

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛИДЕНФТОРИДА С РЕАГЕНТАМИ ОСНОВНОГО ХАРАКТЕРА

Благодатова О. В., Запевалова Т. Б., Козлова О. В.

Известно, что при взаимодействии сополимеров винилиденфторида (ВФ) с основаниями протекает реакция дегидрогалогенирования с образованием двойных связей в различных положениях полимерной цепи [1, 2]. Эта реакция представляет большой научный и практический интерес, так как приводит к получению полимеров, которые содержат реакционные центры, способные к дальнейшим химическим превращениям [3].

Однако реакция взаимодействия сополимеров ВФ с основаниями до сих пор практически не изучалась. Цель настоящей работы — выяснение особенностей указанной реакции.

Исследовали сополимеры ВФ с гексафторпропиленом (ГФП) или трифторхлортиленом (ТФХЭ), содержащие ~75% ВФ. Реакцию дегидрогалогенирования проводили по известной методике [4]. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20 в области пропускания призмы NaCl в слое вещества.

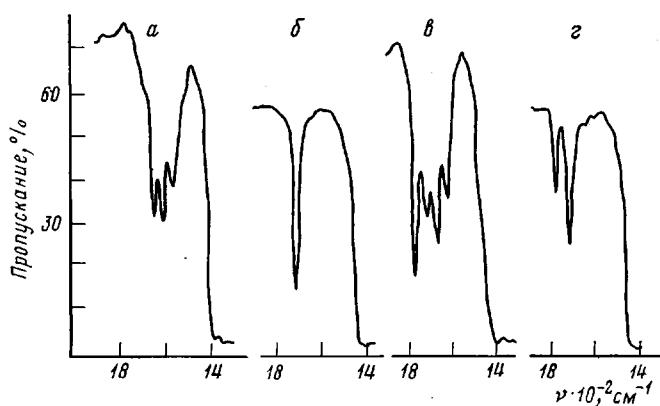


Рис. 1. ИК-спектры дегидрогалогенированных сополимеров ВФ и ГФП (а), ВФ и ТФХЭ (б) и дегидрогалогенированных сополимеров ВФ с ГФП (в), ВФ с ТФХЭ (г), обработанных фторангидридом перфторметоксипропионовой кислоты

Анализ ИК-спектров дегидрогалогенированных образцов сополимера ВФ и ГФП показал, что в результате взаимодействия исходного сополимера с основаниями образуются два типа двойных связей, которые дают полосы в области $1620-1720\text{ см}^{-1}$ (рис. 1). При этом полосу 1720 см^{-1} следует отнести к двойной связи типа $-\text{CF}=\text{CH}-$, а полосу 1680 см^{-1} — к двойной связи типа $-\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CH}-$. Последнее хорошо согласуется с экспериментом.

Известно, что двойные связи, содержащие фтор, склонны к реакциям нуклеофильного характера, в то время как для нефтотирированных двойных связей характерны электрофильтные реакции. Действительно, при взаимодействии дегидрогалогенированного сополимера ВФ и ГФП с фторангидридом перфторметоксипропионовой кислоты по описанной методике [5] в реакции принимает участие двойная связь, которой в ИК-спектре ненасыщенного сополимера соответствует полоса 1720 см^{-1} . Из рис. 1 видно, что появление новой полосы 1780 см^{-1} , соответствующей группе $\text{C}=\text{O}$, входящей в состав образующегося конечного продукта, сопровождается заметным снижением интенсивности полосы 1720 см^{-1} . Аналогичную

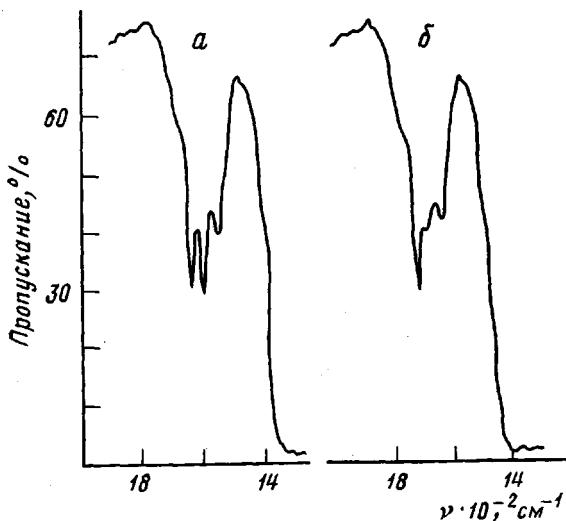


Рис. 2. ИК-спектры дегидрогалогенированного сополимера ВФ с ГФП (а) и дегидрогалогенированного сополимера ВФ с ГФП, обработанного бромом (б)

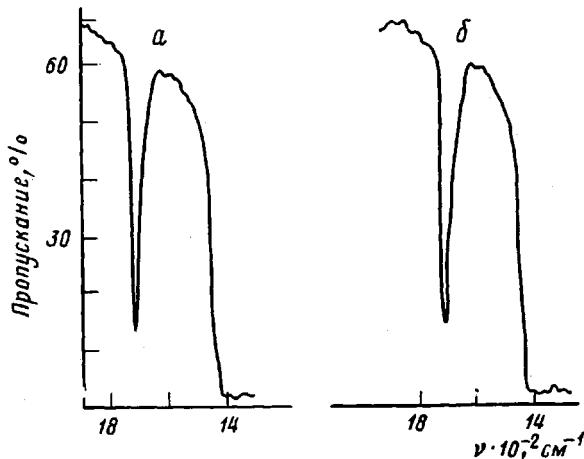
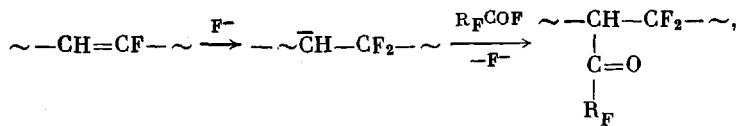


Рис. 3. ИК-спектры дегидрогалогенированного сополимера ВФ с ТФХЭ (а) и дегидрогалогенированного сополимера ВФ с ТФХЭ, обработанного бромом (б)

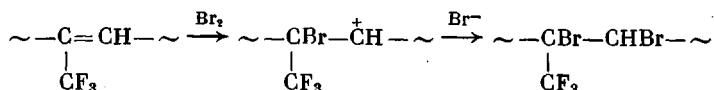
картину наблюдали в случае взаимодействия сополимера ВФ с ТФХЭ с тем же фторангидридом.

В обоих случаях реакция протекает по схеме



где $\text{R}_F = \text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2$.

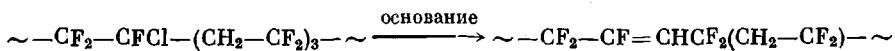
Бромирование ненасыщенного сополимера ВФ и ГФП приводит к практическому исчезновению полосы 1680 см^{-1} (рис. 2). При этом интенсивность полосы 1720 см^{-1} сохраняется. Следовательно, реакция протекает таким образом:



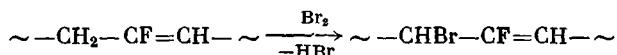
Электрофильный характер реакции подтверждается тем, что она легко про текает в темноте.

Полосы области 1620 см^{-1} – 1640 см^{-1} (рис. 1) обычно относят к обра зующимся в цепи сополимера при дегидрогалогенировании цепочкам со пряженных двойных связей [6].

В ИК-спектрах дегидрогалогенированного сополимера ВФ и ТФХЭ наблюдалась одна основная полоса 1720 см^{-1} , соответствующая связи $-\text{CF}=\text{CH}-$ (рис. 3), которая образуется в сополимере за счет отщепле ния HCl или HF , например:



При обработке ненасыщенного сополимера ВФ и ТФХЭ бромом в ИК спектре бромированного продукта интенсивность полосы 1720 см^{-1} сохра няется. Поглощение брома, видимо, идет за счет реакции замещения атома водорода в группах CH_2 , находящихся в аллильном положении по отно шению к образующимся двойным связям



Подобное замещение, видимо, протекает и при обработке избытком бро ма сополимера ВФ и ГФП. Количество поглощенного брома в этом случае превышает расчетное количество двойных связей типа $-\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CH}-$.

Нами было исследовано влияние количества введенной в реакцию гид рокиси калия на характеристическую вязкость сополимера ВФ и ГФП.

[КОН], г/100 г сополимера	0	28	50	67	90	112
[\(\eta\)], дл/г	1,12	1,02	0,90	0,56	0,40	0,34

Приведенные данные свидетельствуют о том, что с увеличением коли чества вводимого в реакцию основания наблюдается падение характери стической вязкости сополимера ВФ и ГФП, что скорее всего связано с его частичной деструкцией.

Для определения величины характеристической вязкости был исполь зован вискозиметр типа Уббелоде с «висящим» уровнем. Характеристич ескую вязкость определяли при 25° в ацетоне. Использованная методика не позволила определить характеристическую вязкость сополимера ВФ и ТФХЭ, так как в данных условиях он не дает истинных растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пирожная Л. Н., Максимов В. Н., Тарутина Л. И., Мадорская Л. Я. Журн. прикл. химии, т. 55, № 12, с. 2758.
2. Кирошко П. Б., Лундстрем А. М., Гринблат М. П., Сасс В. П. Каучук и резина, 1975, № 3, с. 11.
3. Gallagher G. A. Pat. 3016368 (USA).—Опубл. в РЖХим, 1963, 9Т 485П.
4. Мищенко Г. Л., Вацуро К. В. Синтетические методы органической химии. М.: Химия, 1982, с. 158.
5. Smith R. D., Fawcett F. S., Coffman D. D. J. Amer. Chem. Soc., 1962, № 84, р. 4285.
6. Галил-оглы Ф. А., Новиков А. С., Нудельман З. Н. Фторкаучуки и резины на их основе. М.: Химия, 1966, с. 97.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
27.III.1984

УДК 541.64:539.2

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОРЯДКА В ПОЛИОКТИЛИЗОЦИАНАТЕ

Волчек Б. З., Медведева Д. А., Пуркина А. В.

Известно, что полиалкилизоцианаты (бутил-, октил-, гексил-) — жест коцепные полимеры, размер сегмента Кона A которых составляет ~ 600 звеньев [1]. Высокая равновесная жесткость этих полимеров пред