

удлинения. Явление изменения поляризации полос с увеличением удлинения (инверсия дихроизма полос) наблюдалось ранее при исследовании ряда кристаллических полимеров [9–11] и было объяснено переходом от ориентации плоскости кристаллитов как целого при малых степенях удлинения к ориентации молекулярных цепей — при больших.

Различие в ориентационном поведении полос ν_{NH} и ν_{CH_2} (инверсия дихроизма полосы ν_{NH} с $\nu=3340 \text{ см}^{-1}$ и отсутствие инверсии дихроизма для полосы ν_{CH_2}) представляется нам интересным, поскольку направление моментов переходов полос ν_{NH} и ν_{CH_2} одинаково. Не исключено, что этот факт может свидетельствовать об ассоциировании сегментов различной природы в отдельные микрообласти, хотя для окончательных выводов требуются дополнительные исследования.

Институт химии
высокомолекулярных соединений
АН УССР

Поступила в редакцию:
28 II 1979

ЛИТЕРАТУРА

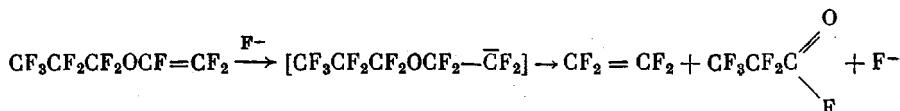
1. Ю. К. Годовский, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A10, 741, 1968.
2. Ю. К. Годовский, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., B10, 323, 1968.
3. G. M. Estes, R. W. Seymour, S. L. Cooper, Macromolecules, 4, 452, 1970.
4. R. W. Seymour, A. E. Allegrezza, S. L. Cooper, Macromolecules, 6, 896, 1973.
5. A. E. Allegrezza, Jr. R. W. Seymour, H. N. Ng, S. L. Cooper, Polymer, 15, 433, 1973.
6. В. Н. Батулеев, С. В. Лаптий, В. А. Кузмина, Ю. Ю. Керча, Высокомолек. соед., A20, 663, 1978.
7. И. А. Попов, Кандидатская диссертация, Львов, Политехнический ин-т, 1972.
8. С. В. Лаптий, В. Н. Батулеев, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1975, вып. 17, стр. 60.
9. R. G. Quynn, R. Stelle, Nature, 173, 1240, 1954.
10. M. Tasumi, T. Shimanoushi, Spectrochim. acta, 7, 731, 1961.
11. Новейшие методы исследования полимеров, под ред. Б. Ки, «Мир», 1966, стр. 82.

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПЕРФТОРОКСААЛКИЛЕНДИВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

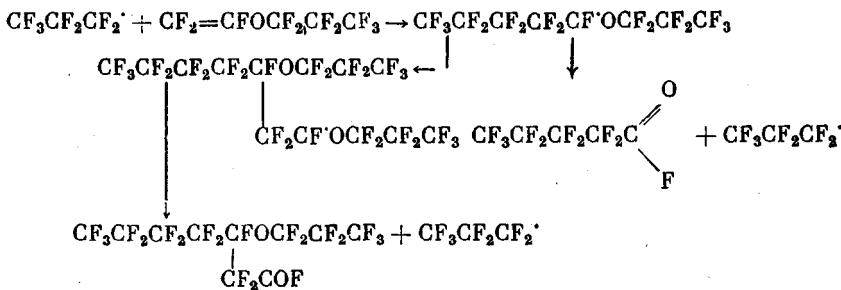
**Пономаренко В. А., Глазков А. А., Игнатенко А. В.,
Шелгаев В. Н., Круковский С. П., Андрюсон Е. Р.,
Рахимов А. И.**

Гомополимеризация моноперфторалкилвиниловых эфиров в литературе не описана. Отсутствие данных по получению высокомолекулярных гомополимеров перфторалкилвиниловых эфиров связано, по-видимому, с тем, что при их полимеризации как по ионному, так и по радикальному механизму образуется два типа карбанионов [1, 2] и радикалов [1] соответственно. И в ионном, и в радикальном процессах один из этих типов промежуточных частиц нестабилен и распадается по приведенным ниже схемам.

Ионный процесс

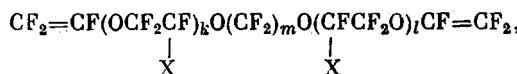


Радикальный процесс

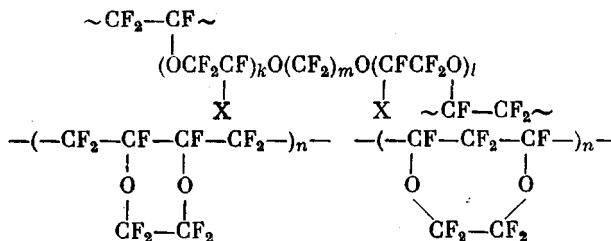


В результате получить высокомолекулярные гомополимеры перфторалкилвиниловых эфиров пока не удалось, хотя известно, что радикальная сополимеризация их с перфторолефинами приводит к получению линейных высокомолекулярных продуктов.

Радикальная полимеризация перфтордивиниловых эфиров строения



где $X=F$, CF_3 и $m \geq 2$, приводит к получению либо спиральных [3], либо циклических полимеров [4].



Поскольку данные по полимеризации перфтордивиниловых эфиров содержатся только в патентной литературе, а приведенное выше строение сшитых полимеров на их основе авторами не доказано, было целесообразно изучить как сам процесс полимеризации этих мономеров, так и свойства образующихся перфторполиэфиров.

Нами исследована полимеризация двух перфтордивиниловых эфиров I и II следующего строения:

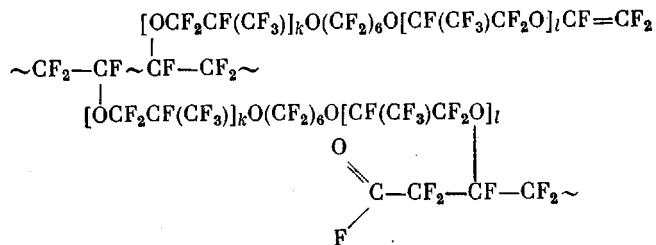


где $k+l=2$ (I) и $k+l=4$ (II), в присутствии 0,5–4 мол.% перекисного инициатора. Были получены спиртовые, прозрачные стеклообразные полимеры, содержание гель-фракций в которых достигало 50–60%.

По данным ИК-спектроскопии, эти полимеры после экстракции их C_6F_6 содержали в своем составе как непредельные группировки $CF_2=CFO$ (1840 см^{-1}), так и фторангидридные группы — COF (1890 см^{-1}). Аналогичные группы были обнаружены и в растворимой части, которая состояла из низкомолекулярных фракций перфторполиэфиров и исходного мономера.

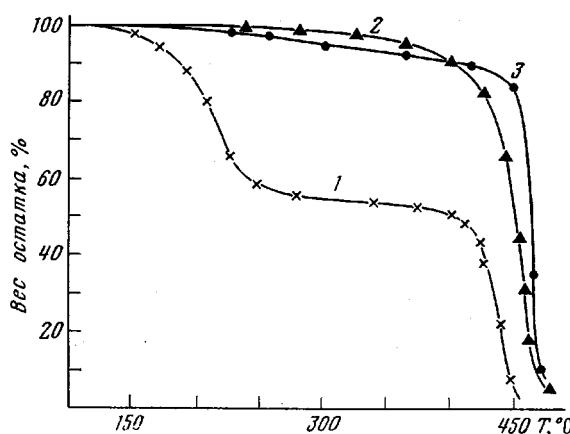
Таким образом, строение спицых полимеров перфтороксаалкиленди-виниловых эфиров оказалось сложнее, чем предлагалось ранее другими авторами [3] из-за наличия в них различных функциональных групп.

Строение полученных полимеров может быть представлено в общем виде следующей формулой:



Эти полимеры на воздухе превращались постепенно в белые непрозрачные продукты, что, по-видимому, связано с гидролизом входящих в их состав фторангидридных групп.

При термогравиметрическом анализе полимера, взятого после завершения полимеризации (рисунок, кривая 1), в интервале от 100 до 250°



Кривые ТГА спицового полимера перфтороксаалкилендивинилового эфира II:

1 — до обработки; 2 — после предварительной термообработки при 250–300° (10^{-2} torr); 3 — после экстракции C_6F_6

наблюдалась 45%-ная потеря веса, обусловленная потерей низкомолекулярной растворимой части образца (эти данные хорошо согласуются с результатами экстракции полимера C_6F_6). Затем полимер стабилизируется и в интервале от 250 до 380° потери веса незначительны. После 400° он интенсивно разлагается.

Образцы полимеров, предварительно отработанные при 250–300° в вакууме, или экстрагированные C_6F_6 , по данным ТГА (рисунок, кривые 2 и 3), до 350° теряют не более 10% веса и интенсивно разлагаются при температуре выше 400°.

Потеря веса предварительно обработанных образцов в интервале от 200 до 350° обусловлена, по-видимому, пиролизом групп $-C(F)(O)-$ и $COOH-$, сопровождающимся выделением CF_2O и CO_2 .

При интенсивной термодеструкции спицового полимера при температуре выше 400° выделяются CO , C_2F_4 , COF_2 и C_3F_6 . Состав газообразных продуктов деструкции приведен в таблице.

Таким образом, радикальной полимеризацией перфтороксаалкилендивиниловых эфиров удается получить с выходом 50–60% спицевые перфторполиэфиры с функциональными группами, которые можно разрушить термической обработкой и повысить термостабильность полимера.

Эфир I имел т. кип. $103^\circ/9$ tor; II т. кип. $61/0,1$ tor. ИК-спектры I и II — $\text{OCF}=\text{CF}_2$ 1840 cm^{-1} .

В качестве инициатора полимеризации использовали диацильную перекись перфторэнантовой кислоты (ПФЭК), которую получали по методике [5]; содержание активного кислорода определяли иодометрическим методом; т. пл. $36-37^\circ$, содержание перекиси по активному кислороду 97–98%. В качестве растворителя при синтезе ПФЭК использовали фреон 113.

Состав газообразных продуктов деструкции спитого перфторполизфира *

T, °C	Состав, %			
	CO	C_2F_4	COF_2	C_3F_8
402	6	6	12	76
412	6	9	13	72
432	13	25	14	48

* Образец предварительно термостатировали при 300° в вакууме.

Полимеризацию мономеров I и II осуществляли в блоке при температуре 20° и концентрациях инициатора от 0,5 до 4,0 мол. %.

Экстракцию спитого полимера проводили в аппарате Сокслета C_6F_6 до постоянного веса остатка.

Термогравиметрические исследования проводили в токе гелия на электронных весах В-70 фирмы «Сетарам» (Франция), сблокированных с хроматографом. Деление газообразных продуктов деструкции осуществляли на поропаке Q; навески полимера от 10 до 40 мг, скорость нагревания образцов 6 град/мин.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре «UR-10».

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

Поступила в редакцию
11 IV 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. *P. Резник*, V Международный симпозиум по химии фтора. Тезисы докладов, «Наука», 1969, стр. 6.
2. *A. A. Глазков, A. B. Игнатенко, C. П. Круковский, B. A. Пономаренко*, Изв. АН СССР, серия химич., 1976, 918.
3. *C. G. Fritz*, Пат. США 3310606, 1967; Англ. пат. 1106343, 1968; Chem. Abstrs, 68, 96496, 1968.
4. *R. A. Darby*, Пат. США 3418302, 1968; Англ. пат. 1106344, 1968; Chem. Abstrs, 68, 96506, 1968.
5. *O. H. Bullit*. Пат. США 2559630, 1951; Chem. Abstrs, 46, 3064, 1952.