

УДК 541.64:546.224'2

ФТОРИРОВАНИЕ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА ЧЕТЫРЕХФТОРИСТОЙ СЕРОЙ

© 2000 г. А. А. Кузнецов

Научно-исследовательский центр Открытое акционерное общество "Химпром"
400057 Волгоград, ул. Промысловая, 23

Поступила в редакцию 01.06.2000 г.
Принята в печать 19.07.2000 г.

Взаимодействием четырехфтористой серы с поливинилацетатом получены растворимые сополимеры винилацетата с фтористым винилом. Показано, что сложноэфирные группы, связанные с основной цепью макромолекул через атом кислорода, в сравнительно мягких условиях замещаются на атом фтора с образованием монофторметиновых групп. Показано, что связь фтор–углерод в полученных фторполимерах устойчива к действию щелочей и концентрированных органических и неорганических кислот. Пленки из синтезированных сополимеров обладают низким коэффициентом влагопроницаемости, высокой эластичностью и адгезией, что позволяет рекомендовать их для изготовления защитных лаков.

Образование в макромолекулах монофторметиновых групп происходит в результате замещения гидроксильных или эфирных групп в сложных эфирах ПВС при их взаимодействии с SF_4 . Ранее удалось заместить функциональные группы в поливинилнитрате с образованием звеньев винилфторида [1]. Однако при этом не удалось добиться значительной степени замещения из-за сопровождающих фторирование процессов деструкции и в отдельных случаях разложения полимера, приводящего к взрыву. Фторирование функциональных кислородсодержащих высокомолекулярных соединений с помощью SF_4 в среде инертного растворителя позволило исключить межмолекулярную конденсацию макромолекул.

В настоящей работе исследована возможность введения фтора в ПВА при обработке его растворов в метиленхлориде SF_4 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПВА получали радикальной полимеризацией винилацетата [2]. Синтез SF_4 осуществляли по методике [1]. Фторирование 3–9%-ных растворов ПВА в метиленхлориде проводили в автоклавах из нержавеющей стали при массовом соотношении ПВА : SF_4 = 1 : 10. По окончании реакции газообразные продукты реакции удаляли, полимер

осаждали из метиленхлорида в гексан, отфильтровывали и сушили в вакууме при 40°C. Содержание фтора определяли по Шенигеру [3], а влагопроницаемость – по известной методике [4], адгезию покрытий к металлическим поверхностям – по ГОСТ 15140-74.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как установлено, исследуемая реакция протекает при 80–120°C, причем существенное влияние, как и для других карбонилсодержащих полимеров, оказывают температура, продолжительность, избыток SF_4 и концентрация полимера в реакционной среде. Наибольшей степени замещения удается достигнуть за 4 ч при 120°C, хотя реакция практически заканчивается через 2 ч при десятикратном мольном избытке фторирующего агента. Состав образующихся сополимеров представлен в таблице.

Фторирование ПВА катализируется безводным фтористым водородом. Наибольшая степень замещения достигается при проведении фторирования в присутствии 8 мас. % безводного фтористого водорода.

Взаимодействие ПВА с SF_4 при 120°C в течение 2 ч сопровождается уменьшением характеристической вязкости с 2.0 до 1.7 дL/g. Такое пони-

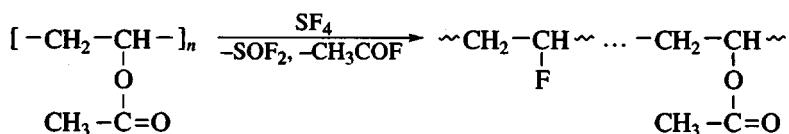
Влияние условной среды на состав и свойства фторполимеров на основе поливинилацетата

Условия реакции			Содержание во фторполимере звеньев, мол. %			[η], дл/г
температура, °C	продолжительность, ч	количество HF, мас. %	винилацетата	винилфторида	F, %	
80	2	—	88.3	11.7	4.7	2.31
80	1	8	9.7	90.3	37.3	1.16
100	2	—	76.3	23.7	9.9	2.03
100	2	8	6.9	93.1	38.2	0.50
120	4	—	63.4	36.6	15.1	1.62

жение характеристической вязкости, по-видимому, обусловлено не деструкцией, а изменением строения полимера. Присутствие в реакционной среде фтористого водорода, позволяющее увеличить степень фторирования, способствует протеканию деструкции макромолекул полимера, в результате чего характеристическая вязкость

образующегося фторполимера понижается до 0.5 дл/г.

Замещение ацетатных групп на фтор подтверждается элементным анализом и данными ИК-спектроскопии. Образование сополимеров винилфторида может быть представлено следующей схемой:



Связь углерод–фтор во фторированном ПВА является устойчивой по отношению к щелочам и концентрированным органическим и неорганическим кислотам. Фторированный ПВА представляет собой порошок белого цвета, хорошо растворимый в ацетоне, хлороформе, метиленхлориде, ДМФА и других органических растворителях. С увеличением содержания фтора, т.е. по мере обогащения макромолекул звеньями винилфторида, растворимость его ухудшается. Из растворов фторированного ПВА образуются прозрачные эластичные пленки.

Покрытия на пористых подложках, изготовленные из фторированного ПВА, имеют коэффициент влагопроницаемости 2.3×10^{-9} г/см ч мм рт. ст., что в сочетании с высокой адгезией и характерными для фторполимеров свойствами позволяет рекомендовать их для изготовления защитных лаков,

предохраняющих металлические поверхности от коррозии.

Таким образом, взаимодействие поливинил-ацетата с SF_4 приводит к образованию сополимеров фтористого винила с винилацетатом и катализируется фтористым водородом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Хардин А.П., Горбунов Б.Н., Протопопов П.А. Химия четырехфтористой серы. Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1979. С. 201.
- Григорьев А.П. Практикум по химии и технологии полимеризационных пластмасс. М.: Высшая школа, 1964. С. 108.
- Гельман Н.Э., Кинаренко Л.М. // Журн. аналит. химии. 1965. Т. 20. № 2. С. 229.
- Михайлов М.М. Влагопроницаемость органических диэлектриков. М.; Л, 1960. С. 236.

Fluorination of Poly(vinyl acetate) by Tetravalent Sulfur**A. A. Kuznetsov***Khimprom Research Center,
ul. Promyslovaya 23, Volgograd, 400057 Russia*

Abstract—Soluble copolymers of vinyl acetate and vinyl fluoride were prepared by the interaction of sulfur tetrafluoride with poly(vinyl acetate). It was shown that ester groups bonded to the main chain of macromolecules via oxygen atoms are substituted by fluorine atoms under rather mild conditions to form monofluoromethine groups. It was demonstrated that a fluorine–carbon bond contained in the synthesized copolymers is stable to the action of alkalis and concentrated organic and inorganic acids. Films based on the resulting copolymers show a low moisture permeability coefficient and possess high flexibility and adhesion. This gives grounds to recommend these films for the preparation of protective vanishes.