

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Рейтлингер, Проницаемость полимерных материалов, «Химия», 1974.
- 2 В. Ф. Густов, Л. Н. Чекалов, О. Г. Талакин, Д. А. Иващенко, С. Г. Дургарьян, Э. Г. Новицкий, Труды I Всесоюзной конференции по мембранным методам разделения смесей, Москва, 1973, стр. 123.
3. Франц. пат. 2082095, 1971.
4. И. Е. Черняков, Кандидатская диссертация, Москва, ИНХС АН СССР, 1969.
5. W. R. Vieth, J. A. Eilenberg, J. Appl. Polymer Sci., 16, 945, 1972.
6. С. А. Рейтлингер, М. В. Цилипогтина, А. А. Тагер, Высокомолек. соед., A19, 1495, 1977.
7. А. Г. Жданов, Кандидатская диссертация, Москва, ИВТ АН СССР, 1971.
8. R. M. Barrer, G. Skirrow, J. Polymer Sci., 3, 549, 1948.
9. G. L. Van Amerongen, J. Polymer Sci., 5, 307, 1950.
10. A. Attkens, R. M. Barrer, Trans. Faraday Soc., 51, 116, 1955.
11. Р. М. Васенин, Высокомолек. соед., 2, 857, 1960.
12. A. S. Michaels, H. J. Bizzler, J. Polymer Sci., 50, 393, 1961.
13. P. J. Hsieh, J. Appl. Polymer Sci., 7, 1743, 1963.
14. Ю. П. Ямпольский, Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, В. В. Волков, Э. Г. Новицкий, Диффузионные явления в полимерах, тезисы докладов III Всесоюзной конференции, Рига, 1977, стр. 207.
15. Б. И. Голиков, А. Е. Чалых, То же, стр. 115.
16. К. Роджерс, Конструкционные свойства пластмасс, «Химия», 1967.

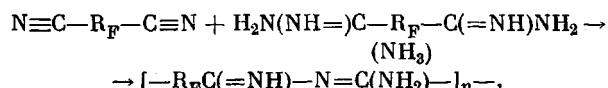
УДК 541.(64+24)

ВЛИЯНИЕ ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ НА МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИПЕРФТОРОКСААЛКИЛЕНИМИДОИЛАМИДИНОВ

Давтян М. М., Машинская С. Г., Круковский С. П.,
Меньшов В. М., Пономаренко В. А.

Одним из характерных свойств гетероцепных полимеров является их способность к обменным реакциям. Гетероцепные полимеры могут подвергаться обменным реакциям при синтезе, переработке, хранении и эксплуатации. Для многих гетероцепных полимеров эти реакции подробно изучены [1–5].

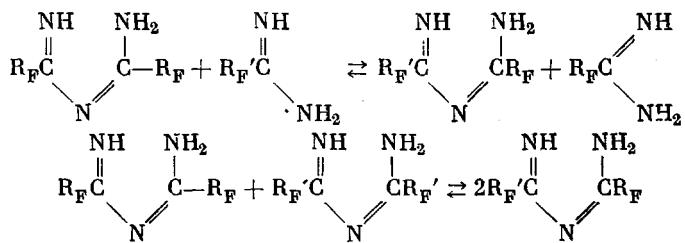
Однако до последнего времени в литературе не было сведений об обменных реакциях гетероцепных фторсодержащих полимеров, в частности полиперфторимидоиламидинов, при умеренных (<100°) температурах*. Полиимидоиламидины образуются в результате полиприсоединения амиака или диамидинов перфторкарбоновых кислот к динитрилам [6]



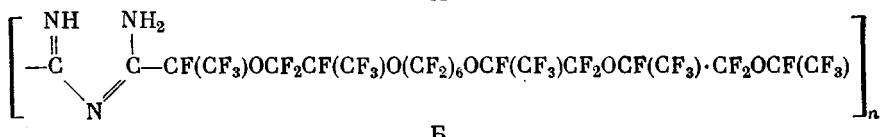
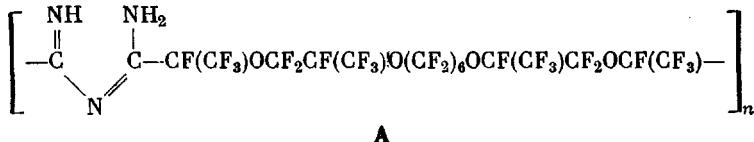
где R_F – перфторалкилен, перфтороксаалкилен.

Ранее нами было показано, что между имидоиламидинами и амидинами [7], а также между двумя различными имидоиламидинами [8] имеют место обменные реакции

* Выше 100° полиимидоиламидины могут конденсироваться с выделением NH_3 и образованием спиртов полимеров с триазиновыми циклами.



В данной работе исследовано влияние обменных реакций на молекулярно-массовые характеристики полиперфтороксаалкиленимидоиламидинов А и Б. Эти реакции проводили в растворе перфторбензола при 60°, в том числе и в присутствии деструктирующего агента — амидина перфторомасляной кислоты



Было изучено влияние количества амидина перфтормасляной кислоты на изменение характеристической вязкости двух образцов полиперфтороксаалкиленимидоламидинов структуры А с $[\eta]_{\text{нс}} = 0,56$ и $0,23 \text{ дL/g}$.

Изменение молекулярно-массовых характеристик полимидоиламидинов при обменных реакциях

Причесание. В опытах 1 и 2 были взяты полиимиодиамиды структуры А, а в опытах 3, 4 — структуры Б. В опытах 1, 3 аминид не использовали, в опытах 2, 4 было взято 0,5 М амида на элементарное звено полимера. M_w — среднемассовая молекулярная масса; \bar{M}_{sp}/M_w — степень полидисперсности; S — коэффициент седиментации.

Мольные соотношения амидин : элементарное звено полимера составляли 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1, 0; 1,2. На рисунке приведены результаты измерения вязкости этих образцов после термостатирования в течение 6 час. при 60°, из которых следует, что основное падение вязкости происходит при действии минимального количества деструктирующего агента.

В таблице приведены результаты влияния продолжительности реакции обмена при 60° на характеристическую вязкость, молекулярные массы и полидисперсность полииимиодиламидинов.

Даже в отсутствие амидина перфторасмоляной кислоты обменные реакции в полииимиодиламидине идут с заметной скоростью, молекулярная масса и величина $[\eta]$ его монотонно уменьшаются, а полидисперсность растет. Возрастание полидисперсности можно объяснить внутримолекулярным обменом между концевыми аминовыми и имидоиламидиновыми группами внутри цепи, а также между имидоиламидиновыми группами одной макромолекулы. Это, вероятно, приводит к образованию макроциклов, и, как следствие этого, расширению молекулярно-массового распределения.

Образованию макроциклов способствует то, что реакции обмена проводились нами в разбавленных растворах (6,4%). Дорфман, например, отметил появление макроциклов, когда для получения полииимиодиламидинов использовали разбавленные растворы [9].

Фрагментация изученных полииимиодиламидинов с образованием макроциклов происходит, вероятно, независимо от длины их цепи, если она больше, чем размеры образующихся макроциклов.

Изменение полидисперсности полииимиодиламидинов в присутствии деструктирующего агента является не совсем обычным: \bar{M}_w/\bar{M}_n проходит через минимум.

Известно [4, 5], что полидисперсность многих гетероцепочных полимеров, распадающихся по закону случая, как правило, уменьшается. В случае полииимиодиламидинов при введении в систему низкомолекулярного деструктирующего агента — амидина перфторасмоляной кислоты — на первом этапе полидисперсность тоже снижается (опыт 2 и 4) при быстром уменьшении молекулярной массы и $[\eta]$ полимера. Это объясняется разрывом имидоиламидиновых связей под действием амидина. Последующий рост полидисперсности в данном случае связан, очевидно, прежде всего с процессами внутрицепного обмена, как это наблюдалось выше у самих полииимиодиламидинов.

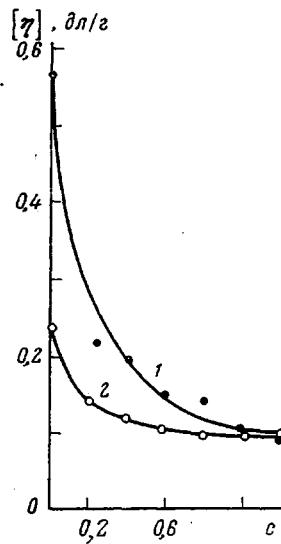
Несоответствие между величинами $[\eta]$ и \bar{M}_w при одинаковой полидисперсности в опытах 1 и 2 (например, $[\eta]=0,23$ и $0,26 \text{ дL/g}$, $\bar{M}_w=145\,000$ и $124\,000$ соответственно) можно объяснить введением в систему (опыт 2) большого количества низкомолекулярного амидина. Поэтому четкого соответствия $[\eta]$ и \bar{M}_w в этих двух различных по составу системах и не наблюдается, так как на первой стадии в опыте 2 может иметь место не унимодальное молекулярно-массовое распределение.

Механизм обменных реакций в полиперфторимидиламидинах вероятно такой же, как и у низкомолекулярных амидинов и имидоиламидинов [7, 8].

Характеристическую вязкость полииимиодиламидинов измеряли в C_6F_6 при 20°. Среднемассовые молекулярные массы определяли на ультрацентрифуге по методу неустановившегося равновесия.

Степень полидисперсности определяли на том же приборе методом фиксированной ординаты [10].

Полииимиодиламидины А и Б синтезировали из динитрилов перфтор-(1,4,13,16-тетраметил-2,5,12,15-тетраокса)гексадекандикарбоновой кислоты и перфтор-(1,4,13,16,19-



Влияние количества низкомолекулярного деструктирующего агента C (моль амидина на элементарное звено полимера) на характеристическую вязкость полииимиодиламидина; $[\eta]_{\text{вск}} = 0,56$ (1) и $0,23 \text{ дL/g}$ (2)

гептаметил-2,5,12,15,18-пентаокса) nonадекандикарбоновой кислоты соответственно по видоизмененной методике Дорфмана и Эмерсона [6].

Деструкцию полииимидалимида в присутствии $C_3F_7C(NH_2)=NH$ осуществляли в запаянных ампулах. Полииимидалимидин и амидин в количестве 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2 M на элементарное звено полимера загружали в ампулы и добавляли туда C_6F_6 , доводя концентрацию раствора до 6,4%. Ампулы дегазировали на высоковакуумной установке при 10^{-3} tor, запаивали и нагревали при 60° в течение 5 час.

Методики проведения опытов, обработки полимера и контроль за ходом реакции были одинаковы во всех случаях.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Поступила в редакцию
27 II 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Энциклопедия полимеров, т. 2, «Советская энциклопедия», 1975, стр. 401.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Равновесная поликонденсация, «Наука», 1968, стр. 54.
3. Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Межцепной обмен в полимерах, «Химия», 1975.
4. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Г. И. Челнокова, Докл. АН СССР, 57, 357, 1947.
5. В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A11, 16, 1969.
6. E. Dorfman, W. E. Emerson, Пат. США 3669941, 1972; РЖХим., 1973, 5C417П.
7. М. М. Дастан, А. В. Игнатенко, С. П. Круковский, В. А. Пономаренко, Изв. АН СССР, серия химич., 1977, 2775.
8. М. М. Дастан, А. В. Игнатенко, С. П. Круковский, В. А. Пономаренко, Изв. АН СССР, серия химич., 1977, 2784.
9. E. Dorfman, W. Emerson, L. R. Carr, C. T. Bean, Rubber Chem and Technol., 39, 1175, 1966.
10. В. М. Беляев, В. П. Будгов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A15, 1913, 1973.