

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXXI

1989

№ 9

УДК 541.64:547.321

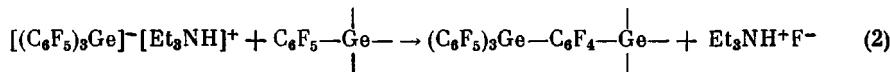
М. Н. Бочкарев, Ю. Д. Семчиков, В. Б. Силкин,
В. И. Шерстяных, Л. П. Майорова, Г. А. Разуваев

ПЕРФТОРИРОВАННЫЙ ЗВЕЗДЧАТО-РАЗВЕТВЛЕННЫЙ ПОЛИМЕР

Реакцией $(C_6F_5)_3GeH$ с триэтиламином в растворе ТГФ получен полимер нового типа — перфторированный полифениленгерман. Полимер имеет звездчато-разветвленное строение макроцепей, образованных звенями $(C_6F_5)_xGe(C_6F_4)_{3-x}$, и сферическую форму макромолекул. Поверхность сфер образует группы $(C_6F_5)_3Ge$. Полимер растворим в полярных и ароматических растворителях.

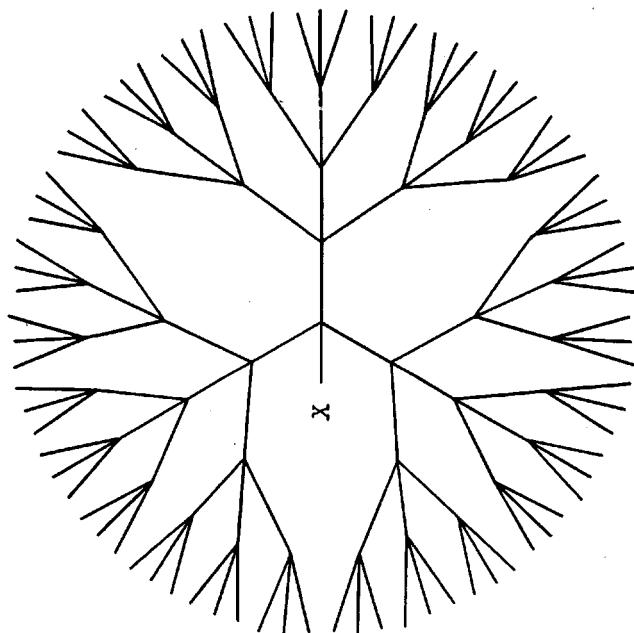
При изучении реакционной способности перфторированных производных германия мы пришли к выводу о том, что анион $(C_6F_5)_3Ge^-$ способен к самопроизвольной конденсации и что эта реакция приводит к образованию полимера необычной структуры [1]. В настоящей работе приведены экспериментальные доказательства образования неизвестного ранее полимера — перфторированного полифениленгермана (ПФГ) в результате реакции $(C_6F_5)_3GeH$ с Et_3N . В типичном опыте при 20° в инертной атмосфере 10,6 ммоля Et_3N добавляли к раствору 8,8 ммоля $(C_6F_5)_3GeH$ в 40 мл ТГФ. Выход полимера 95% за 30 с. Очищенный ПФГ имеет $T_{пл}=230^\circ$, $T_{разл}=450^\circ$, $d=2,29 \text{ г}/\text{см}^3$, $M=174\,000$ (светорассеяние), брутто-формулу $[(C_6F_5)_2GeC_6F_4]_n$; растворим в полярных и ароматических растворителях.

Образование полимера является следствием двух реакций — возникновения активных анионов, зарождения и роста цепи в результате замещения этими анионами *пара*-атомов фтора в C_6F_5 -кольцах соседних молекул.



О протекании реакции (2) свидетельствует появление в реакционной смеси аниона F^- , а также образование с высоким выходом $n-C_6F_4H_2$ при щелочном гидролизе полимера. В реакции (2) может участвовать каждый из C_6F_5 -заместителей растущей цепи. Отсюда следует, что макромолекулы ПФГ являются звездчато-разветвленными, сферической формы и «живыми». ПФГ с $M=1,5 \cdot 10^5$ имеет $[\eta]=5,9 \cdot 10^{-3} \text{ дL/g}$ (толуол) при этом $\eta_{отн}/c$ практически не зависит от c , а вязкость раствора описывается уравнением Энштейна для суспензий $\eta_{отн}=1+K\Phi$ с $K=2,75$. Это означает, что раствор ПФГ можно рассматривать как «молекулярную» суспензию с частицами в виде макромолекул сфер высокой плотности.

После очистки переосаждением полимер остается способным к наращиванию ММ. В результате двукратной обработки ПФГ исходными веществами ММ возросла от $1,2 \cdot 10^5$ до $6,3 \cdot 10^6$. Образец ПФГ с $M=4 \cdot 10^5$ имеет макромолекулы со средним диаметром $135-140 \text{ \AA}$ (электронная микроско-



ния, малоугловое рентгеновское рассеяние). Пятикратное наращивание ММ этого полимера привело к увеличению диаметра макромолекул до 1500 Å (малоугловое рентгеновское рассеяние).

Таким образом, методом ионной поликонденсации получен перфторированный полимер нового класса —звездчато-разветвленный. Подобные полимеры, но с меньшим выходом могут быть получены на основе $(C_6F_5)_3SiH$ и $(C_6F_5)_3SnH$; во всех случаях ионизирующим агентом являются основания Льюиса — LiH , $LiAlH_4$ и др. На схеме $X=H$, F , C_6F_5 , C_6F_4 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бочкарев М. Н., Силкин В. Б., Майорова Л. П., Разуваев Г. А., Семчиков Ю. Д., Шерстяных В. И. // Металлоорганическая химия. 1988. Т. 1. № 1. С. 196.

Институт химии АН СССР
Научно-исследовательский
институт химии
при Горьковском государственном
университете

Поступила в редакцию

02.06.88