

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1997, том 39, № 4, с. 581–585

СИНТЕЗ
И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:547.322

СОПОЛИМЕРЫ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ 2-ЦИАНАКРИЛАТОВ С 1,1,2-ТРИХЛОРБУТАДИЕНОМ-1,3

© 1997 г. Н. Г. Сенченя, П. В. Петровский, Н. В. Климентова,
К. А. Магер, Ю. Г. Гололобов

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 21.02.96 г.
Принята в печать 22.07.96 г.

Исследована сополимеризация фторсодержащих 2-цианакрилатов с 1,1,2-трихлорбутadiеном-1,3 (ТХБ) в присутствии радикальных инициаторов в растворе в бензоле и в массе. Для пары 1,1,3-тригидротетрафторпропил-2-цианакрилат (ФПЦА)–ТХБ методом Майо и Льюиса рассчитаны константы сополимеризации при малых степенях превращения ($r_{\text{ФПЦА}} = 0.73$, $r_{\text{ТХБ}} = 1.16$). Методом спектроскопии ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C исследована структура сополимеров. Показано, что при сополимеризации ФПЦА с ТХБ в основном реализуется структура нормального присоединения “голова к хвосту”, структура звеньев аналогична наблюдаемому при гомополимеризации мономеров. В сополимерах с избытком ФПЦА присутствуют изотактические последовательности звеньев этого мономера; для звеньев ТХБ характерным является 1,4-присоединение.

Фторсодержащие 2-цианакрилаты полимеризуются как по анионному, так и по радикальному механизмам с образованием полимеров различной молекулярной массы. В работе [1] показано влияние длины радикала в сложноэфирной группе молекулы фторцианакрилата на механические свойства полимеров.

Однако в литературе имеются лишь патентные данные о сополимеризации этих соединений [2]. Известно также, что хлордиеновые мономеры активнее вступают в сополимеризацию, чем их виниловые аналоги. Введение же в макромолекулу двойной связи приводит к целому комплексу новых механических свойств полимеров, в частности, в определенных случаях, к повышенной эластичности и пластичности [3].

В настоящем сообщении приведены результаты сополимеризации фторсодержащих 2-цианакрилатов с 1,1,2-трихлорбутadiеном-1,3 (ТХБ) в массе и в растворе, а также некоторые данные по строению и свойствам образующихся сополимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1,1,2-трихлорбутadiен-1,3 синтезирован по методике [3]. Выход составляет 50%, $n_D^{20} = 1.5350$, $d_4^{20} = 1.3745$, $T_{\text{кпп}} = 41\text{--}42^\circ\text{C}/1995 \text{ Па}$. По литературным данным $n_D^{20} = 1.5340$, $d_4^{20} = 1.3763$, $T_{\text{кпп}} = 67^\circ\text{C}/6650 \text{ Па}$.

Эфиры 2-цианакриловой кислоты получали по методике [1].

Выход и свойства мономеров приведены в табл. 1.

Сополимеризацию проводили как в массе, так и в растворе в присутствии радикальных инициаторов (0.5 мол. % от суммы мономеров) при $45\text{--}80^\circ\text{C}$, в течение 2–10 ч. Сополимеры очищали двукратным переосаждением из бензола, ТГФ или нитрометана в спирт и сушили в вакууме до постоянной массы.

При сополимеризации фторсодержащих 2-цианакрилатов с ТХБ были получены новые сополимеры с фтором в боковой цепи в виде каучуков

Таблица 1. Свойства эфиров 2-цианакриловой кислоты, общей формулы $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{COOR}$

Мономер	R	Выход, %	n_D^{20}	d_4^{20}	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}/\text{Па}$	Содержание основного вещества, % (ГЖХ)
ФПЦА	$\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{H}$	42.5	1.3960	1.3823	69–70/133	99.4
ФАЦА	$\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$	32.3	1.3840	1.5010	85–86/133	99.1
ФГЦА	$\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{H}$	20.9	1.3620	1.6620	102–103/133	99.0
ФЭЦА	CH_2CF_3	54.0	1.3890	1.3330	83–83/1064	99.8
ФБЦА	$\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$	34.1	1.3590	1.5020	75–76/266	99.7

Таблица 2. Сополимеризация ТХБ (M_2) с фторалкил-2-цианакрилатами (M_1) (в массе при 40°C, 10 ч, инициатор – циклогексилпероксидикарбонат, 0.5 мол. %)

Сономер M_1	Исходное мольное соотношение $M_2 : M_1$	Содержание звеньев M_1 в сополимере, %	η^* , дл/г	Выход, %	$T_{\text{разл}}$ на воздухе, °C
ФЭЦА	2 : 1	32.03	1.35	85.50	200
ФЭЦА	1 : 2	67.33	1.81	78.28	200
ФПЦА	4 : 1	79.51	0.32	75.00	240
ФПЦА	1 : 4	18.90	0.25	53.32	220
ФБЦА	4 : 1	78.99	0.39	44.30	230
ФБЦА	1 : 4	20.25	0.23	39.30	215
ФАЦА	1 : 2	35.06	0.33	57.61	240
ФАЦА	2 : 1	64.03	0.11	31.62	220
ФГЦА	4 : 1	81.97	0.18	91.25	240
ФГЦА	1 : 4	19.93	0.70	80.00	240

* Приведенная вязкость 1%-ного раствора полимера в ацетоне при 20°C.

Таблица 3. Сополимеризация ФПЦА (M_1) с ТХБ (M_2) в растворе в бензоле (циклогексилпероксидикарбонат, 0.5 мол. % от суммы мономеров), 40°C, 2 ч, $c = 1$ моль/л

Исходное соотношение $M_1 : M_2$	Содержание в сополимере			η , дл/г	Выход, %
	F, %	Cl, %	m_1 , мол. %		
1 : 9	4.18/3.80	60.77/60.50	8.10	0.10	11.3
1 : 4*	7.43/7.75	52.58/53.06	17.0	0.25	8.0
2 : 3*	15.14/15.09	39.51/39.28	35.0	0.08	6.4
1 : 1	19.00/19.22	31.23/31.54	46.06	0.13	9.8
3 : 2*	22.92/22.7	25.16/25.0	55.99	0.09	8.7
4 : 1*	28.58/28.81	13.75/13.52	74.91	0.16	7.2
9 : 1	32.90/32.61	6.51/6.39	87.72	0.11	5.1

* Значения использованы для расчета констант: $r_1 = 0.73 \pm 0.04$; $r_2 = 1.16 \pm 0.04$; $r_1 r_2 = 0.847$; $1/r_1 = 1.37$; $1/r_2 = 0.86$.

и порошков, что в значительной степени определяется условиями реакции. Условия получения сополимеров и их свойства приведены в табл. 2.

Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C 9–10%-ных растворов полимеров в дейтероацетоне получали на спектрометре "Bruker-200-SY" с рабочей частотой 200.13 и 50.31 МГц соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как следует из табл. 2, фторсодержащие 2-цианакрилаты и ТХБ вступают в сополимеризацию примерно с одинаковой скоростью, и состав сополимеров близок к составу исходной смеси мономеров. Вместе с тем модификация фторсодержащих 2-цианакрилатов звеньями ТХБ не только

Таблица 4. Химические сдвиги ЯМР ^1H гомополимеров и сополимеров ФПЦА (M_1) и ТХБ (M_2) формулы
$$\left\{ \left[-\text{CCl}_2-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_2- \right]_m \left[-\underset{\text{ClC}=\text{CCl}_2}{\text{CH}}-\text{CH}_2- \right]_n \left[-\text{CH}_2-\underset{\text{COOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}}{\overset{\text{CN}}{\text{C}}}- \right]_p \right\}_k$$

Группы	Значения хим. сдвигов δ , м. д.			
	гомополимер	сополимеры		
		I	II	III
		ФПЦА		
$-\text{CH}_2-$	2.7-3.1	2.67-2.74	3.12-3.40	2.8-3.2
$-\text{OCH}_2-$	4.79*	4.76*	4.80*	4.71*
$-\text{CF}_2\text{H}$	6.40**	6.44**	6.43**	6.36**
		ТХБ		
		1,4-присоединение		
$=\text{CH}-$	6.43-6.75	6.65-6.88	6.72-6.87	6.86-6.70
$-\text{CH}_2-$	3.45-3.5	3.40-3.73	3.44-3.57	3.49-3.68
		2.45-2.68	2.50-2.65	2.56-2.68
		3,4-присоединение		
$-\text{CH}-$	1.90	2.05	2.10-2.33	1.90-2.00
$-\text{CH}_2-$	3.0	2.9-3.05	2.80-3.0	2.85-3.0

* $^3J_{\text{F}-^1\text{H}} = 13.5$ Гц.** $^2J_{\text{F}-^1\text{H}} = 48.2$ Гц, $^3J_{\text{F}-^1\text{H}} = 4.3$ Гц.

увеличивает ММ полимеров, повышает их эластичность, но и дает возможность синтезировать сополимеры различной химической структуры и на их основе получить новые клеевые композиции.

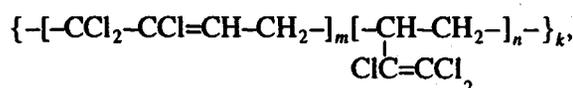
Синтезированные сополимеры растворимы в ароматических и хлорированных углеводородах, а также в ацетоне, ТГФ и нитрометане.

Наиболее подробно была изучена сополимеризация 1,1,3-тригидротетрафторпропил-2-цианакрилата (ФПЦА) с ТХБ. Для сополимеров, полученных в растворе в бензоле, были рассчитаны константы сополимеризации, расчет которых проводили по методу Майо и Льюиса [4]. Состав сополимеров подтверждали не только элементным анализом, но также данными ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C , ЯМР ^{19}F . Результаты сополимеризации и значения констант приведены в табл. 3.

Значения констант сополимеризации свидетельствуют о том, что в выбранных условиях наиболее активным мономером является ТХБ и на начальных стадиях реакции сополимер обогащен звеньями этого мономера. Произведение констант указывает на статистическое распределение звеньев в сополимере.

Более подробно структуру сополимеров исследовали методом спектроскопии ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C , ЯМР ^{19}F . С этой целью использовали сополимеры, содержащие 30 (I), 50 (II) и 70 мол. % (III) ФПЦА, а также гомополимеры.

При радикальной гомополимеризации ТХБ в основном реализуются два типа присоединения (1,4 и 3,4), ведущие к образованию структур



причем в гомополимере преобладает 1,4-присоединение. Описание сигналов в спектрах политрихлорбутадиена методом спектроскопии ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C приведено в работах [5-7].

Структура полифторалкил-2-цианакрилатов не изменяется при проведении полимеризации ионным или радикальным способом и имеет как правило регулярное строение с изомерией боковых заместителей [8, 9].

Сополимеризация ФПЦА с ТХБ протекает в основном с образованием 1,4-присоединения у ТХБ; возможно также небольшое содержание 3,4-звеньев и образование различных аномальных присоединений.

Таблица 5. Химические сдвиги ЯМР ^{13}C гомополимеров и сополимеров ФПЦА (M_1) и ТХБ (M_2) формулы
$$\left\{ \left[-\text{CCl}_2-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_2- \right]_m \left[-\underset{\text{CIC}=\text{CCl}_2}{\text{CH}}-\text{CH}_2- \right]_n \left[-\text{CH}_2-\overset{\text{CN}}{\underset{\text{COOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}}{\text{C}}}- \right]_p \right\}_k$$

Группы	Значения хим. сдвигов δ , м. д.		
	гомополимер	сополимеры	
		I	II
ФПЦА			
C=O	165–165.5	165.82	165.63
–C≡N–	115.2	115.50	115.31
–CH ₂ –	42.7–45.1	44.0–46.4	44.5–45.7
–C–	44.05–44.41	43.48–44.0	43.69–44.0
–OCH ₂ –	63.20*	63.84*	64.4*
–CF ₂ –	114.6*	113.8*	114.3*
–CF ₂ H	109.75*	108.3*	109.4*
ТХБ			
1,4-присоединение			
–CCl ₂ –	87.45; 88.23	85.39; 88.19	86.60; 88.13
=CCl–	136.17; 136.82	136.75**	132.07–136.27
=CH–	124.54; 126.84	124.49**	122.35–125.93
–CH ₂ –	48.31; 46.34	46.27**	45.65–46.35
3,4-присоединение			
–CH–	38.58; 40.26	38.50	38.50
–CH ₂ –	31.36; 33.33	33.28	32.80
=CCl–	134.34; 133.70	132.7**	132.0**
=CCl ₂	119.62; 121.24	121.55**	122.35**

* $^2J_{^{13}\text{C}(5)-^{19}\text{F}} = ^2J_{^{13}\text{C}(6)-^{19}\text{F}} = 27$ Гц, $^1J_{^{13}\text{C}(6)-^{19}\text{F}} = ^1J_{^{13}\text{C}(7)-^{19}\text{F}} = 250$ Гц, $^2J_{^{13}\text{C}(7)-^{19}\text{F}} = 33$ Гц.

** Центр мультиплета.

Таблица 6. Выход и свойства сополимеров ФПЦА : ТХБ (в массе при 80°C, 5 ч, инициатор – перекись бензоила, 0.5 мол. %)

Сополимер	Содержание ФПЦА, %		η (в ацетоне), дл/г	Выход, %	F*, %	Cl*, %
	в исходной смеси	в сополимере				
I	30	30.03	0.41	71.1	13.15/13.2	42.87/42.9
II	50	50.25	0.94	44.5	20.75/20.5	28.73/28.7
III	70	69.70	0.39	73.3	27.08/27.2	16.51/16.6

* В числителе – найдено, в знаменателе – вычислено.

Сигналы спектров ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C сополимеров приведены в табл. 4 и 5.

Наиболее удобными сигналами для оценки состава сополимеров являются сигналы CCl_2 -группы (^{13}C 85.39 и 88.13 м. д.) и сигнал метиленовой

группы в сложнэфирном радикале ФПЦА (^{13}C 63–64 м. д.). Из соотношения интегральных интенсивностей этих сигналов, а также, например, сигналов, отвечающих CN-группам ФПЦА (115.2–115.5 м. д.) и =CCl-группам (132.7 и 136.75 м. д.) спектров ЯМР ^{13}C сополимера I, найденное содер-

жание звеньев ФПЦА хорошо согласуется с элементным анализом (табл. 6).

В спектре ЯМР ^1H этого сополимера наблюдаются сигналы метиленовых и олефиновых протонов 1,4-присоединения в ПТХБ, проявляющиеся частично перекрывающимися дублетными и триплетными сигналами в областях 3.4–3.7 и 6.6–6.8 м. д. с соотношением интегральных интенсивностей, равным двум. Протоны метиновых и метиленовых групп 3,4-присоединения проявляются мультиплетными сигналами в области 1.9–2.3 и 2.8–3.1 м. д. соответственно. В спектре ЯМР ^1H всех сополимеров наблюдаются также мультиплеты в области 2.45–2.68 м. д., отнесенные нами к сигналам метиленовых протонов звеньев 1,4-аномального присоединения “голова к голове” $-\text{CCl}_2-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CCl}_2-$. В пользу такого отнесения сигнала (2.45–2.68 м. д.) свидетельствуют данные работ [5, 7]. Содержание звеньев аномального строения не превышает 15%.

В спектре ЯМР ^1H сополимера III (табл. 6) имеется квадруплет метиленовых протонов, что, по видимому, как и в случае этил-2-цианакрилата [8], связано с конфигурационной неоднородностью боковых заместителей. В предположении, что образование цепи регулируется статистикой Бернулли, из распределения интегральных интенсивностей сигналов CF_2 -групп спектра ЯМР ^{19}F были найдены вероятности изотактического присоединения (P_{meso}). Для сополимера III $P_{\text{meso}} = 0.58$.

В сополимерах с 50%-ным содержанием ФПЦА наблюдается также изомерия боковых звеньев ФПЦА. Для сополимеров с меньшим содержанием ФПЦА (30 мол. %) вероятность звеньев изотактического присоединения вычислить не удается из-за трудности интерпретации сигналов для CF_2CF_2 -групп.

Следовательно, при сополимеризации ФПЦА с ТХБ реализуется структура нормального присоединения “голова к хвосту”, структура звеньев аналогична наблюдаемому при гомополимеризации мономеров, а в сополимерах с избытком ФПЦА

присутствуют изотактические последовательности звеньев ФПЦА.

Полученные сополимеры стабильны при нагревании до 220–240°C, а из их растворов могут быть получены эластичные и прочные пленки, способные выдерживать охлаждение до -196°C без визуальных изменений. Такие сополимеры даже с очень низким содержанием ФПЦА приобретают способность растворяться в эфирах цианакриловой кислоты. Полученные растворы использовали при создании клеевых композиций, способных работать как при низких температурах, так и на замасляных поверхностях [10].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сенченя Н.Г., Сучкова М.Д., Магер К.А., Гусева Т.И., Гололобов Ю.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 7. С. 524.
2. Полякова А.М., Магер К.А., Сусакина Т.И., Сучкова М.Д., Сенченя Н.Г. А. с. 1214702 СССР // Б. И. 1986. № 8. С. 141.
3. Супрун А.П., Соболева Т.А. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 6. С. 1128.
4. Mayo F.R., Lewis F.M. // J. Am. Chem. Soc. 1944. V. 66. P. 1594.
5. Matsuda T., Fuji S. // J. Polym. Sci. A-1. 1967. V. 5. P. 2617.
6. Гололобов Ю.Г., Петровский П.В., Климентова Н.В., Магер К.А., Мышляковский Ю.Г. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 8. С. 2367.
7. Петровский П.В., Климентова Н.В., Магер К.А., Ниазашвили Г.А., Гололобов Ю.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 8. С. 625.
8. Fawcett A.H., Guthrie J., Otterburn M.S. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. 1988. V. 25. № 10. P. 318.
9. Лаврухин Б.Д., Кандрор И.И., Гусева Т.И., Сенченя Н.Г., Лопатина И.В., Магер К.А., Гололобов Ю.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 1. С. 55.
10. Гололобов Ю.Г., Магер К.А., Сенченя Н.Г., Климентова Н.В., Сотникова М.А. А. с. 1705327 СССР // Б. И. 1992. № 2. С. 108.

Copolymers of Fluorinated 2-Cyanoacrylates with 1,1,2-Trichlorobutadiene-1,3

N. G. Senchenya, P. V. Petrovskii, N. V. Klimentova, K. A. Mager, and Yu. G. Gololobov

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia*

Abstract—The copolymerization of fluorinated 2-cyanoacrylates and 1,1,2-trichlorobutadiene (TCB) in the presence of radical initiators was studied in benzene solutions and in bulk. The Mayo–Lewis method was used to calculate the reactivity ratios for 1,1,3-trihydroxytetrafluoropropyl-2-cyanoacrylate (FPCA) and TCB at low conversions ($r_{\text{FPCA}} = 0.73$, $r_{\text{TCB}} = 1.16$). The structure of copolymers was studied by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy. The FPCA–TCB copolymer has a structure with a normal head-to-tail addition. The structure of copolymer units is similar to that of the corresponding homopolymers. The FPCA-rich copolymers contain isotactic sequences of the FPCA units. The structure of the TCB units is typical of 1,4-addition.