

УДК 547.221.

Гомо- и сополимеризация перфторизопропилвинилового эфира при высоком давлении.

Е.В. Полунин¹, С.И. Молчанова², Ю.Е. Погодина¹, В.И. Соколов², И.В.Заварзин¹

¹Институт Органической Химии им. Н.Д. Зелинского РАН,

²Институт фотонных технологий, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

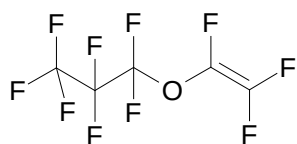
polunin-507@yandex.ru

Аннотация. Методом высокого давления (1.1 – 1.2 ГПа) без использования инициатора впервые получен гомополимер перфторизопропилвинилового эфира и его сополимеры с перфтор-2,2-диметилдиоксолом. Средняя молекулярная масса продуктов составила 2×10^4 - 1.2×10^5 ат. ед.

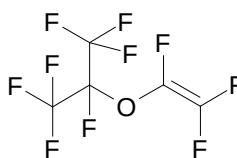
Ключевые слова. Перфторированные гомо- и сополимеры, полимеризация при высоком давлении, термическое инициирование, вискозиметрия, показатель преломления.

Повышенное внимание к новым полимерным материалам, обладающим высокой оптической прозрачностью и низким показателем преломления в видимой и ближней ИК областях спектра, обусловлено их востребованностью в системах высокоскоростной оптической передачи информации. Такие полимеры могут использоваться в качестве оболочки оптических волокон, а также при создании оптических шин передачи данных на основе массивов полимерных волноводов, например, для микропроцессорных вычислительных устройств на печатных платах. В настоящее время считается, что наилучшими материалами для этих целей являются аморфные перфторированные полимеры [1 - 4]. В отличие от своих углеводородных аналогов они имеют существенно более низкое поглощение во всех трех «телекоммуникационных» диапазонах длин волн вблизи 0.85, 1.3 и 1.5 мкм. Кроме того, перфторполимеры обладают более низким показателем преломления и более низкой материальной дисперсией, которая определяет предельные скорости передачи оптических данных по световоду.

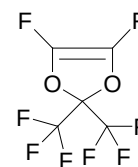
Синтез гомополимера перфторпропилвинилового эфира **1** при высоком давлении и термическом самоинициировании радикальной полимеризации был недавно описан [5], однако никаких сведений о гомо- и сополимеризации его изомера, перфторизопропилвинилового эфира **2**, в литературе найти не удалось. Возможно, это объясняется стерическими затруднениями в процессе полимеризации данного изомера, которые возникают из-за наличия объемной перфторизопропильной группы рядом с реакционным центром, содержащим двойную C=C связь.



1



2



3

В то же время гомополимер **2** и его сополимеры с другими перфторированными мономерами представляют как практический, так и теоретический интерес. Это связано с тем, что гомополимеры перфторпропилвинилового и перфторизопропилвинилового эфиров могут иметь разные показатели преломления n . При этом полимер с более высоким n может использоваться для создания световедущей жилы световода, а материал с меньшим n - для оболочки. Отличие показателей преломления гомополимеров, изготовленных из мономеров **1** и **2**, имеющих одинаковое число атомов C, F и O в молекуле и одинаковый молекулярный вес, но различную

структуру, может быть обусловлено различной плотностью упаковки макромолекулярных цепей и, следовательно, различным свободным объемом в соответствующих гомополимерах. Аналогичные соображения справедливы и для сополимеров **1** и **2**.

Метод высокого давления позволил нам впервые получить гомополимер изомера **2**, а также его сополимеры с перфтор-2,2-диметилдиоксолом **3**. Синтез проводился на установке «Баростат», принципиальная конструкция которой описана в работе [6]. Эта установка позволяет проводить синтез при давлениях до 1.5 ГПа ($\approx 15\,000$ атмосфер) и температурах до 350 °С. Предварительно мономеры перегоняли в атмосфере аргона для удаления растворенного кислорода, который, как известно, является ингибитором радикальной полимеризации. После этого мономер **2** или смесь мономеров **2** и **3** в заданном молярном соотношении без добавления инициатора наливали в цилиндрическую тефлоновую ампулу объемом 1.5 см³. Ампула плотно закрывалась тефлоновой крышкой и помещалась в пресс-форму. Для обеспечения герметичности реакционного объема использовались уплотнительные прокладки из стали, меди и фторопласта. Давление в реакционной кювете составляло 1100 - 1200 МПа, температура 150 - 170 °С, время полимеризации варьировалось от 9 до 20 часов. После завершения процесса давление в реакторе плавно снижали до атмосферного, пресс-форму охлаждали до 0 - 5 °С. Затем реакционную смесь выгружали и выдерживали в вакууме 1 мм. рт. ст. при 70 - 90 °С до достижения постоянного веса с целью удаления легколетучих продуктов.

Гомополимер **2**: давление 1200 МПа, 150°C, 20 часов, выход 27%. Сополимер **4**, изготовленный из мономеров **2** + **3**, взятых в молярном соотношении 1:1: 1100 МПа, 150°C, 9 часов, выход 37%. Сополимер **5** из **2** + **3** в соотношении 1:4: 1200 МПа, 170°C, 11 часов, выход 35%.

В ¹⁹F ЯМР спектрах продуктов полимеризации, измеренных на приборе Bruker AM-300, SF=282.40 МГц, наблюдались сигналы, соответствующие их структуре: -75 и -83 м.д. (CF₃-группы); от -112 до -122 м.д. (CF₂-группы) и от -141 до -144 м.д. (OCF-группы).

Измерение динамической вязкости η полученных полимеров проводили на вискозиметре HVROC-S компании RheoSense, США. Характеристическую вязкость $[\eta]$ рассчитывали по стандартной методике на основе уравнений Хаггинса и Кремера. Она составила $[\eta] = 0.0077$, 0.0486 и 0.0058 мл/мг для гомополимера **2** и сополимеров **4** и **5** соответственно, что позволяет оценить их среднюю молекулярную массу как 2×10^4 , 1.2×10^5 и 1.5×10^4 ат. ед.

Показатель преломления гомополимера перфторизопропилвинилового эфира **2** $n = 1.3190$, измеренный на длине волны $\lambda = 632.8$ нм, оказался выше, чем для гомополимера перфторпропилвинилового эфира $n = 1.3145$ [7]. Он близок к минимальным теоретическим значениям $n = 1.29 - 1.31$, предсказанным в [2]. Различие показателей преломления гомополимеров **1** и **2** может быть обусловлено особенностями упаковки полимерных макромолекул, изготовленных из этих изомеров.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-29-05407.

Литература

1. N. Tanio, Y. Koike. What is the most transparent polymer? Polymer Journal, Vol. 32, No. 1, pp. 43 - 50, 2000.
2. W. Groh, A. Zimmermann. What is the lowest refractive index of an organic polymer? Macromolecules, Vol. 24, pp. 6660 - 6663, 1991.
3. L. Eldada, L.W. Shacklette. Advances in polymer integrated optics. IEEE Journal of selected topics in quantum electronics. Vol. 6, No. 1, pp. 54 - 68, 2000.
4. M.K. Yang, R.H. French, E.W. Tokarsky. Optical properties of TeflonAF amorphous fluoropolymers. J. Micro/Nanolith. MEMS MOEMS, Vol. 7(3), pp. 033010-1 - 033010-8, 2008.

5. А.А. Жаров, И.Б. Коновалова, Е.В. Полунин. Синтез аморфного гомополимера перфторпропилвинилового эфира при высоких давлениях. Известия Академии наук. Серия химическая. № 1, стр. 233 – 236, 2016.
6. А.А. Жаров, И.А. Гузьева. Кинетика и механизм термической полимеризации гексафторпропилена при высоких давлениях. Известия Академии наук. Серия химическая, № 6, стр. 1199 – 1205, 2010.
7. В.И. Соколов, В.Э. Бойко, И.О. Горячук, С.М. Игумнов, С.И. Молчанова, Ю.Е. Погодина, Е.В. Полунин. Синтез и исследование оптических свойств сополимеров перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксида и перфторпропилвинилового эфира. Известия Академии наук. Серия химическая, № 7, стр. 1284 – 1289, 2017.