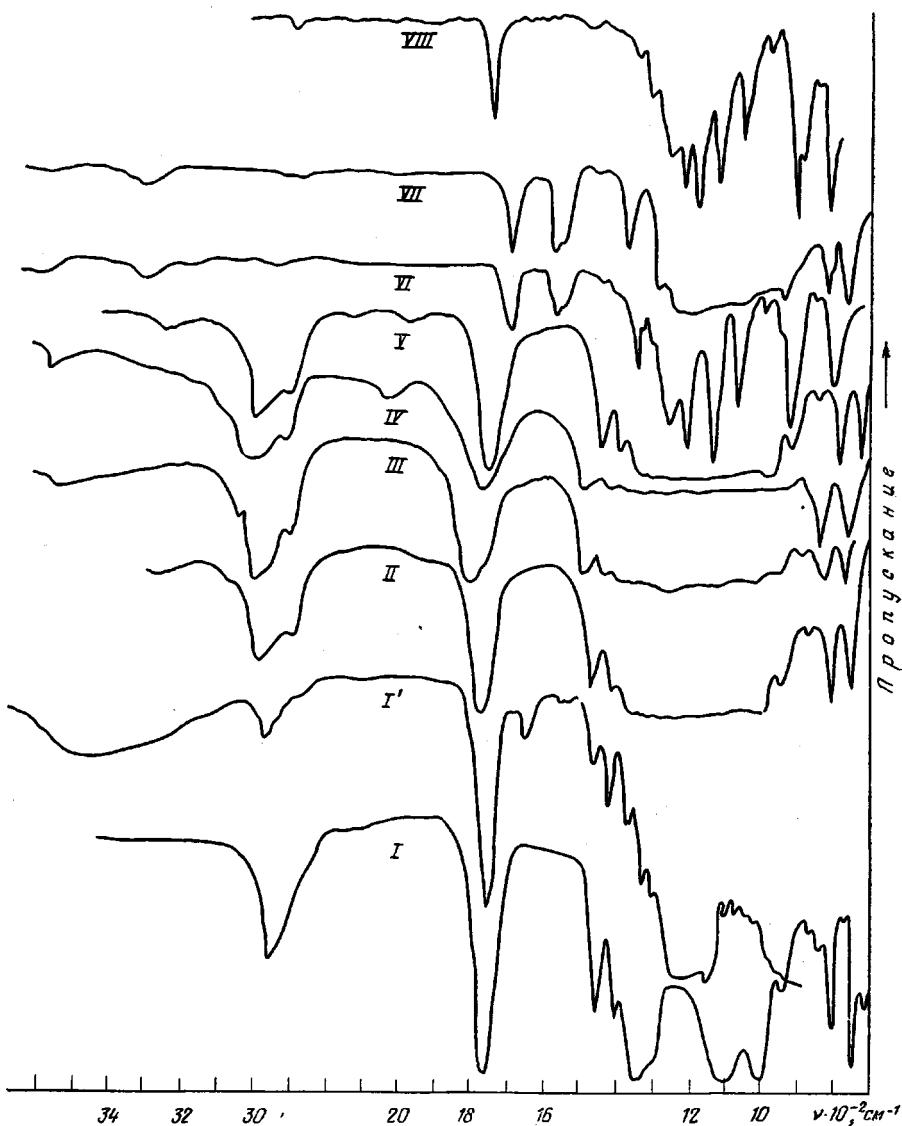


Рис. 1. ИК-спектры полимеров I–VIII; I' – I после выдержки при 250° в течение 6 час.

ции анализировали методом ГЖХ. Хроматографический анализ проводили на хроматографе ЛХМ-8МД, длина колонны 8 м, диаметр 4 мм, неподвижная фаза – си-локсановый каучук типа СКТФТ-50 (15% от веса носителя), газ-носитель – гелий.

Изменение давления летучих продуктов распада записывали на автоматической газовой биоретке. Энергии активации реакций распада рассчитывали методом, основанным на изменении скорости нагревания [8]. Гидролиз образцов полимеров осуществляли в стеклянном реакторе при скорости перемешивания 2000 об/мин и температуре 40° воздействием 1%-ного раствора NaOH. Образцы полимеров предварительно наносили из раствора на кремнезем фракции 0,25–0,5 меш. Степень гидролиза определяли обратным титрованием раствора NaOH. Гидролиз соответствующих мономеров проводили при 0° водно-спиртовым 1%-ным раствором NaOH при мольном соответствии спирт – вода 2,5 : 1.

На рис. 1 представлены ИК-спектры исследуемых полифторакрилатов. В спектре исходных полимеров имеются полосы поглощения, характерные для карбонильной группы соединений I–V и VIII – $\gamma_{\text{CO}} = 1760 \text{ см}^{-1}$ и для соединений VI и VII – $\gamma_{\text{CO}} = 1680 \text{ см}^{-1}$. ИК-спектр полимера I, выдержанного при 250° в течение 6 час., значительно отличается от исходного

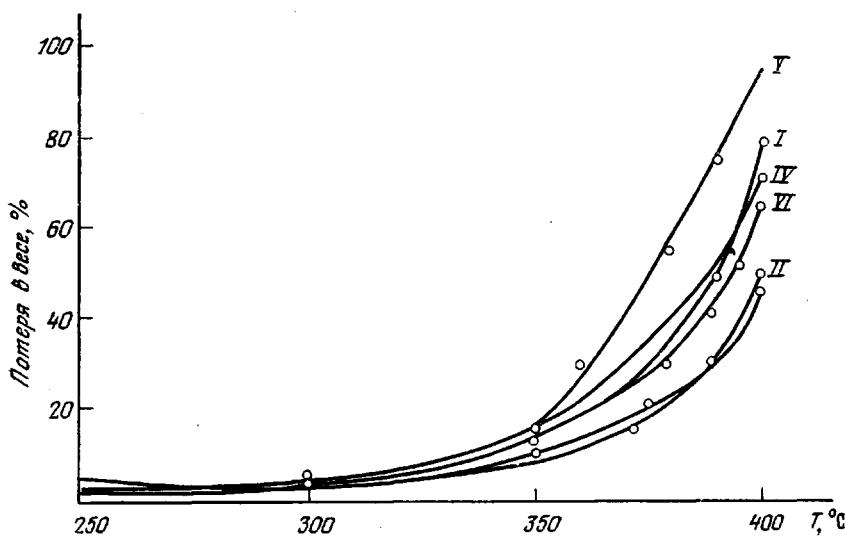


Рис. 2. Кривые ТГА полифторакрилатов I, II, IV—VI, VIII при нагревании в азоте со скоростью 5,2 град/мин

(рис. 1): появляется поглощение при 1620 cm^{-1} , характерное для связи $-\text{CH}=\text{CH}_2$. Наличие максимумов в области $3100\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ свидетельствует о том, что процесс термодеструкции сопровождается образованием продуктов, содержащих карбоксильную группу [9].

На рис. 2 приведены сравнительные данные по термостойкости соединений I, II, IV—VI, VIII в атмосфере азота. Согласно полученным данным, рассмотренные полимеры (характеристическая вязкость $\sim 0,4\text{ дL/g}$) до 300° обладают примерно одинаковой термостабильностью (потери веса 2—4%). Существенные отличия в термостойкости фторакрилатов наблюдаются в области $350\text{--}400^\circ$. Анализ кривых ТГА показал, что эта реакция подчиняется уравнению первого порядка. Для более полного изучения процесса деструкции были сняты кривые ДТГ, ДТА, ТГА.

Таблица 2
Термостойкость полифторакрилатов

Полимер	Температура ($^\circ\text{C}$), соответствующая		E_a , ккал/моль	Порядок реакции деструкции
	10%-ной потере в весе	максимальной скопости разложения		
I	360	380	27 ± 3	1,03
II	360	425	27 ± 2	0,94
III	360	418	26 ± 3	1,01
IV	338	390	26 ± 2	1,07
V	323	370	26 ± 2	1,10
VI	340	383	29 ± 3	0,80
VII	330	360	—	—
VIII	350	420	—	—

На рис. 3 в качестве примера приведены эти кривые для полимера II. Как видно, деструкция полифторакрилатов начинается при $180\text{--}190^\circ$. Сравнительные термические характеристики полимеров приведены в табл. 2.

Глубина распада полимерной цепи зависит от строения органического радикала спиртовой части молекулы. Как следует из табл. 2, наибольшей

термостабильностью обладают акрилаты, содержащие в спиртовом радикале фрагменты $\sim \text{CH}_2\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (полимер II).



Полиакрилаты, содержащие в спиртовом радикале оксиэтиленоксигруппу, обладают наименьшей термостабильностью (полимер V).

Характер термографических кривых полимеров I–VI близок, что, по-видимому, свидетельствует о сходном механизме их деструкции. Однако в ходе длительного изотермического прогревания уже при 250° значительно меняется масса полимеров (рис. 4). Как видно из рис. 5, характеристическая вязкость полимера I падает при этом в 3 раза; аналогичное изменение вязкости в процессе прогревания при 250° наблюдается и для II. Отличительной особенностью полимера II является то, что процесс идет

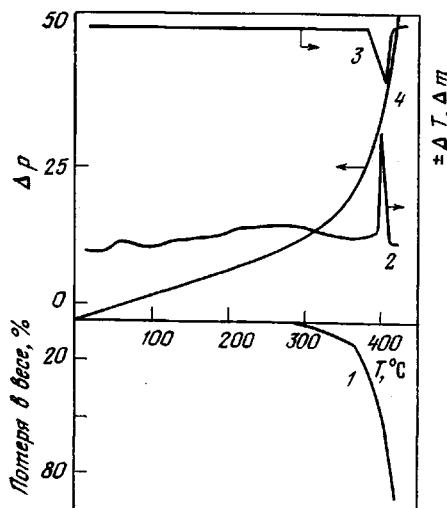


Рис. 3

Рис. 3. Кривые ТГА (1), ДТА (2); ДТГ (3) и кривая изменения давления (4) при нагревании полимера II; Δm — скорость уменьшения массы, усл. ед.

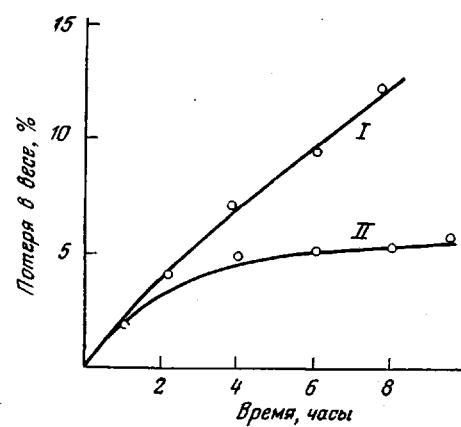


Рис. 4

Рис. 4. Кривые изотермического ТГА при нагревании фторакрилатов I и II в вакууме при 250°

не только по пути образования олигомерных фракций, но и спонтанного полимера.

Зависимость характеристической вязкости от продолжительности изотермического нагревания подтверждает предположение, что полимерная цепь такого типа подвергается термическому распаду по механизму равновероятного разрыва макромолекулы с короткой длиной кинетической цепи [9]. Для наиболее полного представления о характере термодеструкции фторакрилатов изучены газообразные продукты, выделяющиеся в процессе прогревания полимера I при 350° в течение 8 час. На основании изменения зависимости давления от температуры можно сказать, что интенсивное газовыделение начинается при 340° . Хроматографический анализ продуктов деструкции показывает, что наряду с газообразными соединениями реакционная смесь содержит примерно равные количества мономера и соответствующего 1,1-дигидроалкилового спирта. Ранее уже сообщали об аналогичном составе продуктов распада полизифиров акрилового ряда [10–12]. Таким образом, рассмотренные выше полимеры подвергаются распаду по схеме, соответствующей свободнорадикальному процессу.

В присутствии водных растворов щелочей полифторакрилаты подвергаются гидролизу по сложноэфирной группе уже при комнатной температуре с образованием солей полиакриловой кислоты. Как показало проведенное исследование (рис. 6, а), полифторакрилаты обладают различной устойчивостью к действию 1%-ного раствора NaOH при 40°. Наибольшую гидролитическую стабильность проявляют полифторакрилаты, содержащие в боковой цепи радикалы R_FCH_2NH- и R_FCH_2O- ; наименее устойчивы к гидролизу полиакрилаты, содержащие радикал

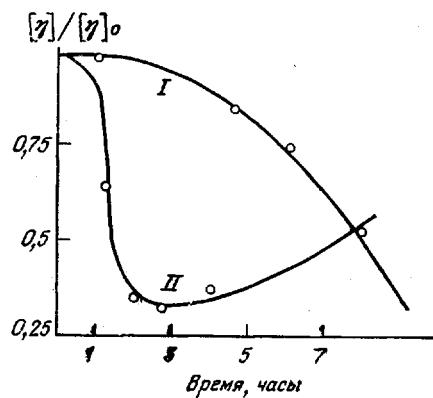
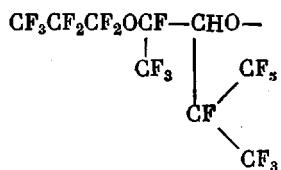


Рис. 5. Относительное изменение характеристической вязкости фторакрилатов I и II в процессе их прогревания при 250°

Представленные на рис. 6 зависимости можно объяснить на основе общих представлений о влиянии заместителей на состояние связи в молекуле. Заместители, понижающие электронную плотность на углеродном атоме карбоксильной группы, вызывают увеличение ее склонности к реакции нуклеофильного присоединения. Прямое доказательство влияния электроотрицательности заместителей на частоту колебания карбоксильной группы следует из ИК-спектров соответствующих полимеров

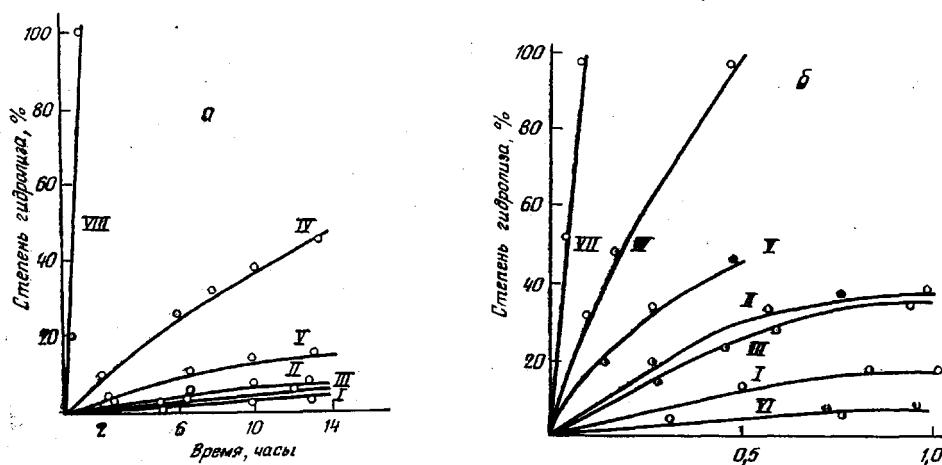


Рис. 6. Гидролиз полифторакрилатов I–VIII в 1%-ном водном растворе NaOH при 40° (а) и соответствующих мономеров в 1%-ном спиртовом растворе NaOH при 0° (б)

(рис. 1). Очевидно, накопление электроотрицательных заместителей у карбонильной группы и приводит к зависимости, указанной на рис. 6, а. Стерическое дезактивирование карбоксильной группы в реакции нуклеофильного присоединения приводит к увеличению стойкости макромолекулы по отношению к щелочному гидролизу (полимеры II и III).

Гидролиз соотствующих мономеров протекает с большей скоростью, но рассмотренная выше зависимость по влиянию на гидролиз строения элементарного звена, главным образом природы бокового радикала, сохраняется.

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

Поступила в редакцию
18 I 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Фторполимеры, под ред. И. Л. Куняцца, «Мир», 1975, стр. 340.
2. Р. Я. Хвиливицкий, Ю. П. Горелов, А. Б. Буловягова, Р. П. Черновская, Л. М. Терман, Пласт. массы, 1976, № 2, 29.
3. Ю. П. Горелов, Р. Я. Хвиливицкий, Р. П. Черновская, Л. М. Терман, Высокомолек. соед., А18, 2256, 1976.
4. Ю. Н. Сазанов, Л. Д. Будовская, В. Н. Иванова, Г. Н. Федорова, Е. Н. Ростовский, Высокомолек. соед., Б19, 366, 1977.
5. Ю. П. Горелов, Л. М. Терман, Р. Я. Хвиливицкий, Высокомолек. соед., Б19, 420, 1977.
6. Пат. США 2642416; Chem. Abstrs, 48, 5880c, 1954.
7. Пат. США 3293306; Chem. Abstrs, 66, 1046866, 1967.
8. Новое в методах исследования полимеров, под ред. З. А. Роговина, «Мир», 1968, стр. 157.
9. L. Wall, L. Flynn, Rubber Chem. and Technol., 35, 1157, 1962.
10. Ю. Д. Семчиков, Л. М. Терман, Н. А. Сенина, С. С. Зислина, Высокомолек. соед., А14, 238, 1972.
11. J. J. Cameron, D. L. Kane, Makromolek. Chem., 109, 194, 1967; 113, 75, 1968.
12. Г. А. Разуваев, С. С. Зислина, Л. М. Терман, Ю. Д. Семчиков, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, 547.

THE SYNTHESIS OF POLYFLUOROACRYLATES AND THE STUDY OF THEIR THERMAL AND HYDROLYTIC STABILITY

*Gubanov V. A., Bretzke E. B., Zevakin I. A., Ryazanova R. M.,
Rabinovich R. L., Dolgopol'sky I. M.*

Summary

The synthesis of a number of polyacrylates has been performed by the method of radical polymerization in emulsion. Their hydrolytic and thermal stability has been studied and the order of reaction and the value of activation and decomposition energy have been determined. It has been found that degradation of polyfluoroacrylates occurs according to the probability law with the formation of low-molecular oligomers, alcohol and an initial monomer.
