

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛ- α -ЦИАНАКРИЛАТА С ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ ПРОСТЫМИ ЭФИРАМИ ДИМЕТИЛВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА

*Полякова А. М., Сучкова М. Д., Магер К. А.,
Кориак В. В.*

Ранее было установлено, что диметилвинилэтинилкарбинол и его эфиры вступают в сополимеризацию с алкил- α -цианакрилатами, известными как клеи мгновенного действия [1], и эти мономеры могут быть использованы в различных клеевых композициях [2]. Изучение фторированных эфиров акриловой и метакриловой кислот показало, что наличие фтора в молекуле мономера оказывает существенное влияние на химические и физические свойства соответствующих полимеров по сравнению с нефторированными аналогами [3]. Представляло интерес синтезировать фторированные эфиры диметилвинилэтинилкарбинола, исследовать их способность к сополимеризации с α -цианакрилатными мономерами для последующего их использования в клеевых композициях.

Цель данной работы — изучение условий сополимеризации этил- α -цианакрилата (ЭЦА) с фторсодержащими эфирами диметилвинилэтинилкарбинола $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_n\text{H}$ и исследовать свойства образующихся сополимеров.

Фторсодержащие простые эфиры диметилвинилэтинилкарбинола синтезированы по методике работы [4]. 1,1,3-тригидротетрафторпропиловый эфир диметилвинилэтинилкарбинола (ФЭ-1) имел т. кип. $72^\circ/20$ мм, n_D^{20} 1,4040, d_4^{20} 1,112; 1,1,5-тригидрооктафторамиловый эфир диметилвинилэтинилкарбинола (ФЭ-2) имел т. кип. $47-48^\circ/1$ мм, n_D^{20} 1,3850, d_4^{20} 1,2830; 1,1,7-тригидрододекафторгептиловый эфир диметилвинилэти-

Результаты сополимеризации ЭЦА с ФЭ-2

Мол. доля ФЭ-2 в исходной смеси	Инициатор (вес.%)	T°	Продолжительность полимеризации, мин	Выход сополимера, вес.%	Приведенная вязкость $[\eta]$	Содержание фтора в сополимере, вес.%	Мол. доля ФЭ-2 в сополимере
0,05	УФ-облучение	25	150	3,5	0,55	13,3	0,13
0,10	УФ-облучение	25	90	6,0	0,60	19,4	0,22
0,15	УФ-облучение	25	30	7,5	1,50	25,3	0,31
0,10	ПБ (0,02)	60	60	3,5	0,32	19,9	0,22
0,10	ДАК (0,02)	60	60	2,5	0,69	19,7	0,22
0,10	ДАК (0,05)	60	60	5,0	0,66	19,8	0,22
0,10	ДАК (0,075)	60	60	8,0	0,35	20,0	0,22
0,10	ДАК (0,075)	60	70	11,0	0,24	19,9	0,22

нилкарбинола (ФЭ-3) имел т. кип. $65-66^\circ/1$ мм, n_D^{20} 1,3750, d_4^{20} 1,3972. ЭЦА использовали после перегонки при т. кип. $63^\circ/3$ мм; он имел n_D^{20} 1,4385, d_4^{20} 1,0921.

Было проведено исследование способности эфиров к полимеризации и сополимеризации под действием радикальных инициаторов ДАК и перекиси бензоила (ПБ), а также под влиянием УФ-облучения с длиной волны $\lambda=366$ нм при 25° . Фторсодержащие эфиры полимеризовали в присутствии ДАК и ПБ при 80° с образованием полимеров в виде вязких масел с низкой приведенной вязкостью 0,04–0,06 дл/г. В условиях фотоиницированной полимеризации в течение 5 ч полимеры получены не были.

Сополимеризацию мономеров изучали в тех же условиях. Процесс сополимеризации осуществляли, не доводя его до полной конверсии мономеров, имитируя тем самым условия получения клеевых композиций. Реакцию контролировали по изменению кинематической вязкости реакционной смеси, выходу сополимера и его приведенной вязкости в нитрометане. Химический состав и строение сополимеров определяли по данным ИК-спектров и элементного анализа. Процесс вели в массе в токе инертного газа при содержании инициаторов 0,02–0,075 вес.% от общей массы мономеров. Сополимеры выделяли из реакционной смеси переосаждением в подкисленный этанол для удаления непрореагировавших мономеров с дополнительным двух-

кратным пересаживанием выделенного продукта из нитрометана этанолом. Результаты исследования на примере сополимеризации ЭЦА с ФЭ-2 приведены в таблице и на рис. 1, 2.

Кинематическая вязкость реакционной массы при совместной полимеризации ЭЦА с ФЭ-2 возрастает с увеличением содержания ФЭ-2 в исходной смеси (рис. 1). При содержании ФЭ-2 в смеси мономеров выше 15 мол. % процесс сополимеризации трудно контролируем из-за высокой скорости реакции. Данные, приведенные в таблице, показывают, что ФЭ-2

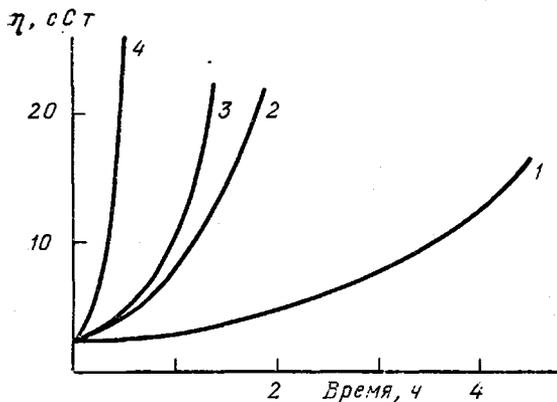


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость кинематической вязкости реакционной смеси ЭЦА – ФЭ-2 от продолжительности облучения и мольного соотношения мономеров: 1:0 (1); 0,95:0,05 (2); 0,90:0,10 (3); 0,85:0,15 (4)

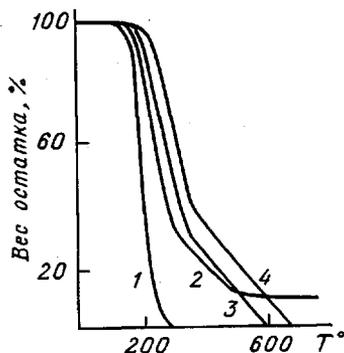


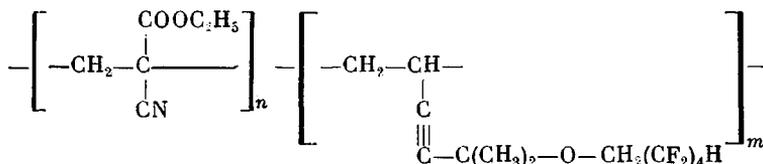
Рис. 2

Рис. 2. Термогравиметрические кривые сополимеров ЭЦА с ФЭ-2, полученные при (мольном соотношении мономеров) 1:0 (1); 0,95:0,05 (2); 0,90:0,10 (3); 0,85:0,15 (4)

вступает в сополимеризацию с ЭЦА по радикальному механизму с образованием сополимеров, различающихся по своему составу в зависимости от соотношения компонентов реакции. При этом во всех случаях образующиеся сополимеры обогащены фторированным компонентом по сравнению с содержанием последнего в исходной смеси мономеров. С увеличением концентрации инициатора (ДАК) снижается приведенная вязкость сополимера, состав сополимера при этом не изменяется.

Выделенные сополимеры ЭЦА с ФЭ-2 представляют собой белые порошкообразные продукты, размягчающиеся при 100–120°, но не разлагающиеся на воздухе до температуры 200° (рис. 2), не гидролизующиеся при кипячении в воде в течение 6 ч. Сополимеры растворимы в нитрометане, ДМФ и нерастворимы в бензоле, ацетоне, диоксане, хлороформе и других органических растворителях.

По данным ИК-спектров, сополимеризация ЭЦА с ФЭ-2 в указанных выше условиях происходит, вероятно, с преимущественным участием винильных групп мономеров при сохранении тройных связей, что подтверждается данными работы [5]. В ИК-спектрах выделенных сополимеров отсутствуют полосы поглощения в области 1600 и 3100 см⁻¹, характерные для валентных колебаний связей –С=C– и =СН₂. ИК-спектры имеют полосы поглощения, характерные как для ЭЦА, так и для фторсодержащего эфира (С=О – 1720–1750 см⁻¹, С≡N – 2260 см⁻¹, –CF₂ – 1070–1250 см⁻¹). Предполагается следующее строение сополимеров:



Мономеры фторсодержащих эфиров и их сополимеры с ЭЦА использованы в клеевых композициях на основе алкил- α -цианакрилатов с улучшенными физико-механическими свойствами по сравнению с немодифицированными алкил- α -цианакрилатами [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Ниси Э., Кусаяма С., Охаси К. РЖХим, 1972, № 5С775.
2. Коршак В. В., Полякова А. М., Сучкова М. Д., Котова М. Н. А. с. 280732 (СССР).— Опул. в Б. И. 1970, № 28, с. 85.
3. Ростовский Е. Н., Рубинович Л. Д. В кн.: Карбоцепные высокомолекулярные соединения / Под ред. Колесникова Г. С. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 140.
4. Коршак В. В., Полякова А. М., Сучкова М. Д., Магер К. А. Пат. 4167546 (США).— Опул. в Chem. Abstrs., 1980, v. 92, 7583 a.
5. Кряжев Ю. Г., Окладников З. А., Ржепка А. В., Бродская Э. И. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 10, с. 2366.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
11.III.1982

УДК 541.64:547.322

ЖИДКОФАЗНАЯ ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

*Минскер Е. С., Абдуллин М. И., Гизатуллин Р. Р.,
Сигаева Н. Н.*

Термическая деструкция ПВХ характеризуется существенным замедлением процесса дегидрохлорирования полимерных молекул при переходе от твердой фазы к растворам ПВХ в инертных растворителях [1, 2]. Скорость реакции элиминирования HCl v_{HCl} при термической экспозиции ПВХ в жидкой фазе зависит от природы растворителя, однако корреляции между константами, характеризующими качество растворителя, и кинетикой деструкции полимера не найдено [1–6]. Это, по-видимому, обусловлено существенным различием в химической природе растворителей, в которых изучали процесс дегидрохлорирования ПВХ. В этой связи представляло интерес изучить кинетику жидкофазной термодеструкции ПВХ в системах, принципиально не отличающихся химической природой, но различающихся растворяющей способностью относительно ПВХ, т. е. сродством к полимеру.

В настоящей работе экспериментально рассмотрена кинетика жидкофазного дегидрохлорирования ПВХ в средах, состоящих из смеси растворителя и нерастворителя. При переходе от твердой фазы к жидкой скорость брутто-дегидрохлорирования ПВХ резко падает [1, 2], поэтому можно ожидать, что последовательное добавление возрастающего количества нерастворителя (осадителя) в раствор ПВХ будет сопровождаться непрерывным изменением v_{HCl} , причем при приближении содержания нерастворителя в растворяющей смеси к 100% скорость элиминирования HCl будет стремиться к значению, характерному для деструкции полимера в твердой фазе (при условии, что в качестве нерастворителя будет использован индифферентный относительно термораспада ПВХ продукт).

Из рис. 1 следует, что введение в раствор ПВХ в *o*-дихлорбензоле (*o*-ДХБ) декана (нерастворителя) приводит к увеличению скорости брутто-дегидрохлорирования ПВХ, однако зависимость v_{HCl} от состава бинарной смеси растворитель — осадитель имеет не монотонно-возрастающий,