

На воздухе термическая стабильность полимера значительно ниже. Он обнаруживает большую в сравнении с разветвленным ПЭИ тенденцию к структурированию (рис. 4). Потери веса в этом случае не превышали 50% от начальной величины навески. Конденсированный остаток плохо растворим в воде и этаноле. Энергия активации процесса, оцененная по температурной зависимости начальных скоростей деструкции, равна 13,6 ккал/моль.

Авторы выражают признательность Д. С. Жуку и его сотрудникам за предоставление образцов полимера и участие в обсуждении результатов работы.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
24VII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Гембицкий, Д. С. Жук, В. А. Каргин, Полиэтиленимин, «Наука», 1971.
2. O. C. Dermer, G. E. Ham, Ethylenimine and other Aziridines, N. Y., 1969.
3. Ю. М. Вейцер, Т. Н. Луценко, Н. Ю. Тугушева, А. И. Цветкова, Синтез, свойства и практическое использование полиэтиленамина, ИНХС АН СССР, 1974, стр. 122.
4. П. А. Гембицкий, А. И. Чмарин, Д. С. Жук, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 1898.
5. В. С. Пшежецкий, Г. А. Муртазаева, В. А. Кабанов, Синтез, свойства и практическое применение полиэтиленамина, ИНХС АН СССР, 1974.
6. В. В. Неделько, Б. Л. Корсунский, Ф. И. Дубовицкий, Г. Л. Громова, Высокомолек. соед., A17, 1477, 1975.
7. Г. М. Луковкин, В. С. Пшежецкий, Синтез, свойства и практическое использование полиэтиленамина, ИНХС АН СССР, 1974, стр. 19.

УДК 541.64 : 546.22

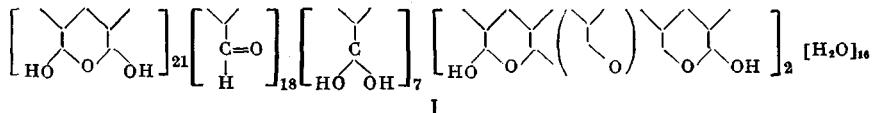
ФТОРИРОВАНИЕ ПОЛИАКРОЛЕИНА ЧЕТЫРЕХФТОРИСТОЙ СЕРОЙ

А. П. Хардин, П. А. Протопопов, А. А. Кузнецов

Исследование полимераналогичных превращений полиакролеина (ПА) в последнее время уделяется большое внимание.

В настоящей работе исследована возможность введения фтора в ПА путем взаимодействия его с SF_4 .

Как установлено, наибольшее количество активных групп содержит ПА, полученный радикальной полимеризацией [1]. Согласно принятой в настоящее время точке зрения строение такого полимера может быть представлено упрощенной формулой [2]



Все виды звеньев ПА, описываемого этой формулой, обладают способностью вступать в реакцию с SF_4 , однако активность их при этом будет различна.

Для полимеризации была отобрана фракция акролеина с т. кип. 45–52°; n_D^{20} 1,3990. Эмульсионную полимеризацию акролеина проводили с использованием окислительно-восстановительной системы $K_2S_2O_8 - AgNO_3$ [3]. Синтез SF_4 был осуществлен по методике [4].

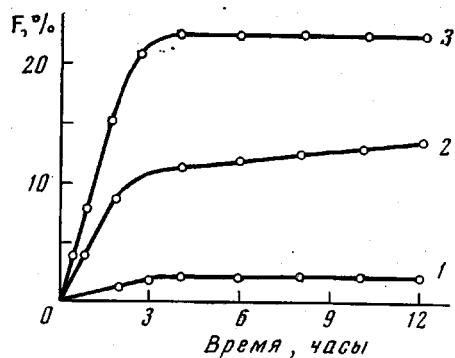
Фторирование ПА проводили в автоклавах из нержавеющей стали при весовом соотношении ПА: $SF_4 = 1 : 10$. По окончании реакции газообразные продукты реакции удаляли под вакуумом, полимер промывали водой и высушивали в вакууме при 40°.

Содержание свободных альдегидных групп определяли по методике [5], дающей результаты, сопоставимые с определением альдегидных групп методом ИК-спектроскопии [6]. Содержание общего количества альдегидных групп определяли по методу [7].

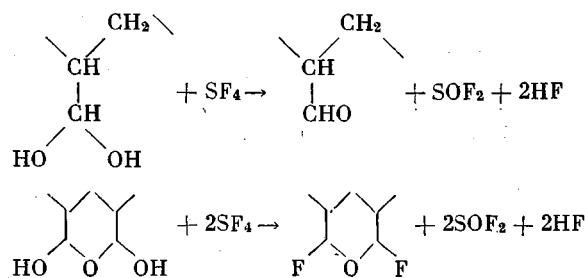
Влияние условий проведения реакции на количество вводимого фтора видно из рисунка.

Наибольшей активностью в реакции с SF_4 обладают гидроксильные группы ПА, которые вступают в реакцию уже при -20° . ИК-спектры указывают на уменьшение интенсивности полосы поглощения, характерной для валентных колебаний ОН-группы. Однако, как видно из рисунка, количество фтора, вводимого в этих условиях, незначительно.

Это обусловлено, по-видимому, тем, что наряду с замещением на фтор гидроксильные группы вступают в реакцию дегидратации, особенно гидратированные альдегидные группы. В результате образуются межмолекулярные спивки и новые пирановые циклы

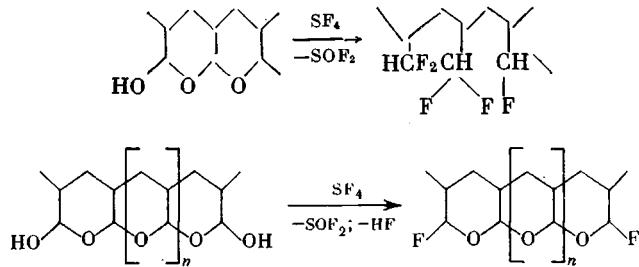


Влияние условий реакции на количество фтора, вводимого в полиакролен при -20° (1), 20° (2) и 60° (3)



При повышении температуры обработки до 20° в реакцию начинают вступать альдегидные группы, на что указывает уменьшение интенсивности полосы поглощения в области, характерной для колебаний карбонильных групп. Об этом свидетельствуют также данные элементного и функционального анализов полимера на содержание альдегидных групп (таблица).

Как видно из таблицы, при введении в ПА 10% фтора содержание свободных альдегидных групп в нем резко падает; количество связанных альдегидных групп также уменьшается. При этом наряду с участием их в реакции фторирования с раскрытием цикла возможно замещение на фтор гидроксильных групп по концам блоков конденсированных пирановых звеньев, вследствие чего такие звенья уже не проявляют свойств альдегидных групп



Из рассмотренных схем видно, что фторированный полиакролеин содержит дифторметильные группы, а также атомы фтора, соединенные с одиночными и конденсированными пирановыми циклами.

Наличие различных по природе связей С—F подтверждается поведением полученных полимеров в щелочных средах. Так, при кипячении фторированного полиакролеина, содержащего 15 % фтора в 10%-ном водном растворе NaOH, за 2 часа отщепляется до 70 % содержащегося в полимере фтора и в дальнейшем его содержание остается постоянным.

Состав фторированного полиакролеина

Полимер	Элементный состав			Содержание реакционно-способных альдегидных групп (% от теоретич.)	
	C	H	O	общее	из них свободных
Исходный ПА *	53,6 52,7	7,4 7,8	38,9 39,5	93,7 86,4	21,8 12,4
Фторированный ПА (10,7 % F)	54,0	6,6	28,7	67,7	3,03

* В числителе вычислено для ПА формулы I, в знаменателе найдено.

Неустойчивыми к щелочному гидролизу являются атомы фтора, соединенные с пирановым циклом, в то время как дифторметильные группы в данных условиях не подвергаются превращениям.

Фторированный ПА представляет собой порошок от светло-желтого до коричневого цвета, нерастворимый в обычных органических растворителях и сернистой кислоте. При содержании фтора в полимере более 10 % он затухает при вынесении из пламени.

Таким образом, взаимодействие полиакролеина с SF₄ протекает с замещением гидроксильных и карбонильных групп.

Волгоградский политехнический
институт

Поступила в редакцию
4 VIII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Kern, R. Schulz, Makromolek. Chem., 17, 62, 1955.
2. L. Hanter, W. Fortes, J. Polymer Sci., A3, 3471, 1965.
3. T. Kagiya, S. Morita, K. Fukui, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2583, 1969.
4. F. S. Fawcett, C. W. Tullock, Inorgan. Synt., 7, 119, 1963.
5. W. M. D. Bryant, D. M. Smith, J. Amer. Chem. Soc., 37, 57, 1935.
6. М. М. Котон, И. В. Андреева, Ю. П. Гетманчук, Л. Я. Мадорская, Е. И. Покровский, Высокомолек. соед., 8, 1389, 1966.
7. И. В. Андреева, М. М. Котон, Ю. П. Гетманчук, М. Г. Тарасова, Ж. прикл. химии, 38, 2740, 1965.