

УДК 541.64:547.38:546.224

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ ПОЛИМЕТИЛВИНИЛКЕТОНА В ПРОЦЕССЕ ФТОРИРОВАНИЯ ЧЕТЫРЕХФТОРИСТОЙ СЕРОЙ

© 2004 г. А. А. Кузнецов, И. А. Новаков, Б. В. Симонов

Волгоградский государственный технический университет
400131 Волгоград, пр. Ленина, 28

Поступила в редакцию 16.02.2004 г.

Принята в печать 28.04.2004 г.

При взаимодействии четырехфтористой серы с полиметилвинилкетоном в среде метиленхлорида получены растворимые фторсодержащие полимеры со звеньями метилвинилкетона, 3,3-дифторбутина и шестичленные циклы с сопряженными двойными связями. Рассмотрены структура и свойства полученных высокомолекулярных соединений. Для количественной оценки непрореагировавших функциональных групп выведена комбинаторная формула, адекватно отражающая состав продуктов реакции.

Четырехфтористая сера может взаимодействовать с кислородсодержащими функциональными группами органических соединений с образованием фторсодержащих производных. Мягкие условия проведения этой реакции и устойчивость углерод-углеродных связей позволили осуществить фторирование высокомолекулярных кислородсодержащих полимеров [1]. Ранее показано, что модификация, осуществляемая в среде инертного растворителя, позволяет исключить процессы межмолекулярной конденсации и деструкции, сохранив возможность протекания внутримолекулярных превращений [2].

В настоящей работе исследована модификация гомополимера метилвинилкетона и сополимера метилвинилкетона со стиролом путем замещения карбонильной группы при обработке четырехфтористой серой в среде инертного растворителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полиметилвинилкетон (ПМВК) синтезировали эмульсионной полимеризацией метилвинилкетона с помощью окислительно-восстановительной системы персульфат калия–азотнокислое серебро при 10°C; молекулярную массу ПМВК определяли вискозиметрически [3]. Сополимеры

E-mail: rector@vstu.ru (Кузнецов Александр Александрович).

метилвинилкетона со стиролом получали радикальной сополимеризацией мономеров в присутствии перекиси бензоила.

Фторирование ПМВК в виде 3–20%-ных растворов в метиленхлориде проводили в автоклавах из нержавеющей стали при массовом соотношении раствор ПМВК: четырехфтористая сера, равном 1 : 1. По окончании реакции газообразные продукты удаляли, полимер осаждали из метиленхлорида в гексан, отфильтровывали и сушили в вакууме при 40°C. Содержание фтора определяли по Шенигеру [4]. Количество непрореагировавших карбонильных групп определяли оксимированием ПМВК и его фторированных образцов солянокислым гидроксиламином [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наличие в молекуле метилвинилкетона двух сопряженных двойных связей позволяет в зависимости от условий проведения полимеризации получать высокомолекулярные соединения с различной структурой, включающей фрагменты как внутри-, так и межмолекулярного взаимодействия. Ранее было показано, что образование линейного, стабильного при хранении высокомолекулярного ПМВК наблюдается в процессе эмульсионной полимеризации метилвинилкетона [3]. В этом случае ММ растворимого в обычных органических растворителях полимера достигает

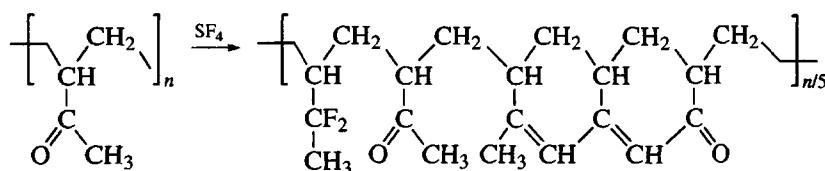
5.2×10^5 . Характерной особенностью линейного ПМВК является возможность протекания полимераналогичного превращения с образованием структуры с сопряженными двойными связями.

Модификация ПМВК четырехфтористой серой с образованием звеньев 3,3-дифторбутена начинает протекать с заметной скоростью уже при 0°C , и при 20°C в полимер удается ввести до 12.5% фтора. Замещение карбонильного кислорода в процессе фторирования подтверждают данные элементного анализа и изменения в ИК-спектрах модифицированных полимеров. В ИК-спектрах фторированного ПМВК в отличие от ИК-спектра исходного полимера полоса поглощения в области 1680 cm^{-1} , характерная для валентных колебаний карбонильной группы, значительно уменьшается и появляется широкая полоса поглощения в области $1050\text{--}1150 \text{ cm}^{-1}$, свойственная валентным колебаниям связи углерод-фтор. Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что максимальная степень превращения карбонильных групп в дифторметиленовые составляет 41%, и дальнейшего увеличения

содержания фтора в полимере не удается добиться варьированием условий реакции.

Известно, что замещение карбонильного кислорода на фтор в реакциях с четырехфтористой серой катализируется безводным фтористым водородом. Однако фторирование ПМВК в присутствии безводного фтористого водорода в среде хлористого метилена не привело к возрастанию степени замещения карбонильных групп. Это обстоятельство, на наш взгляд, обусловлено тем, что при фторировании ПМВК четырехфтористой серой протекают две реакции: замещение карбонильного кислорода на два атома фтора и внутримолекулярная конденсация, вызывающая значительное уменьшение содержания карбонильных групп в полимере за счет образования циклических структур с сопряженными двойными связями.

Таким образом, ПМВК представляет собой статистический сополимер, содержащий в своем составе звенья 3,3-дифторбутена и шестичленные циклы, имеющие непрореагировавшие карбонильные группы:



Протекание внутримолекулярной конденсации в ПМВК в процессе фторирования подтверждают данные ПМР- и ИК-спектроскопии. Анализ ПМР-спектров исходного и фторированного ПМВК показал убывание интегральной интенсивности сигнала протонов метильных групп ($\delta = 2.13 \text{ м.д.}$) в процессе фторирования. В ИК-спектрах фторированного ПМВК появляется полоса поглощения в области 1620 cm^{-1} , характерная для валентных колебаний связей C=C. Это свидетельствует об увеличении доли шестичленных циклов, имеющих сопряженные двойные связи.

Как видно из приведенной выше схемы реакции, в макромолекуле ПМВК остаются непрореагировавшие изолированные карбонильные группы. Задача расчета числа функциональных групп, оставшихся непрореагировавшими в ре-

зультате термической дегидратации ПМВК, впервые была решена Flory [6], который вывел зависимость среднего числа непрореагировавших групп на отрезке цепи, содержащем n звеньев.

$$S_n = n\Delta, \quad (1)$$

где Δ – разность $S_n - S_{n-1}$, которая при достаточно большом значении n равна $1/e^2$.

Решение этого уравнения показывает, что доля изолированных непрореагировавших групп в макромолекулах при достаточно большой степени полимеризации составляет 0.1353 [6, 7]. Очевидно, что доля непрореагировавших функциональных групп во фторированном ПМВК будет больше, так как в результате модификации образуется сополимер, содержащий звенья 3,3-диф-

Влияние условий реакции на степень фторирования сополимеров метилвинилкетона со стиролом

Содержание звеньев метилвинилкетона в сополимере, мол. %	Условия реакции		Содержание фтора, мас. %	Степень фторирования, мас. %
	температура, °C	продолжительность, ч		
8	20	1	1.8	61.7
8	20	3	2.0	6.5
8	80	2	2.7	91.8
12	20	1	2.8	62.1
12	20	3	3.1	70.5
12	80	2	4.2	94.5

торбутина, которые не могут принять участия в реакции внутримолекулярной конденсации. Основываясь на экспериментальных данных, нами по известной методике [8] составлена программа комбинаторного расчета и определено среднее число непрореагировавших групп в отрезках цепи ПМВК после фторирования.

Полученная зависимость описывается формулой

$$S_n^F = n\Delta_1 \quad (2)$$

Здесь S_n^F – среднее число непрореагировавших групп на отрезке цепи, содержащем n звеньев в макромолекуле, имеющей дифторметиленовые группы; Δ_1 – разность $S_n^F - S_{n-1}^F$, которая при достаточно большом значении n равна $1.37/e^2$.

Расчет состава фторированного ПМВК по формуле (2) хорошо согласуется с результатами, полученными на основании общепринятых методик элементного анализа и оксимирования солянокислым гидроксиламином непрореагировавших карбонильных групп с количественным их превращением в оксимные. Так, оксимированием фторированного ПМВК, содержащем 12.3% фтора, был получен сополимер, содержащий 5.97% азота и 12.1% фтора. Такой элементный состав соответствует статистическому сополимеру, в который входит 20.0 мол.% звеньев 3,3-дифторбутина, 39.8 мол.% звеньев МВК и 40.2 мол.% шестицепенных циклов, образовавшихся в результате внутримолекулярной конденсации. Количество непрореагировавших карбонильных групп, рассчитанное по формуле (2), составляет 40.0%.

Повысить степень замещения карбонильных групп метилвинилкетона удается при фторировании его сополимеров со стиролом. Как видно из таблицы, фторирование сополимеров метилвинилкетона со стиролом, в которых исключена внутримолекулярная конденсация звеньев метилвинилкетона, позволяет увеличить степень фторирования до 94.5%.

Связь углерод–фтор во фторированном ПМВК устойчива к действию растворов щелочей. Так, кипячение фторполимера в 10 и 20%-ных водных растворах гидроксида калия в течение 4 ч не приводит к уменьшению содержания фтора. Фторированный ПМВК представляет собой порошок, цвет которого изменяется от белого до светло-коричневого, хорошо растворим в ацетоне, хлороформе, метиленхлориде, ДМФА и других органических растворителях. Из растворов фторированного ПМВК образуются эластичные пленки.

Покрытия на пористых подложках, изготовленные из фторированного ПМВК, имеют коэффициент влагопроницаемости 0.94×10^{-8} 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Хардин А.П., Горбунов Б.Н., Протопопов П.А. Химия четырехфтористой серы. Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1979. С. 201.
- Кузнецов А.А. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 12. С. 2181.

3. Анураев С.П., Новичкова Л.М., Ростоцкий Е.Н., Стиюцкий А.А. // Журн. прикл. химии. 1973. Т. 46. № 10. С. 2339.
4. Гольман Н.Е., Кинаренко Л.М. // Журн. аналит. химии. 1965. Т. 20. № 2. С. 229.
5. Marvel C.S., Levesque C.L. // J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 280.
6. Flory P.J. // J. Am. Chem. Soc. 1939. V. 61. P. 1518.
7. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977. С. 255.
8. Сачков В.Н. Введение в комбинаторные методы дискретной математики. М.: Наука, 1982. С. 384.

Intramolecular Condensation of Poly(methyl vinyl ketone) During Its Fluorination by Sulfur Tetrafluoride

A. A. Kuznetsov, I. A. Novakov, and B. V. Simonov

*Volgograd State Technical University,
pr. Lenina 28, Volgograd, 400131 Russia*

Abstract—Soluble fluorinated polymers composed of methyl vinyl ketone and 3,3-difluorobutene units and six-membered cycles with conjugated double bonds were synthesized by the interaction of sulfur tetrafluoride with poly(methyl vinyl ketone) in methylene chloride. The structure and properties of the resulting polymers were discussed. A combinatorial formula that adequately represents the composition of the reaction products was derived to quantify the amount of unreacted functional groups.