

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2004, том 46, № 9, с. 1598–1601

УДК 541.64:547.321

ОСОБЕННОСТИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТРИФТОРХЛОРЕТИЛЕНА С ПРОСТЫМИ АЛКИЛВИНИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ

© 2004 г. С. С. Иванчев*, В. В. Коноваленко**, Б. В. Полозов***

*Санкт-Петербургский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова

Сибирского отделения Российской академии наук

197198 Санкт-Петербург, пр. Добролюбова, 14

** Акционерное общество "Пластполимер"

195197 Санкт-Петербург, Полюстровский пр., 32

*** Открытое акционерное общество "Пигмент"

190000 Санкт-Петербург, наб. Мойки, 58

Поступила в редакцию 17.11.2003 г.

Принята в печать 27.04.2004 г.

Рассмотрены особенности сополимеризации трифторметилена с простыми алкилвиниловыми эфирами, находящими широкое применение для получения защитных покрытий. С целью повышения эффективности использования тройных сополимеров трифторметилена, алкилвинилового и гидроксиалкилвинилового эфира предложена и экспериментально обоснована возможность устранения структурирования сополимера в процессе полимеризации путем введения добавок первичных спиртов или гидроксиаминов. Охарактеризованы некоторые свойства получаемых на основе сополимеров покрытий, отверженных добавками толуилендиизоцианата.

Сополимеры трифторметилена (ТФХЭ) с простыми алкилвиниловыми эфирами (АВЭ) могут быть получены путем радикальной сополимеризации в растворе или в эмульсии [1]. Такого типа полимеры нашли применение в качестве защитных покрытий, стойких к коррозионно-агрессивным воздействиям. Тройные сополимеры, в состав которых входят гидроксиалкилвиниловые эфиры (ГАВЭ), проявляют способность к структурированию при взаимодействии с отвердителями, например толуилендиизоцианатом, сохраняя при этом атмосферостойкость, прозрачность и твердость. Столь интересные эксплуатационные характеристики объясняются высокой степенью чередования звеньев в цепи сополимера [1]. Чередование звеньев в макроцепи обеспечивает защиту звеньев виниловых эфиров за счет стабильных звеньев ТФХЭ. Такие сополимеры

получили название реакционных фторполимеров.

Полимеризация тройных систем, например на основе ТФХЭ, ГАВЭ и АВЭ, как правило, протекает с образованием смешанного продукта за счет передачи цепи на гидроксилсодержащий мономер, а в случае кислых сред возможна циклизация используемого ГАВЭ с образованием диоксолана или его гидролитическое превращение [2, 3]. Так, например, при получении тройного сополимера с использованием гидроксиэтилвинилового эфира содержание смешанного полимера достигает ~70 мас. %. Даже при использовании гидроксибутилвинилового эфира образуется около 10 мас. % смешанного полимера. Необходимость отделения смешанного полимера от полимерного раствора фильтрованием значительно затрудняет практическое использование полученных полимерных растворов.

В настоящей работе рассмотрены возможные варианты снижения или устранения структуриро-

E-mail: ivanchev@SM2270.spb.edu (Иванчев Сергей Степанович).

Таблица 1. Условия получения реакционных фторполимеров в присутствии спиртов и свойства полученных сополимеров

Опыт, №	Загрузка мономеров, г						Растворитель	Спирт		Выход сополимера, г	Количество спиртного сополимера, г	Гидрокильное число, мк КОН/г	ТФХЭ : АВЭ : ГАВЭ, мол. %
	ТФХЭ	АВЭ-1	АВЭ-2	БВЭ	ГАВЭ-1	ГАВЭ-2		типа	количество*, г-экв/г-экв гидроксигрупп эфира				
1	140	—	—	60	—	46.4	Ксиол	Этанол	10	180	—	71	51.2 : 28.3 : 20.5
2	250	50	25	—	—	50	Метилизо-бутилкетон	»	5.0	330	—	36	Не определяли
3	140	—	58	—	17.6	—	Этилацетат	»	6.0	150	—	40	50.5 : 39.5 : 10.0
4	140	—	—	50	44	—	»	Пропанол	4.0	182	—	94	49.6 : 25.6 : 24.8
5	140	—	—	50	44	—	Толуол	Этанол	4.3	170	—	93	49.8 : 25.2 : 25.0
6	140	—	—	50	58	—	Этилацетат	Метанол	6.7	175	—	98	51.4 : 22.6 : 26.0
7	140	—	—	50	44	—	Ксиол	Трет-бутанол	5.0	164	4.8	84	51.2 : 25.1 : 23.7
8	140	—	58	—	—	23.2	Этилацетат	Этанол	2.7	160	8.0	40	Не определяли
9	140	—	58	—	17.6	—	»	—	—	150	70.0	—	То же
10	140	—	58	—	—	17.6	»	—	—	150	10	24	»
11	250	175	25	—	—	50	Метилизо-бутилкетон	—	—	325	6.0	36	51.2 : 28.3 : 20.5

Примечание. АВЭ-1 – циклогексилвиниловый эфир, АВЭ-2 – этилвиниловый эфир, ГАВЭ-1 – гидроксиэтилвиниловый эфир, ГАВЭ-2 – гидроксибутилвиниловый эфир. Регулятор pH среды триэтиламин, инициатор ДАК в количестве 0.6 г (в опытах 2 и 11 инициатор представлял собой смесь 5.0 г ДАК и 5.0 г третбутилпероксида). Полимеризацию проводили при 50–70°C (в опытах 2 и 11 – при 55–85 °C). Время полимеризации 13 ч (в опытах 2 и 11 – 19 ч).

вания полимера в процессе сополимеризации. С этой целью изучено влияние добавок спиртов различного строения и аминоспиртов на процесс сополимеризации ТФХЭ с бутилвиниловым эфиром (БВЭ) и гидроксибутилвиниловым эфиром.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеризацию проводили в среде органического растворителя – ксиола (возможно применение толуола, этилацетата и других растворителей) с использованием радикального инициатора ДАК при 55–60°C. Для подавления кислотности среды в систему добавляли триэтиламин. При проведении синтеза в реактор объемом 1 л, выполненный из нержавеющей стали, загружали растворитель, АВЭ и ГАВЭ, спирты, триэтиламин (или вместо спиртов и триэтиламина – гидроксилсодержащие этаноламины) и инициатор полимеризации. Реактор закрывали, давлением азо-

та проверяли на герметичность, охлаждали до –20°C и вакуумировали до остаточного давления 0.1 мм рт. ст. После этого к реактору присоединяли с помощью гибкого шланга баллон, в котором под давлением находился ТФХЭ, помещали реактор в качалку (скорость качания до 200–210 циклов в минуту). С помощью избыточного давления подавали в реактор ТФХЭ, при этом давление в реакторе достигало 2.5 атм. Далее содержимое реактора нагревали до 55°C (давление внутри реактора повышалось до 6 атм). В течение 10 ч проводили сополимеризацию, поддерживая температуру в реакторе на уровне 55°C. Затем температуру реакционной смеси повышали до 70°C и еще 3 ч продолжали полимеризационный процесс. После 13 ч полимеризации содержимое реактора охлаждали до комнатной температуры и давление снижали до атмосферного. Для удаления остатков ТФХЭ реактор продували азотом и выгружали полученный сополимер. Далее к раствору

Таблица 2. Синтез реакционных фторполимеров в присутствии этаноламинов и свойства полученных сополимеров

Опыт, №	Загрузка мономеров, % от общей массы мономеров					Загрузка этаноламинов, % от общей массы мономеров					Растворитель	Выход сополимера, г	Количество смешанного сополимера, г	Гидроксильное число, мг KOH/g	ТФХЭ : АВЭ : ГАВЭ, мол. %	
	ТФХЭ	АВЭ-1	АВЭ-2	БВЭ	ГАВЭ-1	ГАВЭ-2	Моноэтаноламин	Диэтаноламин	Триэтаноламин	Диметилэтаноламин						
1	56.8	—	—	24.4	—	18.8	—	—	1	—	—	Ксиол	185	—	74	51.0 : 28.4 : 20.6
2	65.6	—	26.2	—	8.2	—	7	—	—	—	—	»	160	—	39	50.7 : 39.4 : 9.9
3	59.8	21.4	—	—	18.8	—	—	3	—	—	—	»	182	—	93	49.8 : 25.4 : 24.8
4	59.8	—	—	21.4	18.8	—	—	—	—	5	—	Этилацетат	170	—	91	50.1 : 25.2 : 24.7
5	56.4	—	—	20.2	23.4	—	—	—	—	—	2	Толуол	179	—	98	51.5 : 22.5 : 26.0
6	59.8	—	—	21.4	18.8	—	4	—	—	—	—	Ксиол	181	—	92	50.2 : 25.1 : 24.7
7	63.3	—	26.2	—	—	10.5	—	—	—	—	6	»	175	—	50	52.1 : 36.7 : 11.2
8	64.9	—	26.9	—	8.2	—	—	—	3	—	—	Метилизобутилкетон	164	—	45	51.9 : 38.4 : 9.7
9	59.8	—	—	21.4	18.8	—	0.8	—	—	—	—	Ксиол	180	5	—	Не определяли
10	59.8	—	—	21.4	18.8	—	10	—	—	—	—	»	175	—	93	49.9 : 25.4 : 24.9
11	56.8	—	—	24.4	—	18.8	—	—	—	—	—	Ксиол + + этанол	180	—	71	51.2 : 28.3 : 20.5
12	65.6	—	26.2	—	8.2	—	—	—	—	—	—	Этилацетат + + этанол	150	—	40	50.5 : 39.5 : 10.0
13	65.6	—	26.2	—	—	8.2	—	—	—	—	—	Этилацетат	155	10	24	Не определяли
14	65.6	—	26.2	—	8.2	—	—	—	—	—	—	»	150	70	—	То же

сополимера добавляли 100 г толуола и при остаточном давлении 30–40 мм рт. ст. отгоняли азеотроп этанол–толуол, остаточные виниловые мономеры и триэтиламин. В результате получали раствор реакционных фторполимеров, который можно было анализировать и использовать для получения покрытий. Сшитый сополимер отделяли фильтрованием, сушили и взвешивали. Состав растворимого сополимера определяли ИК- и ЯМР-спектроскопией, гидроксильное число – методом Чугаева–Церевитинова.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

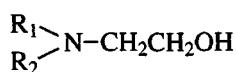
Результаты эксперимента и некоторые свойства полученных сополимеров представлены в табл. 1. Исследование влияния добавок первичных низших спиртов (метанола, этанола, пропанола) показало, что при их введении, начиная с пороговой концентрации 4 г-экв на 1 г-экв ГАВЭ и выше образования сшитого полимера в продук-

тах не происходит. Введение третичных спиртов, например третичного бутилового спирта, не устраняет формирование сшитого продукта.

С помощью полученных данных определены концентрационные пределы добавок первичных спиртов, позволяющие избежать образования структурированных или сшитых продуктов [4, 5], что важно для эффективного использования полученных тройных сополимеров в производстве поверхностных покрытий, лаков и т.п.

Анализ рецептуры полимеризационной системы, обеспечивающей получение полимерных продуктов, позволил предложить возможный вариант сокращения числа используемых компонентов. Так, необходимыми добавками в рецептуре являются третичный амин и первичные спирты. Мы попытались совместить функции амина и первичного спирта в одном соединении и рассмотрели возможность проведения сополимеризации

с введением добавки гидроксилсодержащего амина общей формулы



(R_1 и $\text{R}_2 = -\text{H}, -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{CH}_2\text{OH}$) вместо двух компонентов третичного амина и первичного спирта. Результаты исследования влияния добавок этаноламинов на полимеризацию представлены в табл. 2.

Полученные данные свидетельствуют о том, что введение этаноламинов в количестве 1–7 мас. % позволяет избежать структурирования в процессе сополимеризации. Снижение количества вводимой добавки ниже 1 мас. % не устраняет структурирования, а превышение величины 7 мас. % приводит к потемнению раствора сополимера. Следует отметить, что в этих экспериментах инициатор ДАК использовали в количестве 0.25% от общей массы мономеров.

Из синтезированных сополимеров путем их отверждения толуилендиизоцианатом получены покрытия и изучены некоторые их свойства: эластичность при изгибе – не более 1 мм; устойчивость к удару 50 кГс см; температура разложения 250°C; диэлектрическая проницаемость 3.7; тангенс угла диэлектрических потерь 0.05; трекингостойкость (по методу проводящего тумана) 350 ч; пробивное напряжение: исходное – 24 кВ/мм, после выдержки при 55°C и относительной влажности в течение 336 ч – 6–8 кВ/мм; диэлектрическая прочность при частоте 50 Гц – 24 кВ/мм; время

высыхания при 20°C – 6 ч; время межслойной сушки при 20°C – 5 ч; температура эксплуатации от –60 до +150°C.

Покрытия на основе лаков реакционных фторполимеров имеют высокую химическую стойкость к бензину, морской воде, кислотам, щелочам, пониженную горючность. Они легко отмываются от различных загрязнений, что позволяет использовать их в химических производствах. Стойкость покрытий к дезактивирующему растворам обеспечивает их эффективное применение на атомных энергетических установках и в других областях техники, связанных с возможностью радиоактивных загрязнений.

Покрытия на основе лаков реакционных фторполимеров применяют для окраски ответственных сооружений, транспортных средств, электротехнического оборудования в авиа- и судостроении, для защиты портовых и гидротехнических сооружений, мостов и эстакад.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соединения фтора: Синтез и применение / Под ред. Исиакавы Н. М.: Мир, 1990. С. 105.
2. Трофимов Б.А. Гетероатомные производные ацетилена. М.: Наука, 1982. С. 9.
3. Шостаковский М.Ф. Простые виниловые эфиры. М.: Изд-во АН СССР, 1952. С. 167.
4. Пат. 20663328 Россия // Б. И. 1996. № 25.
5. Пат. 2088600 Россия // Б. И. 1997. № 24.

Copolymerization of Trifluorochloroethylene and Alkyl Vinyl Ethers

S. S. Ivanchev*, V. V. Konovalenko**, and B. V. Polozov***

*Boreskov Institute of Catalysis (St. Petersburg Branch), Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
pr. Dobrolyubova 14, St. Petersburg, 197198 Russia

**AO Plastpolymer,
Polyustrovskii pr. 32, St. Petersburg, 195197 Russia

***OAO Pigment,
nab. Moiki 58, St. Petersburg, 190000 Russia

Abstract—The copolymerization of trifluorochloroethylene and alkyl vinyl ethers, a process that is widely used for manufacturing protective coatings, was investigated. In order to raise efficiency in the use of trifluorochloroethylene–alkyl vinyl ether–hydroxyalkyl vinyl ether ternary copolymers, the possibility of eliminating copolymer structuring during polymerization through the addition of small amounts of primary alcohols or hydroxyamines was suggested and experimentally verified. Some properties of coatings based on these copolymers that were cured by tolulylene diisocyanate additives were studied.