

УДК 542.7+547.412.92

## ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ\*

*К. А. Бэрсон и К. Р. Патрик*

## ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение . . . . .	977
2. Пергалогенированные полимеры . . . . .	977
3. Неполностью фторированные производные этилена и их полимеры . . . . .	980
4. Фторированные виниловые эфиры, акрилаты и родственные соединения . . . . .	982
5. Конденсационные полимеры . . . . .	984
6. Фторированные силиконы . . . . .	984
7. Особые полимерные структуры . . . . .	985
8. Полифторароматические соединения . . . . .	986

## 1. Введение

Полифторированные органические соединения обладают необычными химическими и физическими свойствами. Наибольший интерес представляет высокая термическая стабильность этих соединений и чрезвычайная устойчивость к действию большинства химических реагентов.

Необычные физические свойства некоторых полифторированных твердых материалов проявляются в очень ограниченной растворимости их в органических растворителях, низкой смачиваемости и малом коэффициенте трения. Свойства полифторированных алифатических соединений широко изучены. Полифторированным ароматическим соединениям меньше уделялось внимания, так как до недавнего времени такие соединения трудно было получить.

В настоящее время хорошо известны полимеры из полифторированных алифатических органических соединений, большое число которых выпускается промышленностью. Однако в литературе существует очень мало сведений о полимерах, содержащих полифторированные ароматические остатки. Целью этой статьи является описание в общих чертах некоторых наиболее интересных достижений в области синтеза и исследования свойств полимеров, содержащих фтор. Наиболее полно в статье изложены алифатические фторполимеры, кроме того, обсуждаются некоторые особенности общей химии полифторированных ароматических соединений, а также полимерных материалов, которые могут быть из них получены.

## 2. Пергалогенированные полимеры

Наиболее известен и наиболее важен, с промышленной точки зрения, органический фторсодержащий полимер — политетрафторэтилен (ПТФЭ), основные свойства которого явились предметом недавнего обсуждения<sup>1</sup>. Этот полимер чрезвычайно устойчив к действию как кис-

\* Перев. с англ. М. П. Цюрупа под редакцией М. А. Школиной, British Plastics, 1963, № 2, 70.

лых, так и щелочных реагентов, не растворяется в обычных растворителях, и, благодаря высокой температуре размягчения ( $327^{\circ}$ ) и высокой температурной устойчивости, он может быть использован в более широком температурном интервале, чем другие алифатические полимеры. Такое необычное сочетание свойств этого полимера, однако, недостаточно удовлетворяет требования промышленного производства.

Вследствие высокой температуры плавления и особенно из-за высокой вязкости расплавов полимер нельзя формовать, и изделия из него получают путем спекания маленьких частиц, получающихся при дисперсионной полимеризации с последующим прессованием при высоком давлении. Сравнительно недавно разработан другой метод переработки, заключающийся в экструзии густой суспензии полимера в органических жидкостях<sup>2, 3</sup>, иногда содержащих неорганические наполнители, предназначенных для улучшения высокотемпературных свойств образующихся изделий<sup>4</sup>. Таким путем удается получить разнообразные изделия, включая трубы и листы<sup>5</sup>.

Из-за устойчивости к действию растворителей (в том числе и фторированным углеводородам), которая отчасти является следствием чрезвычайно высокой кристалличности полимера (обычно более 95%) и до некоторой степени характерной для перфторированных алифатических соединений, неспособности смешиваться с растворителями, политетрафторэтилен не совмещается с какими-либо известными пластикаторами.

ПТФЭ обладает очень низким коэффициентом трения (вследствие чего полимер нашел применение в качестве смазки для металлических подшипников), а также ценными антиадгезионными свойствами<sup>6</sup>. Отсутствие адгезионных свойств затрудняет склеивание полимера с другими материалами. Это можно (не без труда) преодолеть путем обработки поверхности сильно действующими агентами, например, растворами щелочных и щелочно-земельных металлов<sup>7-10</sup>, которые ощутимо увеличивают смачиваемость поверхности<sup>11</sup>. С другой стороны, поверхность ПТФЭ модифицируют путем прививки на нее слоя другого полимера, например стирола, с применением высокой температуры<sup>12</sup> или радиации<sup>10, 13, 14</sup>.

Аналогичным образом улучшают адгезионные свойства и других пергалогенированных полимеров.

ПТФЭ, особенно в пористом виде, обладает таким сочетанием термических свойств, которое позволяет рассматривать его как защитный материал, пригодный для облицовки ракет<sup>15</sup>.

Недавно стали применять в промышленности новый материал, который сохраняет многие преимущества ПТФЭ, но легче перерабатывается,— это сополимер гексафторпропилена и тетрафторэтилена<sup>16, 17, 18</sup>. Сополимер имеет более низкую, чем ПТФЭ, температуру размягчения ( $285^{\circ}$ ), более низкую вязкость расплава, что позволяет формировать его стандартными методами. Термическая устойчивость полимера<sup>19</sup> несколько меньше, чем у ПТФЭ; это уменьшает верхний температурный предел применения до температуры несколько ниже  $200^{\circ}$ . Степень кристалличности сополимера, в зависимости от термообработки, составляет в среднем 50%. Имеются также данные<sup>20</sup> о получении аморфных и прозрачных пленок. В остальном сополимер похож на ПТФЭ.

Были получены сополимеры тетрафторэтилена и других перфтор-1-алкенов<sup>21</sup>. У этих сополимеров описаны только вязкостные свойства расплавов, которые достаточно низки, что позволяет формовать изделия из расплава обычным путем. По-видимому, введение двух алкильных групп в эти полимеры устранит высокие вязкостные свойства расплавов ПТФЭ. Необычно высокая вязкость, возможно, обуславливается неподвижностью макромолекул, которые остаются также хорошо ориентированными в расплаве<sup>22</sup>.

Другим хорошо известным и применимым в промышленности полимером является полихлортрифтотилен. Он имеет более низкую температуру размягчения ( $\sim 216^\circ$ )<sup>23</sup> и более низкую термическую устойчивость, чем вышеописанные полимеры. Несмотря на значительное разложение полихлортрифтотилена при плавлении<sup>24</sup>, его перерабатывают из расплава, при этом в качестве стабилизаторов, предотвращающих разложение, предлагают использовать соли различных металлов<sup>25</sup>. Полимер обладает высококристаллической структурой, которая может быть изменена. В отличие от перфторированных полимеров он набухает в некоторых растворителях. Он может быть пластифицирован<sup>26, 27</sup>, для этой цели предлагают теломеры хлортрифтотилена, которые обычно используют в качестве смазочных материалов. Полимер очень устойчив к действию химических реагентов и обладает несколько лучшими механическими свойствами, чем ПТФЭ.

Вышеописанные полимеры, принадлежат к наиболее стабильным линейным полимерам, полученным полимеризацией мономеров, содержащих  $=CF_2$  группы<sup>28, 29</sup>. Основным направлением термического разложения этих полимеров является деполимеризация с образованием мономера и других близких по составу соединений. Термохимические исследования этих олефинов показывают, что их полимеризация должна протекать более экзотермично, чем следовало ожидать; представляет интерес установить связь между предполагаемой термодинамической стабильностью полимеров с наблюдаемой высокой термической устойчивостью и с высокими значениями энергии активации деполимеризационных процессов. Такая связь уже обсуждалась и эта точка зрения была частично поддержана, но это явление может только отчасти объяснить наблюдаемый процесс, потому что общий механизм деполимеризационных процессов еще полностью не ясен; возможно, что представления о механизме слишком упрощены<sup>30, 31, 32</sup>. Недавно, например, была высказана мысль, что, в противоположность более ранним предположениям, в термическом распаде ПТФЭ участвуют реакции переноса цепи<sup>33</sup>. Наряду с высокой термической стабильностью, эти полимеры обладают наименьшей из известных фторированных полимеров устойчивостью к действию радиационного излучения, так как при этом процесс разложения полимера протекает быстрее, чем процесс образования сшитой структуры<sup>34</sup>.

Распад перфторполимеров, вызванный радиацией, усиливается в присутствии небольшого количества кислорода. Образование поперечных связей в перфторполимерах может быть вызвано облучением образцов, нагретых до температуры, близкой к точке плавления<sup>35, 36</sup>, в результате чего получается материал с повышенной термической устойчивостью.

Несмотря на чрезвычайно легкую полимеризацию тетрафтотиэтилена, гомополимеризацию других перфторолефинов провести очень трудно<sup>37</sup>. Гомополимер гексафтотропилена удалось недавно получить лишь при проведении реакции в очень жестких условиях: при  $210^\circ$  и давлении 3000—5000 atm<sup>38</sup>. Однако этот полимер, к сожалению, менее термостабилен, чем описанные выше. Полимер аморфный и размягчается в пределах от  $210$  до  $250^\circ$ . Вязкость его расплава близка к вязкости большинства линейных полимеров, но отличается от вязкости расплава ПТФЭ. Полимер нерастворим в большинстве обычных органических растворителей и является типичным представителем перфторированных алифатических соединений; в отличие от других описанных перфторированных полимеров, он набухает или растворяется в перфторированных алифатических соединениях, что, по всей вероятности, является следствием его аморфной структуры.

Были заполимеризованы и другие полностью галогенированные олефины. Полученные при этом полимеры не заслуживают большого внимания. Полибромтрифтотилен предлагается в качестве смолы для

защитных покрытий<sup>39</sup>. Гексафторбутадиен полимеризуется, иногда с трудом, с образованием полимеров низкого молекулярного веса<sup>40, 41</sup>. Тетрафтораллен полимеризуется с образованием смолы<sup>42, 43</sup>. Гексафторизобутилен полимеризуется под действием ионизирующего излучения с образованием полимера, которому приписывается структура, состоящая из повторяющихся звеньев —  $[(CF_3)_2C=C(CF_3)_2]$ <sup>44, 45</sup>.

### 3. Неполностью фторированные производные этилена и их полимеры

Производные этилена, содержащие фтор и водород, относятся к числу полимеров и сополимеров, имеющих большое промышленное значение. Наиболее новый из них, практически важный, поливинилфторид. Этот полимер термически менее устойчив<sup>29</sup>, чем некоторые полностью галогенированные полимеры, но значительно стабильнее, чем его аналог поливинилхлорид<sup>46</sup>. Подобно другим полимерам, содержащим фтор и водород, которые получаются из этилена, разложение поливинилфторида протекает по весьма сложной схеме с выделением, главным образом, фтористого водорода.

Сравнение термической устойчивости полимеров часто проводят по легко замеряемой потере в весе. В данном случае, этот метод может несколько ввести в заблуждение, так как было показано, что в процессе термического разложения<sup>47</sup> одновременно происходит образование поперечных связей. Сшивание может также осуществляться при разложении других полимеров, у которых увеличение ненасыщенности происходит за счет выделения фтористого водорода. То, что термическая устойчивость поливинилфторида больше, чем поливинилхлорида, возможно, является следствием различного механизма выделения галоид-водорода в этих двух случаях. Предполагается, что выделение хлористого водорода из поливинилхлорида, протекает по механизму радикальной цепной реакции<sup>46</sup>. Выделение фтористого водорода по такому механизму, по-видимому, невозможно, вероятно, в данном случае преобладающим будет молекулярный процесс выделения<sup>30</sup>. Амины<sup>48</sup> усиливают термическое разложение полигидрофторэтиленов, когда амины используются для вулканизации каучука, содержащего винилиденфторид, это имеет существенное значение.

Поливинилфторид размягчается при температуре  $\sim 198^\circ$  и может формоваться из расплава<sup>49</sup>; он растворяется или набухает во многих органических растворителях. Он устойчив к атмосферным воздействиям, к гидролизу, обладает высокой эластичностью и рекомендуется для применения в виде пленок<sup>50</sup>.

Поливинилиденфторид — другой термостабильный полимер, имеющий практическое значение. Его термическая устойчивость имеет промежуточное значение между термостойкостью поливинилфторида и политрифторметилена<sup>29</sup>. Использование его при высокой температуре ограничено скорее из-за его низкой температуры размягчения ( $171^\circ$ ), чем термической стабильности. Он набухает в растворителях, особенно в эфирах и кетонах. Полимер имеет среднюю кристалличность и температуру стеклования ( $-38^\circ$ )<sup>51</sup>. Температура стеклования имеет значение для характеристики низкотемпературных свойств эластомеров, описанных ниже.

Из винилиденфторида получены два ценных фторуглеродных эластомера, которые могут быть использованы при низких температурах, обладающие умеренной термической стабильностью и хорошей устойчивостью к действию растворителей. Свойства одного из них изучены более подробно. Эластомер представляет собой сополимер винилиденфторида и гексафторпропилена с соотношением компонентов 3 : 1 соответственно<sup>52, 53</sup>. Он устойчив к действию большинства растворителей, за исключением эфиров и кетонов; сохраняет свои эластичные свой-

ства до  $-25^{\circ}$  и может быть вулканизирован перекисями или аминами. Сшивание, осуществляющееся при помощи аминов, происходит за счет ненасыщенности, возникающей вследствие дегидрофторирования, вызываемого аминами или другими вулканизирующими добавками<sup>54</sup>. Сополимер можно сульфировать хлор- или фторсульфокислотами или дымящей серной кислотой. Получаемый при этом продукт можно совмещать с наполнителем и сшивать нагреванием до  $200^{\circ}$ <sup>55</sup>.

Другой ценный эластомер получается сополимеризацией винилиденфторида с хлортрифтотиленом. Подобно вышеупомянутому эластомеру, он устойчив к действию растворителей<sup>56, 57</sup>. Аналогичным образом из него можно получить каучук. Термическая устойчивость этих эластомеров немного меньше, чем у сополимеров с гексафторпропиленом. Первый эластомер можно использовать при  $200^{\circ}$ , в то время как второй — кратковременно при  $315^{\circ}$ .

Сополимер, полученный из винилиденфторида и тетрафторэтилена, не обладает каучукоподобными свойствами при комнатной температуре, они проявляются при высокой температуре<sup>58</sup>. Вероятно, значение температуры стеклования ПТФЭ не  $-112^{\circ}$ , как предполагалось<sup>59</sup>, а выше комнатной<sup>60</sup>. Тройной сополимер тетрафторэтилена, гексафторпропилена и винилиденфторида тоже эластомер, обладающий большей устойчивостью к нагреванию, к действию растворителей и кислот, чем сополимер винилиденфторида и гексафторпропилена<sup>51</sup>.

Были сделаны многочисленные попытки получить полимеры с ценными свойствами из других фторированных олефинов. Результаты этих исследований описаны менее подробно. В этой статье будут упомянуты только самые последние работы, в которых описаны типы соединений, привлекающих наибольшее внимание. С целью получения эластомеров с новыми или ценными свойствами были получены полимеры и сополимеры из различных фторированных 1,3-диенов. При полимеризации или сополимеризации бутадиенов  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CH}=\text{CHCl}$ ,  $\text{CF}_2=\text{CFCCl}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CF}_2=\text{CFCCl}=\text{CHCl}$  с многочисленными мономерами, содержащими фтор<sup>62</sup>, были получены резиновые клеи. Эластомеры получены при сополимеризации  $\text{CF}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$  и  $\text{CF}_2=\text{CHCF}=\text{CF}_2$  с хлористым винилом и хлористым винилиденом<sup>63</sup>, а также при сополимеризации  $\text{CF}_2=\text{CHCF}=\text{CH}_2$  с этиленом или различными хлорфторэтилами<sup>64</sup>.

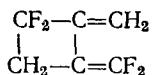
Эластомеры образуются при сополимеризации 2-фторбутадиена с 2-хлор-3,3,3-трифторпропиленом<sup>65</sup> и 1,1,2-трифторбутадиеном<sup>66</sup>. Хлорпрен образует каучукоподобный материал при сополимеризации со фторопреном или с 1,1,2-трифторбутадиеном<sup>67</sup>. Сополимеры 5,5,5-трифтор-1,3-пентадиена<sup>68</sup> обладают свойствами эластомеров. 1,1,2,3-Тетрафторбутадиен полимеризуется и сополимеризуется с 2,2,2-трифторэтилвинилэфиром с образованием эластомеров<sup>69</sup>.

Описаны сополимеры гексафторбутадиена с многочисленными мономерами<sup>40</sup>. При сополимеризации стирола с многими фторбутадиенами образуются каучуки<sup>62, 70, 73</sup>; октафторциклогекса-1,3-диен сополимеризуется с различными мономерами с образованием резиноподобных материалов и материалов, заменяющих кожу<sup>71</sup>. Различные гексафторизобутилены при сополимеризации с хлортрифтотиленом образуют смолы<sup>72</sup>, а с 1,1-хлорфторэтиленом — каучукоподобные материалы<sup>74</sup>. 1,1-Дихлордифторэтилен образует смолы при сополимеризации с винилалкиловыми эфирами<sup>75</sup>. Описания полимеров, имеющиеся в патентной литературе, не позволяют сравнивать их свойства или оценить их истинные возможности.

Недавно описано получение других фторированных диенов, в некоторых случаях приводится детальное описание процесса полимеризации<sup>76-78</sup>. Как и ожидали, сополимеры фторированных бутадиенов обладают каучукоподобным характером. Говорить о применении этих

продуктов преждевременно, так как для этого нет еще достаточно убедительных данных.

Особого внимания заслуживает 1,1-дифтор-2-метилен-3-(дифторметилен) циклобутан из-за своей необычной структуры:



Продукт самопроизвольно полимеризуется с образованием белого твердого полимера, а также сополимеризуется с другими этиленами<sup>79</sup>. Данные по физическим свойствам получаемых при этом полимеров, к сожалению, в литературе отсутствуют. Из углеводородного аналога 1,1-дифтор-2-метилен-3(дифторметилен) циклобутана получается резиноподобный материал<sup>80</sup>.

#### 4. Фторированные виниловые эфиры, акрилаты и родственные соединения

В данном разделе будут рассмотрены полимеры вышенназванных соединений, содержащие фтор в боковых алкильных цепях. Полимеры, содержащие фтор в боковых алкильных группах, до некоторой степени отличаются от полимеров, в которых фтор присоединен к углеродам главной цепи полимера. Термическая стабильность первых полимеров в основном такая же, как у углеводородных полимеров, хотя иногда бывает несколько выше. Высокая термическая устойчивость линейных полимеров, очевидно, связана с наличием большого количества  $\text{CF}_2$ -групп в главной полимерной цепи. Устойчивость рассмотренных выше полимеров к действию растворителей зависит от количества фтора, содержащегося в молекуле, и является наибольшей у пергалогенированных полимеров. Введение водорода усиливает действие растворителя, что подтверждается набуханием.

В рассматриваемых случаях устойчивость к действию растворителей обычно высока, хотя полимеры далеко не полностью фторированы. Вероятно, наличие в этих соединениях трифторометильных групп значительно снижает их растворимость в органических растворителях. По-видимому, это объясняется как специфическим отношением трифторометильных групп к полярным растворителям, так и расположением их в молекуле полимера, которое ограничивает возможность взаимодействия между растворителем и полимерной молекулой. Эти структурные особенности проявляются также и в смачиваемости поверхности полимеров, содержащих трифторометильные группы<sup>81</sup>. Недавно был опубликован наиболее полный обзор винильных соединений, содержащих фторалкильные группы<sup>82</sup>.

Наиболее известными представителями этого класса полимеров, имеющих промышленное значение, являются поли(3-фторометокси-1,1-дигидроперфторпропилакрилат) и поли(1,1-дигидроперфторбутилакрилат). Эти полимеры можно вулканизировать; при этом образуются резины, устойчивые к растворителям и к воздействию не очень высокой температуры. Они являются представителями класса полимеров, характеризующегося высоким содержанием фтора в алкильных и аллокси-алкильных группах<sup>83, 84</sup>.

Изменение температуры стеклования этих соединений, в зависимости от длины алкильных цепей, сходно с изменениями, характерными для аналогичных углеводородных структур, у которых температура стеклования падает с увеличением длины углеродной цепи до тех пор, пока цепь не становится так велика (до 8 единиц) в случае дигидроперфторакрилата), что проявляющиеся при этом другие свойства (кристаллизация) начинают оказывать отрицательное влияние на низко-

температурные свойства полимеров. Введение эфирной связи в боковую цепь значительно снижает температуру стеклования.

Таким образом, полимеры типа поли(3-трифторметокси-1,1-дигидроперфторпропилакрилата) сохраняют эластичные свойства при более низкой температуре, чем полимеры типа поли(1,1-дигидроперфторбутилакрилат). Бовей и другие описали ряд сополимеров 1,1-дигидроперфторбутилакрилатов<sup>83, 85, 86</sup>. Устойчивые к воздействию растворителей каучукоподобные полимеры и сополимеры получены из акриловых эфиров<sup>87</sup> других фторсодержащих спиртов. Описано большое количество полимеров, полученных из винильных мономеров, содержащих алкильные группы с большим содержанием фтора. Многие 1,1-дигидроперфторалкилакриламиды полимеризуются и сополимеризуются с другими мономерами с образованием устойчивых к растворителям полимеров<sup>88, 89</sup>: 2,2,2-трифторметилвиниловый эфир сополимеризуется с 2,2,2-трифторметилакрилатом<sup>90</sup> и другими эфирами акриловой и метакриловой кислот<sup>91</sup> с образованием каучукоподобных продуктов, устойчивых до 200°. Тот же самый эфир сополимеризуется с хлористым винилом, образуя стойкий к действию растворителей каучук<sup>92</sup>, с тетрафторэтиленом, давая продукт более пластичный, чем ПТФЭ<sup>92</sup>, а также с различными виниловыми эфирами<sup>93</sup>. Эфиры фторхлоркислот и аллилового спирта при сополимеризации с хлортрифторметиленом и другими олефинами образуют каучуки<sup>94</sup>.

Замечено, что многие полимерные материалы, описанные в этой группе,— каучуки, что вызвано, без сомнения, объемными боковыми цепями, которые они содержат. Об их термической стабильности в литературе имеется очень мало сведений и совсем нет данных, касающихся механизма их термического разложения. Известны некоторые полимеры перфторалкилпропенилкетонов.

Многие фторированные стиролы полимеризуются сами и сополимеризуются. Получаемые при этом полимеры описаны подробно в обзоре, сделанном Постельник, Колеманом и др.<sup>82</sup> *p*-Фторстирол полимеризуется, образуя смолы, подобные полистиролу<sup>95</sup>. *m*- и *p*-Фторстиролы могут также образовывать кристаллические полимеры при полимеризации<sup>96, 97</sup>. Сополимеры этих мономеров с бутадиеном представляют собой каучуки, аналогичные с теми, которые образуются из стирола и бутадиена<sup>82, 98, 99</sup>. Есть некоторые указания на то, что сополимер, полученный из *m*-фторстирола, обладает лучшей эластичностью, чем сополимер бутадиена со стиролом. Сополимеры *m*-трифторметилстирола и бутадиена также являются каучуками и имеют лучшие механические свойства, чем сополимеры стирола и бутадиена. Полимеры других стиролов, содержащие лишь несколько атомов фтора в ароматическом кольце, не обладают какими-либо особыми свойствами. Гомополимер пентафторметилстирола  $C_6F_5CH=CH_2$ <sup>100</sup>, по-видимому, похож на полистирол как по внешнему виду, так и по температуре размягчения, но обладает значительно большей устойчивостью к окислению и лучшей термостабильностью<sup>101</sup>. Сополимеры этого стирола подробно не описаны.

В литературе описаны сополимеры фторбутадиенов и некоторых стиролов, содержащих трифторметильную группу при винильном углеродном атоме. Некоторые из этих сополимеров представляют собой каучуки<sup>102</sup>. Трудно предположить, что из этих мономеров можно будет легко получить гомополимеры при комнатной температуре полимеризацией под действием свободных радикалов, так как присутствие трифторметильной группы будет создавать пространственные затруднения.

Гомополимер  $\beta$ -фторстирола ( $C_6H_5CH=CHF$ ) представляет собой смолу с температурой размягчения (т. разм.) 240—260°<sup>103</sup>, которая выше, чем у полистирола. Был получен гомополимер  $\beta,\beta$ -дифторстирола с т. разм. 180°. Поли-( $\alpha,\beta$ -дифторстирол) разлагается при т. разм.

~220°<sup>104</sup>. Поли-(α,β,β-трифторстирол) имеет т. разм. 185—190°<sup>104, 105</sup>. Его термическая устойчивость много ниже<sup>106</sup>, чем у других полиэlefинов, содержащих =CF<sub>2</sub>-группу. Сравнение термостабильности гомополимеров стирола, α,β,β-трифторстирола и пентафторстирола, а особенно сравнение обоих энергий активации и других факторов<sup>101</sup>, определяющих разложение этих полимеров, показывают как мало изучено разложение полимеров, даже в таком близком ряду.

Легфорд, Патрик и др.<sup>107</sup> получили октафторстирол C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CF=CF<sub>2</sub> методом, описанным в разделе перфторароматических соединений, однако данных о его полимеризации нет.

## 5. Конденсационные полимеры

Для выяснения влияния кислорода в полимерной цепи на изменение эластичных характеристик каучуков были исследованы некоторые фторированные полиэфиры. Было получено большое количество различных перфторалкил-1,2-эпоксидов, однако оказалось, что их трудно заполимеризовать, и получающиеся при этом продукты не обладают большим молекулярным весом<sup>82</sup>. Недавно при использовании катализаторов анионного типа полимеризацией тиокарбонилфторида CSF<sub>2</sub> был получен новый полимер типа полиэфира. Полимер представляет собой упругий трудно вулканизируемый каучук<sup>108</sup>. Полиэфиры фторкарбоновых кислот не привлекли большого внимания<sup>82</sup>. Перфторированные спирты и их эфиры чрезвычайно неустойчивы. Хорошо известны спирты типа R<sub>1</sub>CH<sub>2</sub>OH; акриловые эфиры этих спиртов упоминались выше. Полиэфир со свойствами каучука получен из адипиновой кислоты и гексафторпропандиола<sup>109</sup>:



Он вулканизируется при нагревании с перекисями, образуя каучуки, которые можно применять от —50 до 150°. Его термическая стабильность не высока<sup>19, 28</sup>, но определенную ценность представляет способность этого полимера сохранять эластические свойства при низких температурах. Полимер умеренно устойчив к растворителям.

## 6. Фторированные силиконы

Изучались некоторые фторсодержащие силиконы; один из них, 3,3,3-трифторпропилметилсиликон, имеет промышленное значение. Рядом авторов<sup>110</sup> исследовано влияние различного положения атомов фтора в алкильных заместителях на термическую и гидролитическую устойчивость фторалкилсиликонов. Было найдено, что присоединение атома фтора к углероду (α-углеродный атом алкильной группы), соединенному с кремнием, приводит к уменьшению гидролитической и термической стойкости.

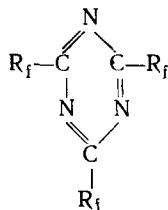
При присоединении атома фтора к более удаленному углеродному атому (γ-углеродному атому, например, в 3,3,3-трифторпропилметилсиликоне) получаются полимеры, у которых термическая и гидролитическая устойчивость схожа с хорошо известными силиконами. Наличие тетраформетильной группы в 3,3,3-трифторпропилметилсиликоне придает полимеру значительную устойчивость к действию растворителей; эластомер может быть вулканизован перекисями. Полученный каучук может быть использован от —65 до 205°<sup>57</sup>. Однако он обладает более низкими значениями растяжения, чем каучукоподобные сополимеры винилиденфторида.

Постельник приводит данные о различных гомополимерах фторалкилсиликсанов<sup>82</sup>. Трудность, с которой пришлось столкнуться при промышленном синтезе полимеров, заключалась в получении полимера с большим молекулярным весом. Эта трудность была преодолена.

Были получены некоторые фторированные, арилсилоны, однако описаны они очень мало<sup>82</sup>. Попытка получить силиконы, содержащие пентафторфенильную группу, не увенчалась успехом из-за трудности получения исходного продукта — бис-пентафторфенилдихлорсилана. Попытки синтезировать этот продукт неожиданно привели к получению тетра-кис(пентафторфенил)-силана<sup>111</sup>.

## 7. Особые полимерные структуры

Рядом авторов были получены два фторсодержащих полимера необычной структуры. Один из них был получен из перфторалкиламидинов, общей формулы  $R_f C(:NH)(NH_2)$ <sup>19, 112, 113</sup>, который можно представить как производное соответствующей перфторкарбоновой кислоты  $R_f COOH$ . Алкиламииды конденсируются при нагревании, образуя производные симм.-триазина типа



Эти соединения частично стабилизированы ароматическим характером гетероцикла, который они содержат. Использование в реакции поликонденсации диамидинов (производных дикарбоновой кислоты) приводит к образованию твердых нерастворимых сильно сшитых полимеров. Применение смесиmonoамидинов приводит к образованию менее сшитых смелообразных продуктов. Диамидины перфторглутаровой и адипиновой кислот использовались в качестве бифункциональных соединений, а амидин перфтормасляной кислоты — как монофункциональное. Полученные полимеры устойчивы в вакууме и на воздухе при 350°. Менее сшитые продукты довольно быстро теряют в весе при нагревании до невысоких температур<sup>19</sup>.

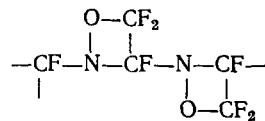
Второй тип необычных полимеров — полимеры, содержащие ( $—O—N—$ ) — связь в полимерной цепи. При сополимеризации перфторалкилнитрозосоединений с фторированными этиленами образуются продукты, которые привлекают внимание исследователей тем, что сохраняют свои эластичные свойства при низкой температуре и обладают чрезвычайной устойчивостью к растворителям.

В литературе нет сведений об аналогичных полимерных углеводородных  $\alpha$ -килнитрозосоединениях. Полимеры образуются при реакции эквимолярной смеси нитрозосоединения (обычно это трифторнитрозометан) и этилена при температуре ниже 0°. Полимеризация протекает быстро; механизм реакции полностью не выяснен.

Полимер, полученный из трифторнитрозометана и тетрафторэтилена<sup>114</sup>, состоит из повторяющихся звеньев  $—[CF_2—CF_2(CF_3)—N—O—]$ , он растворим в хлорфторуглеродных растворителях, но устойчив к действию других растворителей. Он сохраняет эластичные свойства до —30° и имеет температуру стеклования —51°<sup>115</sup>. Полимер практически не горюч, но разлагается при температуре, близкой к 210°<sup>28</sup>. Эластомер не вулканизируется перекисью бензоила. Вулканизация аминами дает удовлетворительные результаты, однако получаются каучуки с низкой упругостью<sup>114</sup>.

В работе<sup>116</sup> авторы получили сополимеры перфторнитрозометана с хлортрифторэтиленом, трифторэтиленом, 1,1-дихлордифторэтиленом; сополимер, содержащий первый из этих мономеров, по-видимому, значительно менее устойчив, чем сополимер тетрафторэтилена. В литературе

ре<sup>117, 118</sup> описана другая модификация структуры нитрозополимеров. Трифторнитрозоэтилен гомополимеризуется<sup>119</sup> с образованием эластомера, устойчивого до 400°. Он имеет следующее строение:



Был получен пентафторнитробензол<sup>120</sup>, однако в литературе нет данных о получении из него полимеров, описанного выше типа.

## 8. Полифторароматические соединения

Большинство описанных полимеров получены почти исключительно из фторалифатических соединений (за исключением пентафторстирола и октафторстирола). В последние годы внимание привлекли полимеры, содержащие в главной цепи ароматические группировки. Примером таких полимеров могут служить полифенилены и полифениленоксиды, но можно предвидеть много других структур, содержащих фениленовые радикалы в полимерной цепи. Чтобы оценить свойства и потенциальные возможности полимеров, содержащих полифторарильные группы в боковой или главной цепи, желательно рассмотреть некоторые элементарные химические и физические свойства полифторароматических соединений.

Гексафторбензол, который является простейшим полифторароматическим соединением, был впервые получен пиролизом трибромфторметана<sup>121</sup>. Несмотря на то, что этот метод представляет значительный интерес, он имеет тот недостаток, что приемлем исключительно для получения гексафторбензола (или с некоторыми изменениями для бромфторбензола)<sup>122</sup>. Получение других высокофторированных ароматических соединений в настоящее время стало возможным благодаря применению более общих методов, а именно, дегидрофторированию перфторалициклических соединений путем пропускания их над нагретыми металлами, например над железом<sup>123-125</sup>. Таким образом, гексафторбензол получен при дефторировании перфторциклогексана, перфторэтилбензол — из перфторэтилциклогексана, перфторокислены — из соответствующих изомеров перфтордиметилциклогексана. Этот общий метод позволяет получать полициклические соединения (например, перфторнафталин<sup>125</sup>), а также гетероциклические ароматические соединения, например пиридины<sup>126</sup>. Перфторстирол был получен дефторированием перфторэтилбензола<sup>107</sup>.

Большое значение для всех перфторароматических соединений имеет легкость замещения атомов фтора анионами, например, гидроксилом, метокси-ионом или катионами — амино- или метильными группами. Кумулятивный эффект, вызванный присутствием в молекуле нескольких атомов фтора в полифторароматических соединениях, обуславливает легкость взаимодействия этих соединений с реагентами вышеуказанного типа по сравнению, например, с взаимодействием этих реагентов с фторбензолом. Эти реакции легко контролируются, и образующиеся соединения стойки к гидролизу. Пользуясь реакциями этого типа, можно ввести в ядро полифторароматических соединений различные замещенные функциональные группы. Свойства этих функциональных групп коренным образом меняются под влиянием присутствующих в молекуле атомов фтора. Так, полифторароматические фенолы, например пентафторфенол, обладают несравненно более кислыми свойствами, чем их углеводородные аналоги, и наоборот, полифторароматические амины — более слабые основания, чем их углеводород-

ные аналоги. Полифторароматические кислоты, как например пентафторбензойная кислота, намного сильнее соответствующей ей углеводородной кислоты. Таким образом, можно отметить, что качественно влияние атомов фтора на свойства ароматических соединений такое же, как и в полифторалифатических соединениях.

По наиболее простым физическим свойствам полифторароматические соединения близки к соответствующим углеводородным аналогам. Это особенно удивительно при сравнении температур плавления простейших ароматических соединений. Простейшие перфторароматические соединения растворяются (или смешиваются) в большинстве обычных растворителей, но, кроме того, смешиваются также и с алифатическими перфторуглеродами. Таким образом, по своему отношению к растворителям, перфторароматические соединения занимают промежуточное положение между алифатическими перфторуглеводородами и наиболее известными растворителями. Более подробное исследование растворов показало, что для ароматических перфторуглеводородов характерны в значительной степени те же закономерности, что и для растворов перфторалифатических соединений.

Расторимость более сложных молекул во многих органических растворителях, очевидно, будет меньше, чем у соответствующих углеводородов и, по всей вероятности, полимеры, содержащие перфторароматические группы, будут более устойчивы к действию растворителей, чем их углеводородные аналоги, однако в настоящее время предугадать эти различия в количественном выражении не представляется возможным. Характерно, что введение перфторалкильной группы как в полифторароматические, так и в алифатические соединения обычно уменьшает их растворимость.

Полифторароматические соединения устойчивы до очень высокой температуры. В литературе нет подробных данных, сопоставляющих термостойкость даже коротких цепей фторуглеродных и углеводородных полифениленовых соединений, однако имеется сравнение термической стабильности небольших молекул типа дифенилов и дифениловых эфиров<sup>19, 111</sup>. Было показано, что полифторароматические соединения также устойчивы, как и углеводороды. Устойчивость к окислению ароматических фторуглеводородов должна быть, очевидно, выше, чем у углеводородов. Имеются некоторые данные о том, что, в противоположность алифатическим перфторуглеводородам, высоко фторированные ароматические соединения должны быть устойчивы к действию излучения. Гексафторбензол обладает удовлетворительной устойчивостью к действию радиации<sup>126, 127</sup>. Преимущество полимеров, содержащих полифторарильные группы, обусловлено различием в химической активности этих групп по сравнению с их углеводородными арильными аналогами. Например, при помощи диаминов, в такой полимер можно, очевидно, ввести поперечные связи такого типа, которые невозможно было бы создать в углеводородных полимерах.

При взаимодействии амино-групп с ароматическими фторзамещенными соединениями, очевидно, будут образовываться связи, возможно, более устойчивые, чем связи, которые возникают в результате воздействия аминов на сополимеры винилиденфторида. Аналогичный тип поперечных связей может, очевидно, вызывать и другие реагенты. Было бы весьма заманчиво связать поперечными связями сополимеры пентафторстиrola и бутадиена. В числе описанных в литературе полифторароматических соединений, полученных за последнее время, упоминается тетрафтортерефталевая кислота, которая легко получается из перфтор-*p*-ксилола<sup>129</sup> и которая могла бы представить интерес как дикарбоновая кислота для получения полиэфиров и полiamидов.

В настоящее время выполнено достаточно большое число работ по выявлению структуры алифатических соединений, поэтому в настоящем

обзоре мы ограничиваемся их описанием в общих чертах. С точки зрения получения полимеров со свойствами, в корне отличающимися от свойств имеющихся полимеров, некоторый интерес представляет синтез полифениленовых соединений. Эти соединения, содержащие лишь углерод и водород, были получены окислением соответствующих простых ароматических соединений или из частично галогенированного бензола. Перфторфенилены ввиду более высокой реакционной способности простых ароматических соединений, очевидно, могут быть получены в более мягких условиях.

Первым из полученных перфторполифениленовых соединений реакцией 1,4-диодетрафторбензола с порошком меди, был перфторполифенилен. Как и следовало ожидать, полученный продукт имел низкую степень полимеризации. Он содержал только от 3 до 11 фениленовых единиц<sup>130</sup>. Еще одним затруднением для получения основных структур этого типа явился синтез полимерных молекул, обладающих значительной подвижностью, позволяющей получать полимеры, поддающиеся обработке. Очевидно, это можно осуществить, изменяя связь между фениленовыми звенями таким образом, чтобы присоединение осуществлялось исключительно в *p*-положении. Полифторфениленоксид был получен при нагревании натриевых или других солей пентафторфенола<sup>131, 132</sup>. Продукты имеют низкий молекулярный вес и описаны как клейкие материалы. Аналогичный тип полимерной структуры — сульфид политетрафторфенилена был получен реакцией сульфида натрия с гексафторбензолом<sup>133</sup>. Эти полимеры обладают также низким молекулярным весом. Много работ еще надо выполнить по этому или родственному им типу полимеров.

\* \* \*

В этой статье авторы попытались дать обзор фторорганических полимеров. Ясно, что количество выполненных работ по алифатическим соединениям велико. Как и следовало ожидать, в такой работе систематическая оценка всего, что сделано, затруднена из-за недостаточно подробного описания соединений. Некоторые новые структуры, например нитрозоказуки, могут быть с успехом использованы в будущем. Полимеры, содержащие перфторарильные остатки, необходимо далее исследовать, так как уже сейчас очевидны многие интересные свойства этих соединений. Так, увеличение термической стабильности полипентафторстиrola по сравнению с полистиролом неожиданно, так же как и не объяснимо в пределах наших знаний. Необходимо использовать обширные возможности в области как фениленовых, так и перфторфениленовых полимеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. C. A. Sperati, H. W. Starkwether, Fortschr. Hochpolym. Forsch., **2**, 465 (1961).
2. E. I. du Pont de Nemours & Co; Am. пат. 2752321; C. A. **50**, 15128a (1956).
3. G. R. Snelling, J. E. Lontz, J. Appl. Polymer Sci., **3**, 257 (1960).
4. E. I. du Pont de Nemours & Co; Am. пат. 2782180; C. A., **51**, 12544c (1957).
5. E. I. du Pont de Nemours & Co, Am. пат. 3003912; C. A., **57**, 3640h (1962).
6. V. G. Fitzsimmons, W. A. Zisman, Ind. Eng. Chem., **50**, 781 (1958).
7. E. I. du Pont de Nemours & Co, Am. пат. 2871144; C. A., **53**, 8712a (1959).
8. O. Jordan, Kunststoffe, **47**, 521 (1957).
9. E. R. Nelson, T. J. Kilduff, A. A. Benderley, Ind. Eng. Chem., **50**, 329 (1958).
10. A. A. Benderley, J. Appl. Polymer Sci., **6**, 221 (1962).
11. A. J. G. Allan, J. Polymer Sci., **24**, 461 (1957).
12. R. F. Deacon, Research Correspondence, **9**, S 22 (1956).
13. A. Chapiro, A. Matsumoto, J. Polymer Sci., **57**, 743 (1962).
14. T. I. Group Services Lts., Англ. пат. 864893; C. A., **55**, 21667c (1961).
15. H. Myers, D. B. Hartman, S. C. I. Monograph, **1961**, No 13, 343.

16. R. S. Mallouk, W. B. Thompson, Materials in Design Eng., **47**, 171 (April, 1958).
17. H. A. Larsen, G. R. De Hoff, N. W. Todd, Modern Plastics, **36**, 89 (August, 1959).
18. E. I. du Pont de Nemours & Co, Ам. пат. 2946763; C. A., **54**, 26015a (1960).
19. L. A. Wall, S. Straus, J. Res. Nat. Bur. Stand., **65A**, 227 (1961).
20. E. I. du Pont de Nemours & Co, Англ. пат. 884161; C. A., **56**, 11822a (1962).
21. E. I. du Pont de Nemours & Co, Ам. пат. 2943080; C. A., **54**, 20339c (1960).
22. H. G. Kilian, E. Jenckel, Ztschr. Elektrochem., **63**, 308 (1959).
23. J. D. Hoffman, J. J. Weeks, J. Nat. Bur. Stand., **60**, 465 (1958).
24. R. R. Davis, Nat. Acad. Sci., Nat. Res. Council Publ., **1959**, No 756, 75.
25. Union Carbide & Carbon Corp., Ам. пат. 2784170; C. A., **51**, 7758f (1957).
26. Minnesota Mining Manufg. Co, Ам. пат. 2820772; C. A., **52**, 6845g (1958).
27. Columbia-Southern Chem. Co, Ам. пат. 2940947; C. A., **54**, 17958i (1960).
28. W. W. Wright, S. C. I. Monograph, **1961**, No 13, 248.
29. S. L. Madorsky, E. V. Hart, S. Straus, V. Sedlak, J. Res. Nat. Bur. Stand., **51**, 327 (1953).
30. C. R. Patrick, Advances in Fluorine Chemistry, **2**, 1 (1961).
31. L. A. Wall, S. P. E. Journal, **16**, № 8, 1 (1960).
32. L. A. Wall, Там же, **16**, № 9, 1 (1960).
33. J. J. Goldfarb, R. J. McHenry, E. C. Penski, J. Polymer Sci., **58**, 1283 (1962).
34. R. E. Florin, L. A. Wall, J. Res. Nat. Bur. Stand., **65A**, 375 (1961).
35. E. I. du Pont de Nemours & Co, Англ. пат. 898410; C. A., **57**, 7464e (1962).
36. G. H. Bowers, E. R. Lovejoy, Ind. Eng. Chem., Prod. & Res. Development, **1**, № 2, 89 (1962).
37. R. M. Adams, F. A. Bovey, J. Polymer Sci., **9**, 481 (1952).
38. E. I. du Pont de Nemours & Co, Ам. пат. 2958685; C. A., **55**, 6041c (1961).
39. W. M. Kellogg & Co., Ам. пат. 2793202; C. A., **51**, 13462e (1957).
40. Minnesota Mining & Manufg. Co., Ам. пат. 2834766; C. A., **52**, 15965b (1958).
41. W. T. Miller, Ам. пат. 2729613; C. A., **50**, 11365e (1956).
42. T. L. Jacobs, R. S. Bauer, J. Am. Chem. Soc., **78**, 4815 (1956).
43. T. L. Jacobs, R. S. Bauer, Там же, **81**, 606 (1959).
44. E. I. du Pont de Nemours & Co, Ам. пат. 3037010; C. A., **57**, 7465e (1962).
45. H. C. Brown, H. L. Gewanter, J. Org. Chem., **25**, 2071 (1961).
46. R. R. Stromberg, S. Straus, J. Polymer Sci., **35**, 355 (1959).
47. E. B. Bagley, T. Wentink, Там же, **56**, 273.
48. M. I. Bro, J. Appl. Polymer Sci., **1**, 310 (1959).
49. G. H. Kalb, D. D. Coffman, T. A. Ford, F. L. Johnston, J. Appl. Polymer Sci., **4**, 55 (1960).
50. V. L. Simvill, B. A. Curry, Там же, стр. 62.
51. L. Mandelkern, G. M. Martin, F. A. Quinn, J. Res. Nat. Bur. Stand., **58**, 137 (1957).
52. D. A. Stivers, F. J. Honn, L. E. Robb, Ind. Eng. Chem., **51**, 1465 (1959).
53. S. Dixon, D. R. Rexford, J. S. Rugg, Там же, **49**, 1687 (1957).
54. J. F. Smith, G. T. Perkins, J. Appl. Polymer Sci., **5**, 460 (1961).
55. E. I. du Pont de Nemours & Co, Ам. пат. 3016368; C. A., **56**, 8441c (1962).
56. W. M. Kellogg & Co, Англ. пат. 742907; C. A., **50**, 13497b (1956).
57. M. W. Riley, Materials in Design Engineering, **46**, № 1, 91.
58. Minnesota Minig & Manufg. Co, Англ. пат. 827308; C. A., **54**, 13711b (1960).
59. M. Baccaredda, E. Butta, J. Polymer Sci., **31**, 189 (1958).
60. A. V. Tobolsky, Properties and Structure of Polymers, John Wiley, New York, 1960, cmp. 70.
61. E. I. du Pont de Nemours & Co, Ам. пат. 2968649; C. A., **55**, 13894g (1961).
62. Pennsalt Chemicals Corp., Ам. пат. 3020267; C. A., **56**, 13072d (1962).
63. Minnesota Mining & Manufg. Co., Ам. пат. 2996487; C. A., **56**, 6142e (1962).
64. Minnesota Mining & Manufg. Co., Ам. пат. 2986556; C. A., **55**, 22890b (1961).
65. Minnesota Mining & Manufg. Co., Ам. пат. 2951064; C. A., **55**, 1047f (1961).
66. Minnesota Mining & Manufg. Co., Ам. пат. 2951063; C. A., **55**, 1047c (1961).
67. Minnesota Mining & Manufg. Co., Ам. пат. 2938888; C. A., **54**, 202276c (1960).
68. Minnesota Mining & Manufg. Co., Ам. пат. 2892824; C. A., **54**, 14750d (1960).
69. H. Iserson, M. Hauptchein, F. E. Lawlor, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2676 (1959).
70. Minnesota Mining & Manufg. Co., Ам. пат. 2962484; C. A., **55**, 14957g (1961).
71. Natl. Smelting Co., Ltd, Ам. пат. 2958683; C. A., **55**, 6049g (1961).
72. Minnesota Mining & Manufg. Co., Ам. пат. 2915509; C. A., **54**, 4058b (1960).
73. Minnesota Mining & Manufg. Co., Ам. пат. 2949446; C. A., **55**, 1048f (1961).
74. Minnesota Mining & Manufg. Co., Ам. пат. 2893983; C. A., **53**, 20917h (1959).
75. B. F. Goodrich Co, Пат. ФРГ 1003447; C. A., **53**, 23106d (1959).
76. J. L. Anderson, R. E. Putnam, W. H. Sharkey, J. Am. Chem. Soc., **83**, 382 (1961).
77. R. E. Putnam, J. E. Castle, Там же, стр. 389.

78. R. E. Putnam, R. J. Harder, J. E. Castle, Там же, стр. 391.
79. E. I. du Pont de Nemours & Co., Ам. пат. 2964507; C. A., 181921, 55 (1961).
80. A. T. Blomquist, J. A. Verdol, J. Am. Chem. Soc., 77, 1806 (1955).
81. M. K. Bertnett, W. A. Zisman, J. Phys. Chem., 66, 1207 (1962).
82. W. Postelinek, L. E. Coleman, A. M. Lovelace, Fortschr. Hochpolym.—Forsch., 1, 75 (1958).
83. F. A. Bovey, J. E. Abere, G. B. Rathmann, C. L. Sandberg, J. Polymer Sci., 15, 520 (1955).
84. F. A. Bovey, J. E. Abere, Там же, стр. 537.
85. Bjorksten Research Laboratories inc., Ам. пат. 2877207; C. A., 52, 12751П (1959).
86. C. L. Sandberg, F. A. Bovey, J. Polymer Sci., 15, 553 (1955).
87. Minnesota Mining & Manufg. Co., Ам. пат. 2839513; C. A., 53, 3770e (1959).
88. Minnesota Mining & Manufg. Co., Ам. пат. 2995542; C. A., 56, 3643h (1962).
89. F. W. Knobloch, J. Polymer Sci., 25, 453 (1957).
90. Pennsalt Chemicals Corp., Ам. пат. 3025279; C. A., 57, 1013a (1962).
91. Air Reduction Co., Inc., Ам. пат. 2991277; C. A., 55, 27940e (1961).
92. Air Reduction Co., Inc., Ам. пат. 2991278; C. A., 55, 27988g (1961).
93. Air Reduction Co., Inc., Англ. пат. 2851449, 811037; C. A., 53, 2694g, 10849f (1959).
94. Minnesota Mining & Manufg. Co., Ам. пат. 2931790; C. A., 54, 14798f (1960).
95. G. B. Bachman, L. L. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 69, 2022 (1947).
96. D. Sianesi, P. Corradini, J. Polymer Sci., 41, 531 (1958).
97. W. C. Wootten, H. W. Coover, Там же, 37, 560 (1959).
98. A. E. Juve, Ind. Eng. Chem., 39, 1494 (1947).
99. Monsanto Chemical Co., Ам. пат. 2469845; C. A., 43, 5625g (1949).
100. W. J. Pummer, L. A. Wall, J. Res. Nat. Bur. Stand., 63A, 167 (1959).
101. L. A. Wall, J. M. Antonucci, S. Straus, M. Tryon, S. C. I Monograph, 1961, No 13, 295.
102. Minnesota Mining & Manufg. Co., Ам. пат. 2909509; C. A., 54, 4057g (1960).
103. F. Bergman, A. Kalmus, E. J. Breuer, J. Am. Chem. Soc., 80, 4540 (1958).
104. M. Prober, Там же, 75, 968 (1953).
105. D. I. Livingston, P. M. Kamath, R. S. Corley, J. Polymer Sci., 20, 485 (1956).
106. S. L. Madorsky, S. Straus, J. Res. Nat. Bur. Stand., 55, 223 (1955).
107. B. R. Letchford, C. R. Patrick, M. Stacey, J. C. Tatlow, Chem. & Ind., 1962, 1472.
108. E. I. du Pont de Nemours & Co., Ам. пат. 3032537; C. A., 57, 7441i (1962).
109. G. C. Schweiker, P. Robitschek, J. Polymer Sci., 24, 33.
110. R. N. Haszeldine, M. J. Newlands, J. B. Plumb, Proc. Chem. Soc., 1960, 147.
111. L. A. Wall, R. E. Donadio, W. J. Pummer, J. Am. Chem. Soc., 82, 4846 (1960).
112. W. L. Reilly, H. C. Brown, J. Org. Chem., 22, 698 (1957).
113. Minnesota Mining & Manufg. Co., Ам. пат. 2676985; C. A., 49, 5511b (1955).
114. D. A. Barr, R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc., 1955, 1881.
115. J. C. Montermoso, C. B. Griffis, A. Wilson, C. H. Crawford, Rubber & Plastics Age., 42, 514 (May, 1961).
116. R. E. Banks, J. M. Birchall, R. N. Haszeldine, S. C. I. Monograph, 1961, No 13, 270.
117. J. M. Birchall, A. J. Bloom, R. N. Haszeldine, C. J. Willis, Proc. Chem. Soc., 1959, 367.
118. D. A. Barr, R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc., 1960, 1151.
119. C. E. Griffin, R. N. Haszeldine, Там же, 1960, 1398.
120. G. M. Brooke, J. Burdon, M. Stacey, J. C. Tatlow, Chem. & Ind., 1961, 832.
121. Y. Desirant, Bull. Acad. Roy. Belge. Classe Sci., 41, 759 (1955).
122. L. A. Wall, J. E. Fearn, W. J. Pummer, R. E. Lowry, J. Res. Nat. Stand., 65A, 239 (1961).
123. B. Gething, C. R. Patrick, J. C. Tatlow, R. E. Banks, A. K. Barbour, A. E. Tipping, Nature, 183, 586, 588 (1959).
124. P. L. Coe, C. R. Patrick, J. C. Tatlow, Tetrahedron, 9, 240 (1959).
125. B. Gething и др., Nature, 183, 588 (1959).
126. J. Burdon, D. J. Gilman, C. R. Patrick, M. Stacey, J. C. Tatlow, Nature, 186, 231 (1960).
127. D. W. Brown, L. A. Wall, J. Polymer Sci., 44, 325 (1960).
128. R. E. Florin, L. A. Wall, D. W. Brown, J. Res. Nat. Bur. Stand., 64A, 269 (1960).
129. B. Gething, C. R. Patrick, J. C. Tatlow, J. Chem. Soc., 1961, 1574.
130. M. Hellman, A. J. Bilbo, W. J. Pummer, J. Am. Chem. Soc., 77, 3650 (1955).
131. W. J. Pummer, L. A. Wall, Science, 127, 643 (1958).
132. National Polychemicals Inc., Англ. пат. 887691; C. A., 56, 11788e (1952).
133. P. Robson, M. Stacey, R. Stephens, J. C. Tatlow, J. Chem. Soc., 1960, 4754.