

Поступило в редакцию: апрель 2014

Полифторалкоксиэтилпероксидикарбонаты - эффективные инициаторы полимеризации (сополимеризации) фторолефинов

А.И.Рахимов^{1,2}, Л.А.Бутковская¹, Н.А.Рахимова¹, Л.Н. Алексеева²

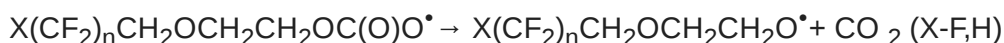
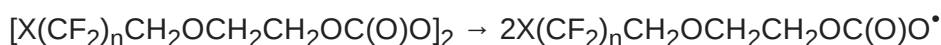
¹Волгоградский государственный технический университет, 400131, Волгоград, пр.
Ленина, 28
e-mail: organic@vstu.ru

¹Волгоградский государственный технический университет, 400131, Волгоград, пр.
Ленина, 28 ²ГП Институт химических проблем экологии АЕН РФ, 400066, Волгоград, а/
я127,
e-mail: rakhimov@vstu.ru

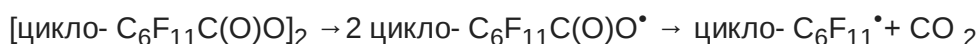
Аннотация: Инициаторы $X(CF_2)_nCH_2OCH_2CH_2OC(O)O]_2$, где $X=F, H$ повышают термостабильность и улучшают комплекс свойств поливинил-, винилиденфторидов, сополимера тетрафторэтилена-гексафторпропилена.

Ключевые слова: Винил, винилиденфторид, поли(винил, винилиден)фториды сополимер тетрафторэтилена и гексафторпропилена, полифторалкоксиэтил пероксидикарбонат.

Ранее [1-8] рассмотрено влияние полифторированных заместителей на физико-химические свойства пероксидов и их иницирующую активность. В сообщении [9] обсуждено влияние диметиленоксидной группы в пероксидах на их стабильность. Так, для пероксида $[H(CF_2CF_2)_2CH_2OCH_2CH_2OC(O)O]_2$ при хранении его при 5°C в течение 180 суток не замечено разложения, а при нагревании этого пероксида в бензоле при 50°C период полураспада составляет 7.7 часов. Термолиз пероксида протекает по схеме:



В тоже время известно, что термолиз перфторацилпероксидов идет с образованием перфтороксиацильных и перфторалкильных радикалов [6]. Так, из перфторциклогексаноилпероксида (ПФЦП) образуются перфторцикло гексаноильные и перфторциклогексильные радикалы:



В данной работе проведено сравнение параметров процессов полимеризации винил-, винилиденфторидов, сополимеризации тетрафтор- этилена с гексафторпропиленом в условиях генерирования поли-и перфтори рованных радикалов различной структуры. Скорость процесса полимеризации, выраженная через количество образующегося в единицу времени продукта, и свойства полученных полимеров представлены в Таблице 1.

Таблица 1.

Как видно из таблицы, образцы фторполимеров, полученные в присутствии полифторалкилоксиэтилпероксидикарбонатов, характеризуются более высокой

термостабильностью по сравнению с образцами фторполимеров, полученных с использованием в качестве инициатора ПФЦП, что проявляется в меньшей потере массы полимера при повышенной температуре. Это, в свою очередь, способствует существенному расширению (2-3 раза) температурного интервала переработки фторполимеров в изделия. Указанный интервал определяется как разность между минимальной температурой, при которой наблюдается выделение пузырьков газа в расплаве, и температурой, при которой полимер способен оформляться в изделие. Расширение температурного интервала переработки особенно важно для поливинилфторида, температура течения расплава которого обычно близка к температуре термического разложения.

Поливинилфторид, полученный с применением 2-(тетрафторпропокси) этокси-перкарбоната имеет предел прочности на растяжение 52 МПа, а полученный на ПФЦП только 40 МПа. При большей скорости полимеризации почти в 3 раза при сравнительно небольшой разницы в температуре полимеризации относительное удлинение составляет 120% (относительное удлинение при применении ПФЦП составляет 60%). Возможно, высокая эластичность связана с наличием $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ –фрагмента, вошедшего в структуру поливинилфторида.

Сравнение скорости полимеризации винилиденфторида на различных по структуре инициаторах показывает, что на 2-(тетрафторпропокси) этокси-перкарбонате скорость полимеризации в 5 раз выше (температура 45°C), а полученный полимер обладает меньшей потерей массы при нагревании при температуре 275°C в течение 5 часов.

Сополимеризация тетрафторпропилена с гексафторпропиленом проводилась при температурах 50-60°C. Полученный сополимер на 2-(дигидроперфторгептокси) этоксиперкарбонате обладает большей стабильностью, чем с применением ПФЦП при температуре 300°C в течении 5 часов. Обращает также на себя внимание значительное снижение количества гелеобразных включений в сополимере тетрафторэтилена с гексафторпропиленом (включений с размером 0.2-0.5мкм составляет 0-3 шт., а размером 0.5-1 мкм составляет 0-1.8 шт.), что значительно меньше, чем при применении ПФЦП. Это позволяет значительно повысить качество изделий и снизить процент брака при их изготовлении.

Таким образом, полифторалкоксиэтилпероксидикарбонаты следует рекомендовать в качестве эффективных инициаторов полимеризации винил фторида, винилиденфторида и сополимеризации тетрафторэтилена с гексафторпропиленом для улучшения эксплуатационных показателей изделий на их основе.

Экспериментальная часть

Полимеризация винилфторида.

В литровый автоклав из нержавеющей стали, предварительно продутый инертным газом, освобожденным от кислорода, заливают 100 мл воды, 0,5 г ди-2-(1,1,3-тригидротетрафторпропоксиэтил)пероксидикарбоната, 100 мл хладона-113. Автоклав охлаждают до минус 60 °С, вакуумируют и вводят 120 г винилфторида (ВФ), автоклав герметизируют при непрерывном встряхивании, нагревают 9 часов при 60 °С (начальное давление 35 ати). После чего автоклав охлаждают, удаляют избыток мономера инертным газом, полимер отделяют, промывают и высушивают при 80-90 °С до постоянной массы. Выход 90 г.

Полимеризация винилиденфторида.

В автоклав загружают 500 мл обессоленной воды, 1,0 г ди-2-(1,1,5-тригидрооктафторпентоксиэтил)пероксидикарбоната (0,6 % от массы мономера). Реактор закрывают, готовят, как описано в предыдущей методике, вводят в него 50 г винилиденфторида (ВДФ) и одновременно нагревают автоклав до температуры 70 °С, при этом максимальное давление составляет 30 атмосфер. Общая продолжительность процесса 2,5 часа. Получена водная дисперсия с содержанием твердого вещества 20,6 %. Выход готового продукта 130 г. Свойства полученных (со)полимеров представлены в таблице.

Сополимеризации тетрафторпропилена с гексафторпропиленом.

Сополимеризацию проводили по методике, описанной в патенте [10], Синтез ПФЦП (инициатор сравнения) проводили по прописи из фторангидрида перфторциклогексановой кислоты и водной перекиси водорода в смеси с 17% (по массе) водным раствором гидроксида натрия.и органического растворителя –перфторметилциклогексана (хладон 350) при температуре -10 - -15°C. Полимеризация и выделение сополимера идентичны патенту [10].

Список литературы

1. Пашкин Ю.А., Малкевич А.С., Нудельман З.Н. Фторопласты. – Л.: Химия, 1988 , 232с.
2. Рахимов А.И. Методы микродупирования полифторированных фрагментов в макромолекулярные системы. Новые перспективные материалы и технологии их получения. НПМ-2010. Сборник научных трудов V Международной конференции. Волгоград. 2010. С.79-80.
3. Рахимов А.И.. Химия и технология фторорганических соединений. М.: Химия.1986. 271 с..
4. Рахимов А.И. Крюкова Е.Г. Богач Е.В., Сергеев С.А., Костыря В.И. Патент 2021286. Российская Федерация . МПК С 1 F 224 .114/08.1994.
5. Рахимов А.И., Богданова О.С., Бутковская Л.А. Получение суспензионного поливинилхлорида в присутствии фторсодержащих пероксидкарбонатов. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов.. Сборник научных трудов Волгоградского государственного технического университета. Волгоград.1999. С.78-88.
6. Рахимов А.И. Химия и технология органических перекисных соединений. М.: Химия.1979. 389с.
7. Рахимов А.И., Бутковская Л.А. Бакланов А.В.. Синтез полифторсодержащих трет.-бутилпероксиалкилкарбонатов. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Волгоград. 2008, т. 39, N. 1, с. 85.
8. Рахимов А.И., Бутковская Л.А. Синтез и свойства ди(полифтор алкилпероксидкарбонатов. ЖОХ. 2011.т. 81. N 5. с.889.
9. Рахимов А.И., Бутковская Л.А. Особенности термолита ди(полифторалкилперокси)дикарбонатов. Фторные заметки. 2012. N 3(82).
10. Боровнов Л.М., Дедов Л.М., Захаров В.Ю., Кочеткова Г.В., Капустин И.М., Лукьянов В.В., Пурецкая Е.Р., Тишина В.В. Патент 2195466. Российская Федерация . МПК С 08 F2/14 .2002 .

Статья рекомендована к публикации членом редколлегии Д.х.н. А. И. Рахимовым