

Термические превращения полимера триэтоксисилилпропиламида перфтор-2,5-диметил-3,6-диоксанановой кислоты.

А.М. Сахаров, М.Ю. Попович, С.П. Круковский.*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук.

*yar@ioc.ac.ru, as@zelinsky.ru

Аннотация: Изучена полимеризация триэтоксисилилпропиламида перфтор-2,5-диметил-3,6-диоксанановой кислоты (Фторсам-39). Установлено, что макромолекула полимера содержит два типа структурных фрагментов, один из которых участвует в образовании разветвленных, а другой – линейных участков макромолекулы. Полимер имеет аморфную структуру и не растворяется ни в органических, ни во фторорганических растворителях. Установлено, что при термодеструкции наиболее слабым звеном является амидная связь, с которой начинается распад полимера, приводящий к образованию моногидропроизводного – 2Н-гептадекафтор-5метил-3,6-диоксанонана и коксового остатка.

Ключевые слова: триэтоксисилилпропиламид перфтор-2,5-диметил-3,6-диоксанановой кислоты, термодеструкция полимера, моногидропроизводное – 2Н-гептадекафтор-5-метил-3,6-диоксанонан.

Триэтоксисилилпропиламиды перфтороксаалкиленкарбоновых кислот $R_F\text{COHN}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OR})_3$, в частности триэтоксисилилпропиламид перфтор-2,5-диметил-3,6-диоксанановой кислоты, получивший название Фторсам-39(Ф-39), использовались [1-4] для гидро- и олеофобизации известняка, мрамора, штукатурки, кирпича, бумаги, древесины и других материалов.

Ниже приведена схема синтеза мономера Ф-39 из этилового эфира 2,5-диметил-3,6-диоксанановой кислоты¹ и γ -аминопропилтриэтоксисилана.



Этиловый эфир перфтор-2,5-диметил-3,6-диоксанановой кислоты обрабатывали γ -аминопропилтриэтоксисиланом (АГМ) при температуре 60°C. Контроль за ходом реакции осуществляли с помощью ИК- спектроскопии по исчезновению сложноэфирной (1780 cm^{-1}) и появлению амидной группы (1710 cm^{-1}). Полученный амид перегоняли в вакууме, отбирая фракцию с Тк 110°C при 3-4 мм рт. ст.

Строение и состав Ф-39 подтверждены данными элементного анализа, ИК, ЯМР ^1H и ^{19}F спектроскопии.

Элементный анализ: найдено, %:С 30,78; Н 3,23; N 1,97; F 45,98; Si 3,62;

Вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{NF}_{17}\text{SiO}_6$, % :С 30,90; Н 3,15; N 2,00; F 46,22; Si 4,00;

ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 2979, 2932, 2890 (CH_2); 3342, 3065 (NH); 1749 (Амид 1); 1543 (Амид 2); 1243, 1159 (фторалкильные группы); 1105, 1082 (Si-O-C).

Спектр ЯМР ^1H , (CDCl_3 , δ , м.д.): 0,74 (2H, SiCH_2); 1,32 (м, 9H, OCH_2CH_3); 1,85 (м, 2H, CH_2); 3,45 (м, 6H, OCH_2CH_3); 8,28 (уш. с, NH);

¹ Этиловый эфир использовался для получения индивидуального амида. Для синтеза технических продуктов возможно применение метилового эфира. В этом случае в них содержатся и метоксильные, и этоксильные группировки.
 $R_f\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_x(\text{OC}_2\text{H}_5)_{3-x}$

Спектр ЯМР ^{19}F , (C_6F_6 , δ , м.д.): -81,4 - 85,73 (м, 13 F); -132 (м, 2F -CF₂-); -134,28 (д, F, OCF(CF₃)CF₂-); -147,30 (к, F, -OCFCO-).

Фторсам-39 хорошо растворялся в органических и фторорганических растворителях. Как правило, он использовался в виде 1-5% растворов. При обработке известняка и других материалов раствором Ф-39 происходит взаимодействие его алкоксисилильных групп с реакционноспособными группами на поверхности субстрата (прививка). Кроме того, при взаимодействии с влагой воздуха происходит также поликонденсация Ф-39. В результате этих процессов на поверхностях обрабатываемых материалов образуется тончайший слой полимера Ф-39, придающий материалу гидрофобные свойства.

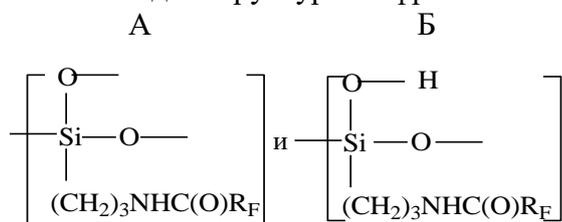
Краевые углы смачивания поверхности водой, моторным маслом М6-12Т, декалином составляли 130 - 135°, 120 - 127° и 90-95° соответственно.

Ф-39 применяли также в качестве добавок к масляным лакам и эмалям [5,6]. Были разработаны и водные эмульсии Ф-39, где в качестве эмульгатора использовалась пефтор-2,5,8-триметил-3,6,9-триоксадодекановая кислота, полученная на основе тетрамера окиси гексафторпропилена [7]. Основное внимание при этом уделялось изучению поверхностных свойств обработанных материалов. Свойства самого полимера Ф-39 изучены не были.

Фторсам-39 помещали в чашку Петри из полипропилена, которая нагревалась в термостате при 60-80°C до постоянного веса. Потеря массы образцом обусловлена отщеплением этанола при поликонденсации.



При взаимодействии Ф-39 с влагой воздуха (20-100°C) образуется твердый, прозрачный, бесцветный, плавкий, практически нерастворимый полимер, макромолекула которого по данным ИК-спектроскопии и элементного анализа, по-видимому, содержит в основном два структурных фрагмента А и Б.



ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3466,3352, 3083 (NH); 2945, 2980 (CH₂); 1707 (Амид 1); 1547 (Амид 2); 1239, 1154 (фторалкильные группы); 1071, 810 (-Si-O-Si-); 994 (-Si-OH).

Звенья А участвуют в образовании разветвленных, а звенья Б – линейных участков макромолекулы.

В хладоне 113 растворяется 2-10% полимера. Оставшаяся часть не растворяется ни в органических, ни во фторорганических растворителях. При этом полимер остается плавким, т.е. несшитым.

В таблице 1 приведены результаты элементного анализа полимера Ф-39 и данные, рассчитанные для структур А и Б.

Таблица 1

Элементный анализ полимера Фторсам-39 и элементный состав, рассчитанный для структур А ($\text{C}_{12}\text{H}_7\text{F}_{17}\text{SiO}_{4,5}$) м.в. 588 и Б ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{F}_{17}\text{SiO}_5$) м.в.597.

Элемент	С,%	Н,%	Н,%	Ф,%	Si,%	О,% по разности
Найдено	23,98	1,76	2,21	54,10	4,69	13,26

полимер Ф-39						
Структура А	24,49	1,19	2,38	54,93	4,76	12,25
Структура Б	24,12	1,34	2,34	54,10	4,69	13,41

По данным рентгеноструктурного анализа полимер имеет аморфную структуру (два аморфных гало: $2\theta \approx 19^\circ$ и 37°).

На рисунке 1 приведена термомеханическая кривая полимера Ф-39.

Температура стеклования полимера Ф-39 составляет 230°C , а температура текучести 270°C . В области $45,6^\circ\text{C}$ наблюдается еще один фазовый переход, который, по-видимому, обусловлен наличием в образце низкомолекулярных продуктов. После экстракции низкомолекулярной фракции хладоном 113 (10%) такого перехода нет.

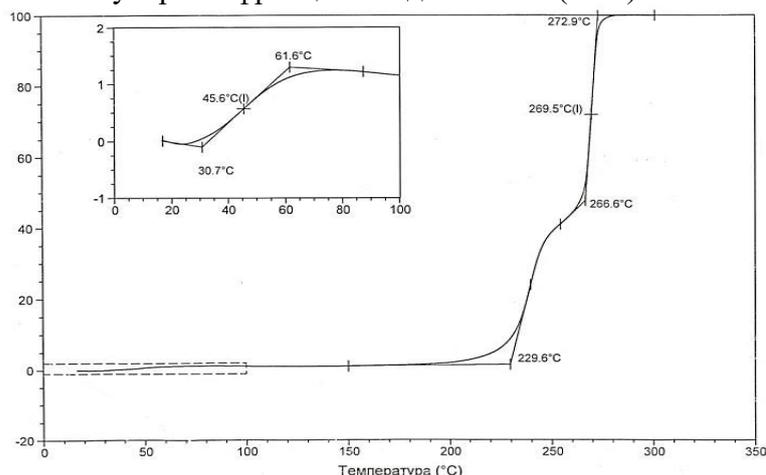


Рис.1 Термомеханическая кривая полимера Ф-39.

На основании данных элементного анализа и результатов термомеханических исследований, позволяющих определить температуру текучести образцов, сделан вывод, что в макромолекулах полученных полимеров преобладают фрагменты структуры Б.

Термостабильность полимера исследовалась методом ТГА. На рисунке 2 приведены данные термогравиметрического анализа полимера Ф-39 на воздухе и в инертной среде. Максимальная скорость деструкции наблюдается в диапазоне 300°C . На воздухе реакция экзотермическая, в аргоне – эндотермическая. При температурах выше 300°C скорость деструкции замедляется, и в интервале $500 - 600^\circ\text{C}$ вес образца стабилизируется.

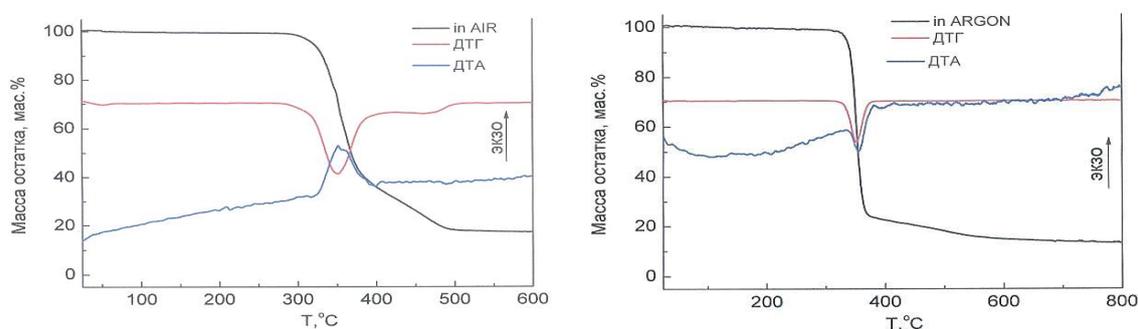


Рис.2 Термогравиметрические кривые полимера Ф-39 на воздухе и в аргоне.

Начало потери массы образца на воздухе наблюдается при более низкой температуре ($\approx 280^\circ\text{C}$), чем в аргоне ($\approx 350^\circ\text{C}$). При дальнейшем нагревании в интервале $350 - 400^\circ\text{C}$ скорость потери массы в аргоне выше, чем на воздухе. Это обусловлено, вероятно, образованием более термостойких вторичных структур при взаимодействии продуктов распада полимера Ф-39 с кислородом воздуха. В интервале $470 - 700^\circ\text{C}$

потери массы становятся одинаковыми, достигая предельной величины остатка 12-14%.

Во многих работах, посвященных изучению термостойкости силоксановых полимеров со структурами, подобными структурам А и Б с различными фторированными заместителями, в основном ограничивались термомеханическим анализом. Из полученных данных трудно было сделать вывод о механизме термораспада и характере продуктов деструкции. Аналогично, при термодеструкции полимеров Ф-39 было неясно, почему в аргоне потеря массы образцами происходит значительно медленнее, чем на воздухе. С целью изучения механизма термораспада полимера Ф-39 проводили пиролиз его в вакууме при 340⁰С. В силоксанах с амидным спейсером наиболее слабым звеном, по-видимому, является амидная связь, с которой начинается распад полимера по схеме:



Летучие продукты деструкции по данным ЯМР ¹H и ¹⁹F спектроскопии и масс-спектрометрического анализа в основном состояли из моногидропроизводного – 2Н-гептадекафтор-5метил-3,6-диоксанонана и этанола. Количество моногидропроизводного в смеси варьировалось в пределах 70-90%. Появление этанола объясняется наличием в отвержденном полимере не вступивших в реакцию этоксильных групп.

Спектр ЯМР ¹H, (CDCl₃, δ, м.д.): 5,96, 6.14 (H, R_FH)

Спектр ЯМР ¹⁹F, (C₆F₆, δ, м.д): -82 - - 89 (м.13 F); -132.3(2F, м. CF₃CF₂CF₂-) -146.98 (F, -OCF(CF₃)CF₂-); -148,45 (F, д. -CF(CF₃)H)

Аналогичные результаты были получены для полимеров



В составе летучих продуктов деструкции методом масс-спектрометрического анализа был обнаружен в основном трифторметан CF₃H.

Таким образом, по данным ИК-, ЯМР ¹H и ¹⁹F спектроскопии, элементного анализа, ТМА, ТГА и масс-спектропии установлено, что при полимеризации триэтоксисилилпропиламида перфтор-2,5-диметил-3,6-диоксаноновой кислоты под действием влаги воздуха образуется прозрачный, бесцветный, аморфный, не сшитый полимер с температурой стеклования 230⁰С и температурой текучести 270⁰С. Макромолекула полимера содержит разветвленные и линейные фрагменты цепи. Полимер не растворяется ни в органических, ни во фторорганических растворителях. Термодеструкция полимера начинается с распада амидной связи, сопровождающейся образованием моногидропроизводного – 2Н-гептадекафтор-5метил-3,6-диоксанонана.

Список литературы

- 1 Krukovsky S.P., Yarosh A.A., Glazkov A.A., Batizat D.V., Redina T.N.. «New fluorine-containing oligomers and polymers». J. Fluorine Chemistry, 96 (1999), p. 31-33
2. Круковский С.П., Ярош А.А., Котов В.М., Пряхина Т.А., Ярош В.Н. и др. «Гидро- и олеофобное средство для защиты строительных материалов от вредного воздействия окружающей среды». Патент РФ № 2149151, 20.05.2000г. Бюллетень изобретений, 2000г., № 14.
3. Yarosh A.A., Krukovsky S.P., Pryakhina T.A., Kotov V.M., Zavin B.G. and Sakharov A.M. «Synthesis of water- and oil-repellent organofluorosilicon compounds» Mendeleev Commun., 2006 .p.190-192

4. Ярош А.А., Круковский С.П., Сахаров А.М., Попович М.Ю., Котов В.М, Пряхина Т.А.. «Синтез и свойства фторкремнийорганических соединений, предназначенных для защиты памятников культуры от вредного воздействия окружающей среды». Известия АН, сер. Хим., 2014, №2, стр. 546-5485.
5. Круковский С.П., Ярош А.А., Попович М.Ю, Гайдар С.М., Громов Е.В.. «Способ получения алкидных смол». Патент РФ № 2280653 от 27 июля 2006г. Бюллетень изобретений, 2006г. №21.
6. Круковский С.П., Ярош А.А., Попович М.Ю., Гайдар С.М., Громов Е.В. «Способ получения лакокрасочных покрытий». Патент РФ № 2280662 от 27 июля 2006г. Бюллетень изобретений, 2006г. №21.
7. А.М. Сахаров, А.А. Ярош, С.П. Круковский, М.Ю. Попович, В.М. Котов, Б.Г. Завин. «Гидро- и олеофобное средство для защиты строительных материалов и конструкций от вредного воздействия окружающей среды и вододисперсионная композиция на его основе». Патент РФ № 2370476, выдан 20.10.2009г. Бюллетень изобретений, 2009г. №29.