

© 1990 г. Н. Г. Сенчения, М. Д. Сучкова, К. А. Магер,  
Т. И. Гусева, Ю. Г. Гололобов

## СВОЙСТВА ГОМОПОЛИМЕРОВ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ $\alpha$ -ЦИАНАКРИЛАТОВ

Синтезированы гомополимеры различных фторсодержащих  $\alpha$ -цианакрилатов и исследованы их свойства. Показано, что фторсодержащие  $\alpha$ -цианакрилаты полимеризуются по анионному и радикальному механизму с образованием полимеров различной ММ. Выявлено влияние радикала в сложноэфирной группе молекулы фторсодержащего  $\alpha$ -цианакрилата на физико-механические свойства гомополимеров.

В настоящее время в литературе отсутствуют сведения о свойствах фторсодержащих гомополимеров  $\alpha$ -цианакрилатов, в то время как имеются патентные данные, касающиеся синтеза и адгезионных характеристик мономерных фторсодержащих  $\alpha$ -цианакрилатов [1, 2], известных как клей холодного отверждения. Наличие в молекуле  $\alpha$ -цианакрилата  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{COOR}$  двух электроноакцепторных групп ( $\text{C}\equiv\text{N}$  и  $\text{C}=\text{O}$ ) активирует молекулу мономера и дает возможность ей полимеризоваться как по анионному, так и по радикальному механизму.

В данной работе приведены результаты исследования некоторых свойств фторсодержащих гомополимеров  $\alpha$ -цианакрилатов общей формулы  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{COOR}$ , где  $\text{R}=\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{H}$  (I),  $\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$  (II),  $\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{H}$  (III),  $\text{CH}_2\text{CF}_3$  (IV),  $\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$  (V), полученных путем анионной и радикальной полимеризации.

Фторсодержащие  $\alpha$ -цианакрилаты синтезировали путем взаимодействия соответствующих эфиров циануксусной кислоты с параформом в присутствии катализатора по известной методике [1]. Чистоту мономеров определяли методом газожидкостной хроматографии: хроматограф «Хром-5Д», колонки длиной 2 м диаметром 3 мм из нержавеющей стали, фаза марки Х-1150; мономерный образец вводили в виде 10%-ного раствора в хлористом метилене. Строение мономеров подтверждали методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  10%-ных растворов мономеров в дейтероацетоне получали на приборе «Bruker WP-200-SY» с рабочей частотой 200,13 МГц.

Цианакрилатные мономеры имели следующие характеристики: 1,1,3-тригидротетрафторпропил- $\alpha$ -цианакрилат (I) имел т. кип. 82–83°/266 Па,  $n_{D}^{20}=1,3960$ ,  $d_4^{20}=1,3827$ , содержание основного вещества 99,8%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ( $\delta$ , м. д.) мономера I: 6,40 (т. т.,  $^2J_{\text{HF}-\text{H}}=52,3$  Гц,  $^3J_{\text{HF}-\text{H}}=4,7$  Гц, 1Н,  $\text{CF}_2\text{H}$ ); 4,79 (т. т.,  $^3J_{\text{HF}-\text{H}}=13,3$  Гц,  $^4J_{\text{HF}-\text{H}}=1,5$  Гц, 2Н,  $\text{OCH}_2$ ); 6,99 и 7,21 (2 с.,  $^2J_{\text{H}-\text{H}}=0,5$  Гц, 2Н,  $=\text{CH}_2$ ). 1, 1, 5-Тригидрооктафторамил- $\alpha$ -цианакрилат (II) имел т. кип. 79–80°/66,5 Па,  $n_{D}^{20}=1,3840$ ,  $d_4^{20}=1,4970$ , содержание основного вещества 99,6%. 1,1,7-Три-гидрододекафторгептил- $\alpha$ -цианакрилат (III) имел т. кип. 125–128°/266 Па,  $n_{D}^{20}=1,3635$ ,  $d_4^{20}=1,6120$ , содержание основного вещества 99,0%. 1,1-Дигидротрифторэтил- $\alpha$ -цианакрилат (IV) имел т. кип. 52–53°/133 Па,  $n_{D}^{20}=1,3900$ ,  $d_4^{20}=1,333$ , содержание основного вещества 99,4%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ( $\delta$ , м. д.) мономера (IV): 4,669 (к.,  $^3J_{\text{HF}-\text{H}}=7,4$  Гц, 2Н,  $\text{OCH}_2$ ); 6,80 и 7,16 (2 с., 2Н,  $=\text{CH}_2$ ). 1,1-Дигидрогептафторбутил- $\alpha$ -цианакрилат (V) имел т. кип. 90°/399 Па,  $n_{D}^{20}=1,3590$ ,  $d_4^{20}=1,5020$ , содержание основного вещества 99,7%.

Гомополимеризацию проводили в массе с катализаторами анионной полимеризации: пиперидин, 2%-ный водный раствор KOH, диметиламино-бензальдегид (ДМАБА) при 20°, а также в присутствии инициаторов радикальной полимеризации: дициклогексилпероксидикарбонат (ЦПК), перекись бензоила (ПБ) и ДАК при 40–80°. Реакцию контролировали по

Таблица 1

**Анионная полимеризация фторалкилцианакрилатов**  
 (Продолжительность 24 ч, содержание катализатора 1 вес. %, 20°)

Мономер	Катализатор	Выход, %	$\eta$ , дЛ/г	Температура 5%-ной потери веса, °С	$T_{разм}$
I	ДМАБА	83	0,24	140	95
II	ДМАБА	85	0,4	165	80
III	ДМАБА	90	0,8	175	60
IV	ДМАБА	80	0,65	130	100
V	ДМАБА	41	0,10	125	120
I	—		Не полимеризуется		
I	2%-ный раствор KOH	85	0,05	140	95
I	Пищеридин	87	0,06	140	95

выходу полимера и измерению вязкости раствора переосажденного полимера. Полимеры очищали двукратным переосаждением из раствора нитрометана в 90%-ный этанол и сушили в вакууме до постоянного веса. Физико-механические свойства полимеров характеризовали термомеханическими кривыми, данными ТГА, величиной модуля упругости, а также адгезионной прочностью  $\sigma$ .

Термомеханические свойства полимеров после переосаждения определяли по кривым деформации при постоянно приложенной нагрузке 0,05 Н и диаметре штанги 4 мм; скорость нагревания 5 град/мин. Термогравиметрические исследования переосажденных полимеров в атмосфере воздуха выполняли на дериватографе системы «Паулик» со скоростью нагревания навески 5 град/мин. Модуль упругости полимеров, полученных в блоке по анионному механизму, определяли на приборе типа динамометра. Величину модуля упругости рассчитывали по наклону первой (прямой) ветви диаграммы растяжения, получаемой при скорости  $1,87 \cdot 10^{-2}$  мм/с на цилиндрических образцах диаметром 3,0 и высотой 4,5 мм (средняя величина из трех образцов с максимальным разбросом  $\pm 5$  МПа). Величину адгезионной прочности  $\sigma$  определяли на алюминиевых образцах размером  $60 \times 20 \times 2$  мм, склеивая их внахлест так, чтобы площадь склейки составляла  $3 \text{ см}^2$ .

Склейенные образцы испытывали через 24 ч при сдвиге на разрывной машине Р-05 при скорости движения нагружающего зажима 20 мм/мин. Значения адгезионной прочности получали в среднем на пяти образцах с разбросом  $\pm 1$  МПа. Измерение плотности полимеров, полученных по анионному механизму в блоке, проводили в смеси жидкости Туле с водой.

При полимеризации указанных мономеров были получены полимеры в виде бесцветных порошкообразных и волокнистых продуктов различной ММ. Так как приведенная в литературе формула для расчета ММ полицианакрилатов не является универсальной [3], ММ характеризовали величиной приведенной вязкости 1%-ных растворов полимеров в ацетоне при 20°. Состав полимера по данным элементного анализа соответствовал мономерной формуле. По данным ЯМР-спектров полимеры имели регioreгулярное строение и присоединение типа «голова к хвосту».

Результаты анионной полимеризации приведены в табл. 1. Как видно из приведенных данных, выход полимеров (I–IV) в основном составляет 80–90% и мало зависит от длины радикала в сложноэфирной группе. Исключение составляет полимер на основе V, который имеет небольшой выход при полимеризации как по анионному, так и по радикальному механизму. С увеличением длины радикала возрастает приведенная вязкость растворов полимеров из соединений I–III и повышается температура разложения полимеров, соответствующая температуре 5%-ной потери веса, определенной методом ТГА. Температура размягчения полимеров на-

Таблица 2

**Радикальная полимеризация фторалкилцианакрилатов**  
**(Продолжительность полимеризации 6 ч)**

Мономер	Условия полимеризации		Характеристики полимера	
	инициатор *	T°	выход, вес. %	η, дL/g
I	ЦПК (1)	40	82	0,94
II	ЦПК (1)	40	85	0,24
III	ЦПК (1)	40	80	0,46
I	—	80	Не полимеризуется	
I	ПБ (1)	80	60	0,50
I	ДАК (1)	60	50	0,32
I	ДАК (0,5)	80	95	0,54
I	ДАК (1)	80	85	0,43
I	ДАК (1,5)	80	80	0,41
IV	ДАК (1)	60	88	0,97
V	ДАК (1)	60	40	0,15

\* В скобках дана концентрация инициатора, вес. %.

**Таблица 3**  
**Физико-механические свойства полимерных фторалкилцианакрилатов**

Мономер	σ, МПа		E, МПа	d·10³, Н/м³
	исходная	после выдержки в воде 10 сут		
I	13,0	12,8	380	1,568
II	9,0	8,9	270	1,655
III	4,0	4,0	200	1,678
IV	8,0	8,0	1120	1,465
V	5,0	5,0	300	1,568

ходится в пределах 60–120°, при этом у полимеров из соединений IV, V температура размягчения выше.

Результаты радикальной полимеризации приведены в табл. 2. Выход полимеров составляет 40–95% в зависимости от радикала, природы инициатора, его концентрации и температуры реакции, при этом у полимеров из соединений I–III приведенная вязкость растворов в отличие от полученных анионной полимеризацией снижается, что, вероятно, обусловлено образованием полимеров разветвленной структуры. В то же время изменение концентрации инициатора (ДАК) от 0,5 до 1,5 вес. % мало влияет на выход и ММ полимера I.

Сравнение данных ТГА для гомополимеров I показывает, что температура, при которой потери веса составляют 5%, находится в пределах 200° для полимеров, полученных по радикальному механизму в присутствии различных инициаторов, а у полимеров, полученных по анионному механизму, температура начала потерь веса находится в пределах 150°. Сравнение термомеханических кривых полимеров I, IV показывает, что температура размягчения полимеров полученных по радикальному механизму (инициатор ДАК), на 25–40° выше, чем у аналогичных полимеров, полученных по анионному механизму.

Физико-механические свойства полимерных фторалкилцианакрилатов представлены в табл. 3. Так как процесс склеивания фторалкил- $\alpha$ -цианакрилатами – это процесс анионной полимеризации мономера между поверхностями, приведены свойства анионных полимеров, полученных в масле. Приведенные результаты показывают, что увеличение количества фтора в молекуле цианакрилата приводит к снижению величины адгезионной

прочности и модуля упругости. Адгезионные характеристики полимеров, величины плотности и модуля упругости полимеров позволяют выбрать мономер для получения клеевых композиций с заданными свойствами [4].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Robertson R., Banitt E. Пат. 1811266 ФРГ // Chem. Abstrs. 1969. V. 72. 54812w.
2. Chang R., Banitt E. Пат. 1928104 ФРГ // Chem. Abstrs. 1970. V. 72. 67667c.
3. Canal J. // Appl. Polymer Sci. 1960. V. 4. № 11. P. 231.
4. Полякова А. М., Магер Н. А., Сусакина Т. И., Сучкова М. Д., Сенченя Н. Г., Чуб В. П., Трухан И. А., Войтекунас Ю. Б. А. с. 1214702 СССР // Б. И. 1986. № 8. С. 141.

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

Поступила в редакцию  
20.10.89

УДК 541.64:539.3

© 1990 г. И. И. Тугов, А. Ю. Шаулов

### МОДУЛЬ УПРУГОСТИ ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИТОВ

Дано численное описание зависимостей модуля Юнга дисперсно-наполненных композитов от степени наполнения для случаев идеального сцепления, нулевой адгезии и идеального проскальзывания между компонентами смеси. На примере наполненных ПЭ и ПС проведено сравнение экспериментальных данных с теоретическими зависимостями, которое позволяет оценить, насколько совершенны контактные взаимодействия между наполнителем и связующим и на какую величину может быть увеличен модуль упругости материала при их улучшении.

Изменение упругих характеристик композитов при наполнении термопластов жесткими частицами определяется объемной долей наполнителя  $\varphi$ , прочностью контактных взаимодействий между наполнителем и связующим, а также размерами или величиной удельной поверхности его частиц  $S_{уд}$  [1–4]. Как показано, влияние последнего параметра для частиц размером более нескольких микрометров или  $S_{уд} < 10 \text{ м}^2/\text{г}$  не столь существенно и может в первом приближении не рассматриваться [5].

Таким образом, основным фактором, определяющим модуль Юнга композита  $E_p^k$  при заданном связующем и степени наполнения, является сдвиговая прочность между компонентами смеси, складывающейся из адгезионных и трибомеханических взаимодействий между ними [6].

Отсюда следует, что варьируя природу связующего и силу граничных взаимодействий между компонентами в пределах от идеальной адгезии до полного их отсутствия, т. е. подбирая наполнитель, можно в широких пределах изменять модуль упругости материала.

Подбор наполнителя при создании композиционных материалов осуществляется, как правило, из общих соображений, так как прямое измерение силы адгезии и коэффициента трения дисперсных наполнителей со связующим экспериментально затруднено.

Между тем проблема выбора может быть существенно облегчена, если для сравнения с экспериментальными данными использовать «реперные» теоретические зависимости коэффициента усиления от объемной доли наполнителя.

Сравнение позволит оценить, насколько совершенны контактные взаимодействия в смеси и на какую величину может быть увеличен модуль упругости материала при их улучшении.

На рисунке представлены теоретические зависимости коэффициенты усиления  $E_p^k/E_p^n$  ( $E_p^n$  – модуль упругости полимера) от степени наполнения для различных случаев.

1. Идеальная адгезия между наполнителем и связующим, описываемая зависимостью Кернера [7], которая может быть аппроксимирована