

Таблица 2. Температурные интервалы эластичности сополимеров

Показатель	Продукты, полученные в ампулах			
	2	3	4	5
Температурный интервал эластичности, °С	145÷165	150÷170	141÷163	163÷180

Исследование полученных кристаллов и маслянистой жидкости проводят с помощью ^1H ЯМР спектроскопии. Было установлено, что основным веществом в кристаллах является ди-(1,1,5-тригидрооктафторамил)фумарат, а в маслянистой жидкости – ди-(1,1,5-тригидрооктафторамил)малеат.

Реакцию радикальной сополимеризации проводят следующим образом. В пять ампул загружают различное количество исходных мономеров: диэфира и винилтолуола и взятый в качестве инициатора динитрил азо-бис-изомасляной кислоты (ДАК). Мольное соотношение исходных мономеров (диэфир:винилтолуол) варьируют (м. д.): 1) 1,00:0,00; 2) 0,25:0,75; 3) 0,50:0,50; 4) 0,75:0,25; 5) 0,00:1,00. Количество инициатора берут 1 % от массы мономеров. Запаянные ампулы после растворения инициатора помещают в термостат при 80 °С, процесс проводят в течение 3 часов.

По окончании полимеризации охлажденные ампулы вскрывают. Реакционную массу раство-

ряют в ароматическом углеводороде, в данном случае в толуоле. Соплимер выделяют осаждением в этанол.

Установлено, что в первой ампуле полимер не образовался, т. е. раствор полученного продукта не обладает пленкообразующими свойствами. Это объясняется трудностью полимеризации 1,2-дизамещенных этилена, к которым относится синтезированный мономер. В остальных ампулах получены сополимеры, представляющие собой белый твердые вещества. Выход сополимеров возрастает по мере увеличения содержания винилтолуола и колеблется в интервале от 34 до 72 %.

Растворимость и температурный интервал эластичности сополимеров представлены в табл. 1–2.

Таким образом, методом радикальной сополимеризации получены сополимеры ди-(1,1,5-тригидрооктафторамил)малеата/фумарата и винилтолуола и охарактеризованы некоторые их свойства.

ПОЛУЧЕНИЕ СОПОЛИМЕРА ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА С НОРБОРНЕНОВЫМ ПРОИЗВОДНЫМ ЭФИРА 1,1,9-ТРИГИДРОГЕКСАДЕКАФТОРНОНАНОВОГО СПИРТА И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

А. А. Жарков

Научный руководитель – д.т.н., профессор В. Г. Бондалетов

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, a.zharkov1993@yandex.ru*

Технические устройства нуждаются в различных материалах, которые обладают высокой надежностью и износостойкостью, что побуждает исследователей к поискам новых полимерных материалов, которые будут обладать высокими эксплуатационными свойствами [1]. На данный момент одной из динамичных и быстроразвивающихся отраслей полимерной химии является разработка фторсодержащих соединений. Особое значение имеет синтез новых полимерных композиционных материалов с перфторированными и полифторированными заместителями.

Такие продукты нашли применение в области машино-, судо-, авиастроении в качестве деталей механизмов трения, что обусловлено низким коэффициентом трения получаемых изделий. Кроме того, возможно так же увеличение сроков эксплуатации полимерного материала [2].

Полимерные материалы на основе дициклопентадиена обладают набором исключительных характеристик, например, высокая ударная прочность, термостойкость, высокая стойкость к химически агрессивным средам.

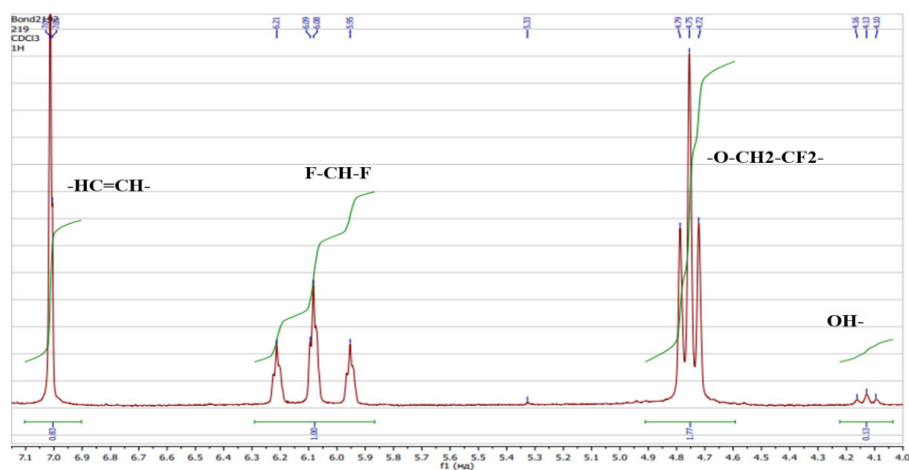


Рис. 1. Спектр ^1H ЯМР полученных кристаллов

Целью работы является разработка методики синтеза бис-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-гексадекафторнонил) бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоксилата и исследованию его сополимеризации его с дициклопентадиеном.

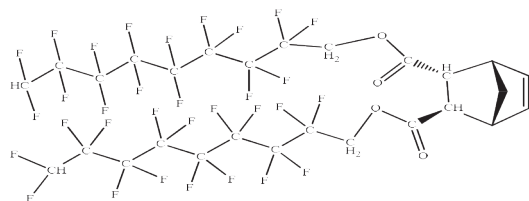


Схема 1.

Экспериментальная часть

Первый этап – получение диэфира 1,1,9-тригидрогексадекафтор-нонанолевого спирта малеинового ангидрида реакцией этерификации спирта и малеинового ангидрида в условиях катализа концен-трированной серной кислотой. В синтезе использовали избыток полифторированного спирта (1,2 моль) и 3 % от массы загрузки реагентов 96 %-ной серной кислоты. Процесс вели вначале при 120 °С в течение 5 час., а затем температуру поднимали до 170 ± 10 °С и выдерживали в течение 10 часов. После охлаждения реакцию массу экстрагировали «Нефрасом С2-80/120» для выделения эфира и непрореагировавшего спирта. Затем из остывшего экстракта отфильтровывали и сушили осадок, после

чего его перекристаллизовывали из метанола. Полученный продукт представляет собой кристаллы белого цвета.

Ниже представлен ^1H ЯМР-спектр полученного соединения.

Продукт был исследован с помощью ^1H ЯМР-спектроскопии.

Синглет в области 7,0 м.д. относится к протонам связи С=С эфира фумарового фрагмента, а триплеты в области 6,10 м.д. и 4,75 м.д. относятся к протонам фрагментов CHF_2 и $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CF}_2$, соответственно. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов указывает на то, что получен требуемый диэфир фумарата.

Второй этап – реакция Дильса-Альдера ДЦПД и диэфира фумарата с получением бис-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-гексадекафторнонил) бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоксилата. Синтез проводили при температуре 175–185 °С в течение 25 часов в ампулах. После экстракции продукта кипящим Нефрасом при комнатной температуре отделяем светло-желтый смолистый осадок, который в дальнейшем кристаллизовался.

Полученный продукт с помощью ^1H ЯМР-спектроскопии идентифицирован как смесь эндо- и экзо-изомеров бис-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-гексадекафторнонил) бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоксилата с общим содержанием 94 %.

Список литературы

1. Трибофизика металлов и полимеров: монография / Ю. К. Машков. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2013. – 240 с.
2. Н. А. Рахимова, С. В. Кудашев. Реакция полифторированных спиртов-теломеров Экология. риск. Безопасность.: Изд. КГУ. Курган, 2010. – С. 109.