

20°. Такое изменение вязкости расплава, видимо, можно объяснить следующим образом. Восходящий участок кривой отвечает условиям, при которых под действием внешней силы происходит ориентация молекул олигомера, и вследствие усиления взаимодействия ориентированных молекул в жидкости возникает определенная структура, аналогично тому, как это наблюдалось для 10%-ного раствора полизобутилена в толуоле [9]. При дальнейшем увеличении напряжения сдвига происходит разрушение структуры, что отражено ниспадающим участком кривой. С повышением температуры тепловое движение молекул становится более интенсивным. Это препятствует ориентации и структурированию олигомера, в результате чего реализуется течение неструктурированной жидкости.

Институт химической физики АН СССР
Институт нефтехимического синтеза
АН СССР

Поступила в редакцию
11 II 1972

ЛИТЕРАТУРА

- Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1945.
- Ал. Ал. Берлин, Б. Р. Смирнов, Ж. теорет. и экспер. химии, 3, 93, 1967.
- В. А. Кабанов, В. А. Петровская, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А10, 925, 1968.
- А. Chapigo, G. Vex, A. M. Hudrychowska-Bonamour, T. O'Neill, Advances. Chem., 91, 560, 1969.
- Н. Н. Творогов, Диссертация, 1967.
- А. А. Берлин, А. Г. Кондратьева, Э. С. Панкова, Э. С. Мамедова, Н. Г. Матвеева, Высокомолек. соед., А10, 276, 1968.
- Э. С. Панкова, Диссертация, 1969.
- А. Б. Здановский, Ф. И. Иванова, Ж. физ. химии, 39, 2275, 1965.
- Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, О. С. Хватова, А. С. Морозов, Высокомолек. соед., Б10, 825, 1968.

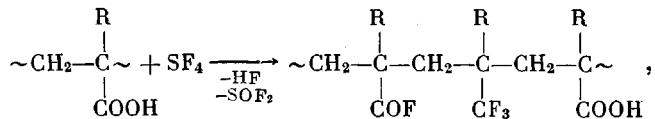
УДК 541.64 : 546.224

ФТОРИРОВАНИЕ ПОЛИАКРИЛОВОЙ И ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ ЧЕТЫРЕХФТОРИСТОЙ СЕРОЙ

*Б. Н. Горбунов, Т. И. Соломина, А. П. Хардин,
Г. А. Беркова*

При взаимодействии четырехфтористой серы с органическими кислотами происходит превращение карбоксильных групп в трифторметильные [1]. В настоящем сообщении представлены результаты исследований процесса фторирования полиакриловой (ПАК) и полиметакриловой (ПМАК) кислот четырехфтористой серой.

Реакция ПМАК и ПАК с четырехфтористой серой проходит по следующей схеме:



где R=CH₃ или H.

ПМАК вступает во взаимодействие с четырехфтористой серой при 20°. Максимальное количество фтора, равное 21%, вводится за 20 мин. при мольном избытке SF₄ на звено полимера, равном 2,5. Повышение температуры реакции до 200° не приводит к увеличению содержания фтора в полимере.

Фтор во фторопроизводных ПМАК содержится только во фторангидридных группах. На это указывает отсутствие фтора в образцах после омыления 50%-ной NaOH и исчезновение полос поглощения в области 1830 и 1040 см⁻¹ (рис. 1), отнесенных нами к колебаниям связей C=O и C—F во фторангидридной группе.

При фторировании, наряду с замещением гидроксильных групп фтором, идет процесс ангидридизации. В ИК-спектрах фторированных образцов появляются новые полосы поглощения в области 1805 и 1760 cm^{-1} , харак-

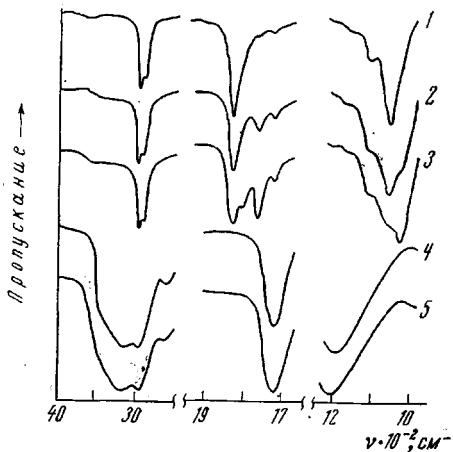


Рис. 1

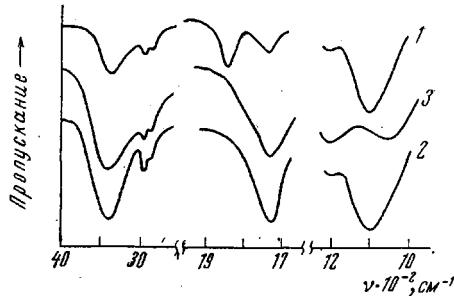


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры фторпроизводных ПМАК с содержанием F=21 (1), 13 (2) и 8,7% (3), исходной ПМАК (4) и омыленного производного, содержащего 21% F (5)

Рис. 2. ИК-спектры фторпроизводного ПАК, содержащего 51,5% F (1); то же после омыления (2) и исходной ПАК (3)

терные для карбонильного поглощения ангидридов глутарового типа [2]. По мере увеличения содержания фтора в полимере интенсивность указанных полос постепенно уменьшается и исчезает в ИК-спектрах фторпроизводных, содержащих 21% F. Таким образом во фторпроизводных с максимальным содержанием фтора все карбоксильные группы превращены во фторангидридные.

Реакция SF_4 с ПАК в отличие от реакции с ПМАК требует более высоких температур и катализируется трехфтористым бором. В его присутствии в полимер за 2 часа вводится 50–52% F при 150–170°, в то время как без катализатора максимальное количество F составляет 40–41%.

При фторировании ПАК в основном образуются трифторметильные группы. Как видно из рис. 2, в ИК-спектрах фторпроизводных ПАК после омыления, хотя и исчезает полоса при 1840 cm^{-1} , но практически неизменной остается полоса поглощения 1100 cm^{-1} , характерная для связей C—F [3].

При фторировании ПАК без катализатора до 150° (а с BF_3 до 80°) преобладающим является процесс превращения карбоксильных групп во фторангидридные. С повышением температуры количество трифторметильных групп резко возрастает (рис. 3).

Реакция ПАК и ПМАК с SF_4 приводит к получению фторсодержащих полимеров, термостойкость (в атмосфере воздуха) которых значительно выше, чем у исходных полимеров. Как показали результаты ТГА, температура начала разложения повышается с увеличением содержания фтора в полимере. Для фторпроизводных ПАК, содержащей 51,5% F, она со-

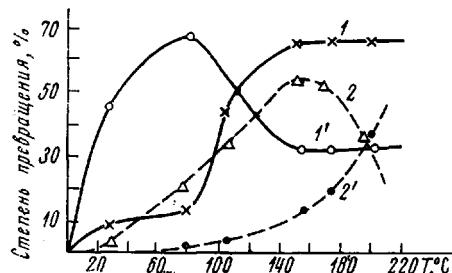


Рис. 3. Влияние температуры на превращение COOH-групп в CF_3 (1, 2) и в COF (1', 2') при фторировании полиакриловой кислоты в присутствии BF_3 (1, 1') и без катализатора (2, 2')

ставляет 190° , а для фторпроизводных ПМАК с 21% F – 270° , в то время как исходные поликислоты начинают разлагаться при 100 и 160° соответственно (рис. 4).

Экспериментальная часть

SF_4 получали по методике [4]. В качестве разбавителя вместо ацетонитрила использовали диметилформамид. Поликислоты получали по методикам [5, 6].

В герметически закрывающуюся пробирку из нержавеющей стали, охлажденную до -80° , загружали 0,5 г порошка ПАК или ПМАК, с молекулярным весом 350 000–400 000, и 6 г SF_4 . Пробирку закрывали и термостатировали при указанных выше условиях. По окончании реакции полимер извлекали из пробирки, дегазировали, промывали водой, сушили до постоянного веса при 60° и анализировали на содержание фтора по методике [7]. Для количественного определения групп CF_3 и COF в полимере использовали метод щелочного омыления.

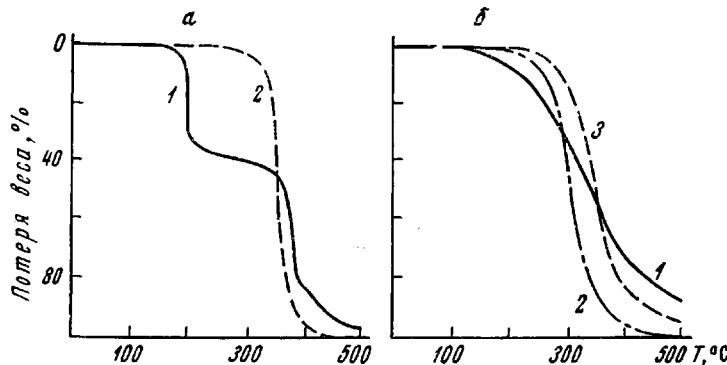


Рис. 4. Термогравиметрические кривые:
а: ПМАК (1) и ее фторпроизводное с 21% F (2); б: ПАК (1) и ее фторпроизводные с 44 (2) и 51,5% F (3)

Регистрацию ИК-спектров производили на спектрофотометре ИКС-22 с призмой из $NaCl$ в диапазоне частот 650 – 4000 cm^{-1} . Спектры снимали с таблеток, приготовленных прессованием под давлением $9000\text{ кг}/\text{см}^2$ из смеси 3 mg полимера с 1300 mg KBr. Оценку термостабильности полимеров производили по термогравиметрическим кривым, полученным на дериватографе со скоростью нагревания на воздухе $5\text{ град}/\text{мин}$.

Волгоградский политехнический
институт

Поступила в редакцию
21 II 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. W. C. Smith, Angew. Chemie, 1, 39, 1962.
2. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 182.
3. М. А. Клаузен, Л. П. Семенова, Атлас инфракрасных спектров каучуков и некоторых ингредиентов резиновых смесей, «Химия», 1965, стр. 22.
4. E. W. Tulloch, F. S. Fawcett, W. C. Smith, D. D. Coffman, J. Amer. Chem. Soc., 82, 539, 1960.
5. Т. Н. Некрасова, О. Б. Птицын, М. С. Шиканова, Высокомолек. соед., A10, 1530, 1968.
6. А. П. Григорьев, Практикум по технологии полимеризационных пластических масс, «Высшая школа», 1964, стр. 93.
7. В. А. Климова, Основные микрометоды анализа органических соединений, «Химия», 1967, стр. 132.