

УДК 541.61

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИЭФИРЫ И ПОЛИТИОЭФИРЫ

Б. Ф. Маличенко

Обзор посвящен рассмотрению методов получения и влиянию атомов фтора на основные физико-химические характеристики фторсодержащих полиэфиров и политиоэфиров. Рассмотрены гетероцепные и карбоцепные простые и сложные полиэфиры и политиоэфиры и возможные области их практического использования в химии и технике.

Библиография — 197 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	547
II. Простые полиэфиры	548
А. Гетероцепные полиэфиры и политиоэфиры	548
Б. Карбоцепные полиэфиры и политиоэфиры	555
III. Сложные полиэфиры	560
А. Гетероцепные сложные полиэфиры	560
Б. Карбоцепные сложные полиэфиры	565

1. ВВЕДЕНИЕ

Развитие атомной энергетики, химической технологии, радиоэлектроники, высотной и космической авиации и других важных отраслей техники требует создания новых полимерных материалов, эксплуатируемых в весьма жестких условиях. При этом материал должен не только выдерживать контакт с различными агрессивными средами, но и сохранять комплекс физико-химических и прочностных характеристик в этих средах в широком интервале высоких и низких температур. Одним из перспективных направлений повышения термической и химической устойчивости полимерных материалов является замена в них атомов водорода атомами фтора. При этом максимальный эффект может быть достигнут при использовании для синтеза полимеров полностью фторированных мономеров. Однако в ряде случаев значительное улучшение физико-химических свойств полимерных материалов может быть вызвано введением в их цепи отдельных атомов фтора или небольших перфторированных групп. Наибольший практический интерес представляют полимеры, у которых атомы фтора связаны с углеродом. Системы, у которых атомы фтора связаны с атомами кремния, фосфора, азота и др., как правило, мало устойчивы к гидролизу и практического интереса для синтеза высокомолекулярных соединений не представляют.

Нефторированные простые и сложные полиэфиры и политиоэфиры могут быть легко превращены в каучуки, пленки, волокна и др. Однако их термическая и химическая устойчивости малы, что ограничивает области практического использования этих сравнительно доступных и дешевых материалов. Синтезу и изучению свойств фторсодержащих полиэфиров посвящено большое количество публикаций. При этом интерес представляют не только полностью фторированные полиэфиры, но и полимеры, в цепях которых имеются различной длины нефторированные участки из метиленовых групп.

В настоящем обзоре обсуждаются методы получения фторсодержащих полиэфиров и политиоэфиров, содержащих атомы кислорода или серы в главной или боковых полимерных цепях. Рассмотрен вклад атомов фтора в изменение физико-химических свойств этих полимеров по сравнению с их нефторированными аналогами. Не претендую на исчерпывающую полноту изложения опубликованного материала, обзор тем не менее достаточно полно отражает общее состояние проблемы фторсодержащих полиэфиров и политиоэфиров и до некоторой степени облегчает ориентацию в этом важном разделе химии полимеров.

II. ПРОСТЫЕ ПОЛИЭФИРЫ

Группировки $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ химически мало устойчивы^{1, 2} и поэтому в цепи полиэфиров их вводить нецелесообразно. Полностью фторированные эфиры типа $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2$ обладают высокой термической и химической устойчивостью. Энергия связи $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ у нефторированных эфиров ~ 90 ккал/моль, тогда как у фторированных эфиров она выше на ~ 10 ккал/моль. Если учесть, что энергия связи $\text{C}-\text{C}$ у политетрафторэтилена также равна 90 ккал/моль, то, очевидно, введение атомов кислорода в цепь, состоящую из дифторметиленовых групп, не снизит термической стойкости полимера, однако, сообщит ему ряд новых свойств. Ниже приведены методы получения фторсодержащих простых полиэфиров и политиоэфиров и описаны их физико-химические свойства.

A. Гетероцепные полиэфиры и политиоэфиры

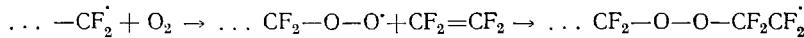
1. Взаимодействие фторсодержащих олефинов с кислородом

В начале века Свартс показал³, что при окислении фторированных олефинов кислородом образуются ацилгалогениды. Впоследствии^{4, 5}, при дальнейшем исследовании этого процесса, была отмечена тенденция системы перфторолефин — кислород к взрыву. При окислении тетрафторэтилена молекулярным кислородом при атмосферном давлении⁶ с применением в качестве инициатора ультрафиолетовых либо рентгеновских лучей или под влиянием повышенной температуры наряду с простыми продуктами окисления (COF₂, CF₂—CF₂, CF₂—CF₂ и др.) образуется

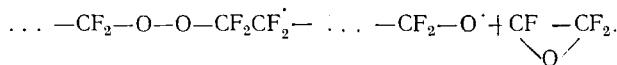
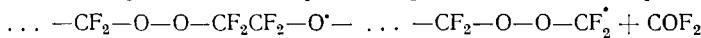
$$\begin{array}{c} \text{(COF}_2, \text{CF}_2-\text{CF}_2, \text{CF}_2-\text{CF}_2 \text{ и др.}) \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{CF}_2 \end{array}$$

полимер состава $(-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O}-\text{O}-)_x$. Последний представляет собой неустойчивый сополимер тетрафторэтилена и кислорода. Высказано предположение, что реакция окисления тетрафторэтилена протекает по цепному механизму⁷. В отсутствие инициаторов жидкий тетрафторэтилен при повышенном давлении сополимеризуется с кислородом, образуя эластичный продукт, содержащий 0,76 моля кислорода на 1 моль тетрафторэтилена⁸. В присутствии озона удается уменьшить индукционный период реакции между кислородом и тетрафторэтиленом, однако на состав сополимера наличие озона влияния не оказывает^{9, 10}. На основании изучения спектров ЯМР ¹⁹F установлено, что сополимер обладает гомогенной структурой $(-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O}-\text{O}-)_x$. По-видимому, окисление галоидированных олефинов протекает аналогично реакции сополимеризации¹¹, когда один из мономеров не способен к гомополимеризации. Изучение кинетики окисления тетрафторэтилена молекулярным кислородом¹² под влиянием γ -или рентгеновских лучей подтвердило предположение об образовании промежуточных продуктов перекисного характера. Взаимодействие тетрафторэтилена с кислородом является процессом автоокисления олефинов, который ускоряется в присутствии следов

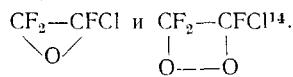
озона, что, очевидно, связано с радикальной сополимеризацией олефинов с кислородом. Рост цепи может быть изображен схемой¹⁰:



Образование газообразных продуктов — карбонилфторида и окиси тетрафторэтилена происходит в процессе распада сополимера по схемам:

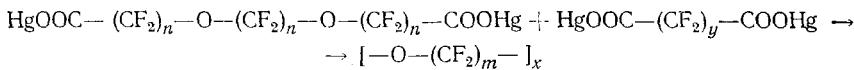


Образование в качестве одного из главных продуктов реакции перекисного полимера с молекулярным весом до 1000 было отмечено также при окислении хлортрифторэтилена¹³. В качестве побочных продуктов в этом процессе были выделены COF_2 , $COFCI$, CF_2Cl — $COCl$ и, по-видимому,

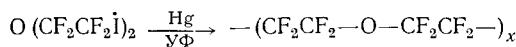


При нагревании перекисных полимеров в атмосфере азота наряду с газообразными продуктами образуется полимер $(-CF_2CF_2-O-)_x$ ⁸, обладающий высокой термической и химической устойчивостью. Политетрафтороксиэтилен образует кристаллический и достаточно хорошо ориентированный полимер со спиралеобразной конформацией макрочепей¹⁵.

Полиэфиры с большим числом последовательно связанных дифторметиленовых групп могут быть получены при совместном пиролизе ртутных солей перфтордикарбоновых кислот по схеме¹⁶:



При пиролизе указанного полимера до 400° происходит частичное сшивание его цепей. При нагревании иодидов в присутствии ртути по схеме¹⁷:



удалось получить полиэфиры с $\bar{M}_n \sim 40\,000$. Их температура стеклования лежит вблизи —65°. Они стойки к действию растворителей и обладают высокой термостабильностью. Заметное разложение таких полиэфиров наблюдается при температурах выше 500°. Эта величина не только превышает температуру разложения нефтоторированых полиэфиров, но и превосходит температуру разложения даже такого термически устойчивого полимера как политетрафторэтилен. В результате исследования термической деструкции политетрафторэтиленоксида¹⁸ было найдено, что максимальная скорость его разложения наблюдается при 628°, при этом энергия активации процесса разложения равна 98 ккал/моль, тогда как для политетрафторэтилена эти величины равны 568° и 85 ккал/моль соответственно. По-видимому, более высокая термостойкость политетрафторэтиленоксида обусловлена большей стабильностью радикалов, образующихся в процессе деструкции.

Значительный интерес представляют полиэфиры, полученные на основе перфторпропилена, которые уже нашли практическое применение. На течение реакции между кислородом и перфторпропиленом большое влияние оказывает природа применяемого инициатора. При использова-

нии γ -лучей образуются главным образом газообразные продукты¹⁹, основная масса которых состоит из COF_2 и CF_3-COF , и небольшого количества взрывчатого полимера с $M=120-330$. Большой выход полимерных продуктов удалось получить при использовании в качестве инициатора УФ-света. Содержание кислорода в сополимере зависит от температуры реакции и длины волны применяемого света²⁰. При фотохимической сополимеризации перфторпропилена и кислорода при -60° образуется сополимер $[-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-]_x$, а с повышением температуры сополимеризации количество перекисных групп в сополимере возрастает²¹. При нагревании или дополнительном облучении содержание кислорода в сополимере уменьшается. Сополимеры такого типа содержат реакционноспособные концевые $-\text{COF}$ -группы. Стабильность полиэфира можно значительно повысить путем превращения концевых фторангидридных групп в карбоксильные с последующим декарбоксилированием последних. Олигомеры состава $(-\text{C}_3\text{F}_6-\text{O}-)_x$ обладают высокой термической и химической устойчивостью. Они не изменяются при нагревании до 350° . Структура элементарного звена полимера



была установлена в результате изучения их спектров ЯМР ^{19}F и химическим методом²².

2. Полимеризация окисей и тиоокисей фторсодержащих олефинов

Более удобным методом синтеза полиэфиров оказался процесс полимеризации окисей фторированных олефинов. Этот метод позволил упростить процесс и избежать образования взрывчатых перекисных полимеров. Окиси типа $\text{CF}_3-\text{CH}-\text{CH}_2$ удалось заполимеризовать в присутствии



катализаторов типа кислот Льюиса²³ с образованием термостабильного полиэфира с $M \approx 230\,000$. Перекисные инициаторы и γ -лучи не вызывают полимеризации этого мономера²³. Олигоэфиры с $M=1000-4000$ были получены из окиси трифторпропилена в присутствии катализаторов анионного или катионного типов^{24, 25}. Природа концевых групп полиэфира зависит от применяемого катализатора полимеризации. Использование в качестве катализатора хлористого алюминия способствует образованию концевых гидроксильных групп, тогда как при применении щелочных катализаторов или трехфтористого бора в качестве концевых групп образуются двойные связи²⁴. В присутствии катализаторов катионного типа высокомолекулярные полиэфиры образуются также и из других окисей, например, из окиси 1-винил-2,2,3,3-тетрафторцикlobутана^{26, 27}.

В качестве катализаторов полимеризации перфторированных окисей применяют активированный уголь^{28, 29, 30}, фторид щелочного металла^{29, 31} или γ -лучи³². Полиэфиры из окиси перфторпропилена имеют состав $F-(\text{C}_3\text{F}_6\text{O}-)_x-\text{CF}-\text{COF}$.



Для повышения стабильности этого поли-

эфира³⁰ или сополимера окиси перфторпропилена с окисью тетрафторэтилена³³ концевые $-\text{COF}$ -группы декарбоксилируют. Для этой цели, при наличии концевых функциональных групп полиэфир подвергают обработке элементарным фтором, а при наличии двойных связей применяют УФ-свет, что приводит к удвоению молекулярного веса полиэфира. Если декарбоксилированию подвергать аммонийные соли этих кислот, то в качестве концевых групп полиэфиры будут содержать также достаточно устойчивые $-\text{CF}_2\text{H}$ -группы³⁴.

Фторсодержащие тиоокиси образуют гомополимеры или сополимеры в присутствии инициаторов радикального типа или под воздействием УФ-света³⁵. Фторсодержащие политиоэфиры обладают повышенной огнестойкостью и химической устойчивостью, а также могут быть использованы в качестве пластификаторов, например для политетрафторэтилена.

Полиэфиры из окиси перфторпропилена обладают чрезвычайно ценными свойствами²¹ и намного превосходят их нефторированные аналоги. Они нерастворимы в различных растворителях, устойчивы к действию окислителей, таких как O_2 , O_3 , Cl_2 вплоть до 250° , устойчивы к радиации, что выгодно отличает их от политетрафторэтилена, негорючи и малотоксичны. Жидкие полиэфиры сохраняют значение вязкости в широком интервале температур и применяются в качестве смазочных материалов. Эти полиэфиры выдерживают нагревание до 410° , а низкомолекулярные полиэфиры могут быть даже перегнаны при 490° без разложения. Пленки из фторированных полиэфиров обладают удовлетворительной механической прочностью и не теряют эластичности при температурах -80° ³⁶. Попытки использования этих полимеров для получения каучуков не увенчались успехом, так как до сих пор не найдены надежные методы их вулканизации. Для этой цели, вероятно, может быть использован процесс сополимеризации окисей перфторолефинов и диокисей перфтордиенов (упоминание о синтезе первых представителей фторсодержащих диокисей и их полимерах появилось в литературе^{37, 38}), или сшивки макроцепей полиэфира на стадии декарбоксилирования концевых групп.

3. Сополимеризация окисей и олефинов

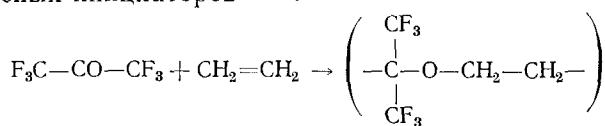
Определенный интерес представляют сополимеры фторированных окисей и нефторированных олефинов. Окиси перфторолефинов легко образуют блок-сополимеры с нефторированными виниловыми мономерами (стирол, бутадиен, изопрен, метилметакрилат и др.) в присутствии щелочных металлов или их комплексов с ароматическими соединениями³⁹. Блок-сополимеры обладают повышенной стойкостью к действию органических растворителей, повышенной ударной прочностью, огнестойкостью и низкой газопроницаемостью. Фторсодержащие полиэфиры могут быть также получены путем сополимеризации нефторированных окисей, например окиси этилена и высокофторированных олефинов (перфторпропилен, трифторметилэтилен), в присутствии перекисных инициаторов или при облучении смеси мономеров УФ-светом⁴⁰. При этом образуются растворимые в органических растворителях сополимеры, состав и свойства которых легко регулируются составом исходной смеси мономеров. В отличие от полиэтиленгликоля, который подвергается действию серной кислоты при 150° , названный выше сополимер в этих условиях устойчив.

4. Полимеризация кетонов или тиокетонов и сополимеризация их с олефинами

Карбонильные группы альдегидов и кетонов, как правило, устойчивы к действию свободных радикалов, хотя в некоторых случаях такие реакции все же удалось осуществить^{41, 42}. Однако фторированные кетоны, карбонильная группа которых находится под индуктивным влиянием электроноакцепторных перфторалкильных радикалов, способны присоединять соединения типа R—H по карбонильной группе в условиях свободно-радикальных процессов⁴³. Карбонильная группа фторированных

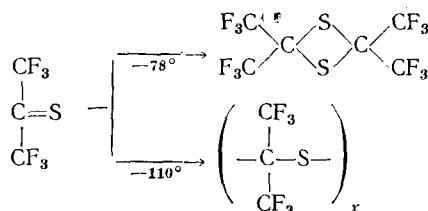
кетонов напоминает слабо поляризованную двойную связь олефинов, что облегчает их участие в реакциях, протекающих по свободно-радикальному механизму по сравнению с нефторированными аналогами. В присутствии перекиси *трет*-бутила гексафторацетон способен присоединяться как к простым низкомолекулярным продуктам (углеводороды, эфиры, альдегиды и др.), так и к высокомолекулярным соединениям, например к полиэтилену⁴³. Следует отметить, что фторированные кетоны легко распадаются на радикалы под влиянием УФ-света. Из них наименее устойчивым в этих условиях является, по-видимому, гексафторциклогексанон. Последний уже при комнатной температуре теряет карбонильную группу, превращаясь в перфторциклогептан⁴⁴. При низких температурах гексафторциклогексанон в присутствии уксуснокислого натрия полимеризуется с образованием линейного полиэфира.

Олефины легко сополимеризуются с гексафторацетоном в присутствии перекисных инициаторов^{45, 46}:



Такие сополимеры обладают пониженной горючестью и водоотталкивающими свойствами и могут применяться в качестве защитных покрытий на металлах. Сополимер этилена и гексафторацетона достаточно термостабилен. При содержании в сополимере 11% гексафторацетона его потеря веса при 400° составляет всего 1,5%, а при 470° — 8,7%. Сополимер легко перерабатывается в пленки⁴⁵. В сополимеризацию с полифторированными кетонами могут вступать не только олефины, но и ряд других веществ, которые не образуют гомополимеров (CO, SO₂ и др.). Такие сополимеры могут найти применение для защиты металлов, как адгезивы для слоистых композиций и для повышения эластичности полимеров⁴⁷. Полимерные фторированные кетоны в присутствии перекисных инициаторов сополимеризуются с полиолефинами, полиэфирами или полiamидами, улучшая огнестойкость, адгезию и окрашиваемость последних⁴⁸. Однако сведения о возможности вулканизации перечисленных выше сополимеров в литературе не приведены.

Фторсодержащие тиокетоны легко подвергаются полимеризации как в присутствии специальных катализаторов (эфират трехфтористого бора, диметилформамид,ベンゼチオールы^{49, 50}, изопропилаты алюминия или титана⁵¹), так и без них⁵². На течение реакции большое влияние оказывает температура реакции. В присутствии диметилформамида из гексафтортиоацетона при —78° образуется димер, тогда как при —110° единственным продуктом реакции является полимер линейной структуры:



Тиокетоны, содержащие 5—10 атомов углерода, полимеризуются с трудом, образуя димеры или жидкые продукты. С уменьшением количества углеродных атомов тиокетона полимеризация облегчается и образуются твердые высокомолекулярные полимеры со сравнительно невы-

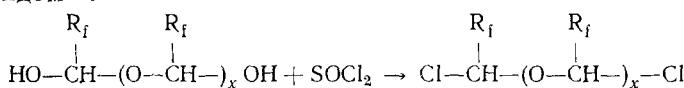
сокими температурами плавления. Полимеры фторированных тиокетонов мало устойчивы, их деполимеризация протекает при -78° ^{51, 53} или при комнатной температуре⁵⁰. Однако в некоторых случаях их устойчивость высока, что позволяет получать из них эластичные пленки или волокна, устойчивые к действию растворителей^{49, 52}.

Гексафтортиоацетон легко образует аддукты состава 1:1 с олефинами, имеющими аллильный атом водорода⁵⁴, что позволило провести модификацию природного полизопрена⁵⁴ и других полидиенов, таких как полибутидиен, неопрен⁵⁵ гексафтортиоацетоном. После такой обработки содержание фтора в полимере достигает 43%.

5. Полимеризация альдегидов и тиоальдегидов

Фторсодержащие альдегиды типа $R_f - COH$ чрезвычайно легко полимеризуются как в присутствии различных катализаторов или инициаторов, так и без них. По этой причине даже не удалось четко определить температуру кипения трифторацетальдегида, так как последний во время перегонки полимеризовался^{56, 57}. Образующийся в результате самопроизвольной полимеризации фтораля полиэфир плавится около 50° и легко деполимеризуется при нагревании. В процессе более детального исследования условий полимеризации фторированных альдегидов были установлены некоторые закономерности этого процесса⁵⁸. При полимеризации низших альдегидов более активными являются перекисные инициаторы, тогда как кислые катализаторы (H_2SO_4 , Ac_2O) менее активны. Высшие фторированные альдегиды легче полимеризуются под воздействием кислых катализаторов.

По строению полифторальдегиды являются замещенными полиоксиметиленами, содержащими концевые гидроксильные группы. Их термостабильность можно повысить путем замены концевых гидроксильных групп галоидом⁵⁹:



Полиальдегиды, содержащие атомы фтора и хлора, например, полифторхлорацетальдегид, менее стойки к действию повышенных температур, чем полиперфторальдегиды⁶⁰ и деполимеризуются уже при 180° , образуя мономерный альдегид.

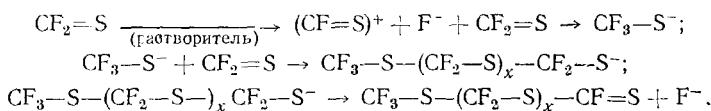
Полифторальдегиды можно применять в качестве покрытий на металле. Они нерастворимы в органических растворителях, масло- и гидрофобны, не разлагаются при контакте с дымящей азотной кислотой, кипящими щелочами, но разлагаются в кипящей серной кислоте. Эти полимеры не горючи и не поддерживают горения даже при температуре красного каления. Их деполимеризация наблюдалась при $380-400^\circ$. Однако в ряде других работ приведена значительно более низкая температура деполимеризации^{57, 60}.

Значительный интерес представляют сополимеры формальдегида и фторированных альдегидов. Сополимеризация этих мономеров протекает при низких температурах в присутствии четвертичных аммонийных солей⁶¹. После защиты концевых гидроксильных групп получают достаточно стабильный полимер, обладающий хорошими механическими свойствами в интервале температур от -78 до $+200^\circ$.

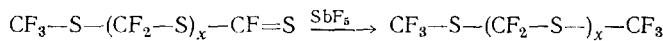
Фторсодержащие политиоэфиры легко могут быть получены полимеризацией таких фторсодержащих тиокарбонильных соединений, как тиоальдегиды или тиоацилгалогениды. В некоторых случаях полимеризация этих соединений протекает самопроизвольно⁶². Тиокарбонилфто-

рид является простейшим мономером, используемым для этой цели. Он может полимеризоваться как по анионному^{63, 64}, так и по свободно-радикальному⁶⁵ механизмам. В качестве катализаторов полимеризации тиокарбонильных соединений применяются диметилформамид^{50, 63}, изопропилаты титана или алюминия^{63, 64}, эфират трехфтористого бора⁵⁰. Инициаторами свободно-радикальной полимеризации фтортиокарбонильных мономеров могут быть УФ-свет^{65, 66} или бороганические соединения в сочетании с кислородом или окислителями⁶⁵.

Политиокарбонилфторид с $M=2000-5000$ образуется уже при хранении мономера⁵⁰. В присутствии каталитических количеств диметилформамида при -78° тиокарбонилфторид легко превращается в полимер строения $(-\text{CF}_2-\text{S}-)_x$. Инициирование анионной полимеризации тиокарбонилфторида, рост и обрыв цепи могут быть изображены следующей схемой:

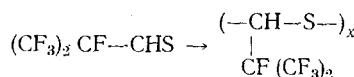


Этот политиоэфир содержит концевые тиокарбонильные группы $-\text{CF}=\text{S}$ и незначительные количества карбонильных групп $-\text{CF}=\text{O}$, обнаруженных в ИК-спектре полимера⁵⁰. Величина характеристической вязкости, измеренная для 0,1% раствора полимера в хлороформе, изменилась от 3 до 6^{50, 64}, а молекулярный вес, определенный осмометрическим методом, достигал при этом 300 000—400 000⁶⁷. Политиокарбонилфторид представляет собой упругий и жесткий полимер с т. пл. $\sim 35^\circ$, т. стекл. -118° и т. разл. 175° . Он легко перерабатывается в пленки ($\sigma=770 \text{ кг}/\text{см}^2$, $\epsilon=90\%$). Этот полимер устойчив к кратковременному действию кипящей азотной кислоты и кипящих растворов едких щелочей. Под воздействием аминов политиокарбонилфторид разрушается очень быстро⁶³. Щелочи вызывают медленное разрушение этого политиоэфира, действуя на концевые группы. Устойчивость полимера к действию высоких температур и щелочей можно в значительной степени повысить превращением концевых тиокарбонильных групп в трифторметильные. С этой целью полимер обрабатывают пятифтористой сурьмой⁵⁰, после чего увеличивается также устойчивость полимера к действию аминов:



Другим методом повышения устойчивости этого вида политиоэфиров к действию нагревания или аминов является сополимеризация тиокарбонилфторида с некоторыми галоидированными тиоацилфторидами⁶³, например, с $\text{CHFCI}-\text{CF}=\text{S}$. Интересно отметить, что гомополимеры тиоацилфторидов⁵¹ разрушаются щелочами уже при комнатной температуре⁵⁰.

Высшие фторированные тиоальдегиды легко полимеризуются с образованием жидких или твердых высокомолекулярных соединений⁶⁸. Кристаллические политиоэфиры с разветвленным фторированным радикалом, уменьшающим их растворимость в органических растворителях, были получены при полимеризации фторированного тиозобутиральдегида⁶⁹:

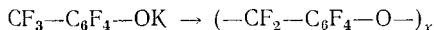


Температура разложения этого полимера $\sim 200^\circ$.

Получен ряд сополимеров фторированных тиокарбонильных соединений с другими мономерами. Не кристаллизующиеся при низких температурах эластомеры образуются при сополимеризации тиокарбонилфторида с различными олефинами⁷⁰ (этилен, 2-бутен, стирол, бутадиен, винилфторид). Эти сополимеры более устойчивы к термодеструкции и легче перерабатываются в изделия. Сополимеры тиокарбонилфторида и тиокарбонилхлоридфторида весьма устойчивы к действию концентрированной азотной кислоты⁶⁶. Уменьшить склонность к кристаллизации политиокарбонилфторида удалось сополимеризацией его с тиоацилфторидом в присутствии катализитических количеств алкоголятов алюминия или титана⁷¹.

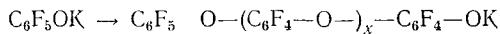
5. Ароматические полиэфиры и политиоэфиры

При получении *p*-трифторметилфенола было отмечено, что в щелочной среде на холода последний превращается в полимер строения $(-\text{CF}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-)_x$ ⁷². Более устойчивым в этих условиях оказался перфтор-*p*-крезолят калия, поликонденсация которого на холода протекала очень медленно. При повышенных температурах образуется полиэфир с $M=1500-3000$ ⁷³.



Такое строение полиэфиру приписано по данным спектров ЯМР ^{19}F . Этот полиэфир плавится при температурах $\sim 100^\circ$, а его разложение начинается при $\sim 300^\circ$.

Больший интерес представляют чисто ароматические полиэфиры. Для их синтеза используется склонность перфторированных ароматических соединений к реакциям нуклеофильного замещения. При нагревании гексафтобензола со щелочами образуются пентафторфеноляты щелочных металлов, которые дальнейшим нагреванием превращаются в полиэфиры:



Температура размягчения полиперфтор-*p*-фениленоксида с $M \approx 12\,000$ превышает 100° ⁷⁴.

По такой же схеме получают и полиперфтор-*p*-фениленсульфид, который плавится при температурах выше 300° . Строение полиперфтор-*p*-фениленсульфида четко доказано путем десульфирования этого полимера на никеле Ренея. При этом был выделен только 1,2,4,5-тетрафтобензол (структурные звенья) и небольшие количества пентафтобензола (концевые звенья).

Однако термическая устойчивость этих полиэфиров и политиоэфиров оказалась ниже, чем у их нефтормированных аналогов. Аналогичная зависимость отмечалась также при исследовании термодеструкции перфторполифениленов⁷⁵. По-видимому, введение в цепи полимеров фторированных фенильных ядер не приведет к получению продукта более термостойкого, чем его нефтормированный аналог. Присутствие концевых гидроксильных или фенолятных групп, кроме того, должно способствовать течению дальнейших процессов, сопровождающихся выделением фторидов щелочных металлов или фтористого водорода.

Б. Карбоцепные полиэфиры и политиоэфиры

В литературе приведено большое количество публикаций, главным образом патентов, в которых описаны полиэфиры, полученные полимеризацией виниловых или аллиловых эфиров, а также глицидных эфиров,

т. е. полиэфиры, у которых атомы кислорода находятся в боковых цепях. Атомы фтора были введены в алкильную (арильную) или винильную часть этих мономеров или в обе части одновременно.

1. Полимеры и сополимеры фторалкилвиниловых или аллиловых эфиров

В этом разделе будут рассмотрены полимеры, синтезированные из мономеров строения $R_f-O-CH=CH_2$ или $R_f-CH_2-O-CH=CH_2$. Полимеризация нефтоторированной двойной связи этого типа мономеров может быть вызвана инициаторами свободно-радикальных процессов или катализаторами ионного типа. Способность к полимеризации в условиях свободно-радикального инициирования зависит от строения исходного мономера. Перфторизопропилаллиловые эфиры⁷⁶ или α,α -дигидро-перфтор-*n*-алкилвиниловые эфиры⁷⁷ способны полимеризоваться в присутствии перекиси бензоила или УФ-света, тогда как пентафторфенилвиниловый эфир⁷⁸ в присутствии свободно-радикальных инициаторов не полимеризуется. Следует отметить, что полимеризация фторалкилвиниловых эфиров изучена в недостаточной степени. В литературе встречаются противоречивые данные о способности перекисных инициаторов вызывать полимеризацию одних и тех же мономеров⁷⁹. В работах последних лет⁸⁰ отмечено, что упоминавшиеся в ранних публикациях катализаторы или вообще не активны, или обладают очень малой активностью.

В этом отношении фторалкилвиниловые эфиры напоминают их нефтоторированные аналоги, которые при действии света или инициаторов свободно-радикальных процессов полимеризуются медленно с образованием низкомолекулярных продуктов.

Более эффективными катализаторами полимеризации фторалкилвиниловых эфиров (как впрочем и их нефтоторированных аналогов) являются катализаторы типа Фриделя — Крафтса. В качестве таких катализаторов были использованы хлористый алюминий⁷⁸, эфират трехфтористого бора^{77, 80–82} или газообразный трехфтористый бор^{78, 80} при низких температурах. Скорость полимеризации и молекулярный вес полимера зависят от типа катализатора. По-видимому, наибольшей активностью обладает газообразный трехфтористый бор, при использовании которого трифторэтилвиниловый эфир полимеризуется очень быстро с образованием высокомолекулярного продукта, тогда как с эфиратом трехфтористого бора полимеризация протекает медленно с образованием низкомолекулярного полиэфира⁸⁰.

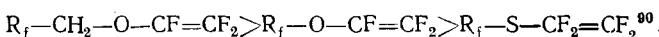
Присутствие в полимере боковых фторированных заместителей сообщает ему ряд ценных свойств: огнестойкость, гидро- и олеофобность, что позволяет использовать эти материалы в качестве защитных покрытий для металла, тканей, бумаги и др. Весьма интересным свойством таких полиэфиров, в особенности полиэфиров, полученных из мономеров с разветвленными фторированными радикалами, является чрезвычайно малая величина критического поверхностного натяжения смачивания. Например, для полигентафторизопропилвинилового эфира $\gamma_c = 14,2 \text{ дин}/\text{см}$ ⁷⁹. Ряд фторсодержащих полиэфиров, подобно их нефтоторированным аналогам, предложено использовать в качестве адгезивов⁷⁷.

Определенный интерес представляют сополимеры фторалкилвиниловых эфиров с различными виниловыми мономерами. Сополимеризацию можно проводить в блоке, эмульсии или суспензии в присутствии инициаторов свободно-радикальной полимеризации⁸³. В качестве инициаторов полимеризации были использованы перекись лаурила⁸⁴ или окисительно-восстановительные системы на основе персульфата аммония^{85–87}.

При этом в состав сополимера входит, как правило, меньшее количество фторалкилвинилового эфира, чем то, которое имелось в смеси мономеров⁸⁴. Присутствие в цепи сополимера полифторалкоксильного заместителя придает полимерам повышенную пластичность. Сополимеры трифторэтилвинилового эфира и тетрафторэтилена приобретают способность к переработке в изделия обычными методами⁸⁵. Введение в цепи поливинилхлорида этого же мономера повышает его термическую и химическую устойчивость, что позволяет использовать эти сополимеры для защитных покрытий по металлу⁸⁵. Даже небольшие количества трифторэтилвинилового эфира придают сополимерам его с винилхлоридом и другими виниловыми мономерами повышенную термостойкость и улучшают устойчивость к действию растворителей^{84, 86}. Весьма перспективным может оказаться использование этих мономеров для синтеза каучуков специального назначения. Наполненные сажей сополимеры перфторбутадиена и полифторалкилвиниловых эфиров легко вулканизуются с образованием масло-бензостойких резин. Их устойчивость к кислороду и высоким температурам выше, чем у каучуков на основе сополимеров нефтоторированных бутадиена и акрилонитрила⁸⁷. Виниловые эфиры, особенно те, которые содержат и другие функциональные группы, например, этилвиниловый эфир 2-N-этилперфтороктансульфамида, находят применение для специальных обработок тканей, придающих последним масло- и водоустойчивость⁸⁸.

2. Полимеры и сополимеры алкилперфторвиниловых и аллиловых эфиров и тиоэфиров

В противоположность виниловым эфирам с нефтоторированной двойной связью, перфторвиниловые эфиры легко полимеризуются в присутствии инициаторов свободно-радикальных процессов. Для полимеризации этих мономеров были использованы следующие инициаторы: перекись бензоила⁸⁹, γ -лучи⁹⁰ или тетрафторогидразин⁹¹. Перфторвинилтиоэфиры в присутствии перекиси бензоила не полимеризуются⁸⁹. В общем случае способность к полимеризации этих мономеров уменьшается в следующем порядке:

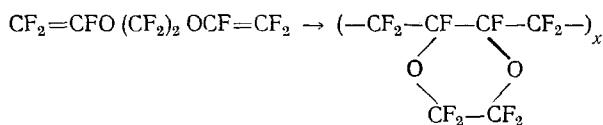


В таком же порядке изменяется и величина молекулярного веса полимеров. Следует отметить, что тиоэфиры $R_f-\text{S}-\text{CF}=\text{CF}_2$ не только сами плохо полимеризуются, но и ингибируют полимеризацию других виниловых мономеров⁹⁰, вероятно, за счет захвата электрона вакантной орбитой атома серы. Полиэфиры из фторсодержащих аллиловых эфиров были получены из соответствующих мономеров в присутствии персульфатов⁹². Их используют как адгезивы для крепления галоидированных полимеров к металлам.

Алкил- и полифторалкилперфторвиниловые эфиры легко сополимеризуются с различными виниловыми мономерами⁹³ с образованием жидких или твердых сополимеров⁸⁹. Высокоплавкие сополимеры перфторметилвинилового эфира с тетрафторэтиленом могут перерабатываться в изделия обычными методами, например, в жесткие бесцветные и прозрачные пленки^{90, 91}. Высокомолекулярные сополимеры образуются при совместной полимеризации перфторпропилвинилового эфира и тетрафторэтилена^{94, 95}. Синтез сополимеров с различными фторсодержащими олефинами представляет интерес для получения эластомеров с повышенной термической устойчивостью и прекрасной морозостойкостью. Например, сополимер винилиденфторида и перфторэтилвинилового эфира, отвер-

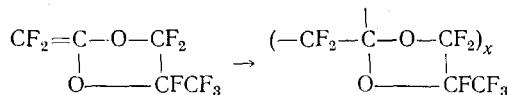
жденный окисью магния и гексаметилендиамином, сохраняет гибкость при -25° , а его потеря веса за 200 часов при 288° составляет всего 10%⁹⁶. Такие материалы предложено использовать для топливных ячеек и диафрагм, работающих в контакте с жидким топливом.

Перфторированные дивиниловые эфиры типа $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_n\text{OCF}=\text{CF}_2$ полимеризуются или сополимеризуются со фторсодержащими олефинами в блоке, растворе или суспензии в присутствии инициаторов перекисного типа. Эти мономеры интересны тем, что их полимеризацию можно провести по одной винильной группе, а затем полученный форполимер превратить в сшитый продукт при последующей полимеризации в пресс-формах⁹⁷. При полимеризации таких мономеров ($n=2$) в присутствии перекисей, например, перекисей типа $(\text{C}_3\text{F}_6\text{O}_2)_x$ ⁹⁸, образуются полиэфиры с циклами в цепи⁹⁹,

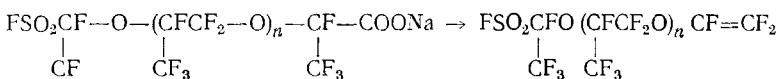


обладающие высокой химической устойчивостью и хорошими электроизоляционными свойствами. Они термопластичны и перерабатываются методами экструзии или литья под давлением. Эти полиэфиры устойчивы к действию кипящих азотной и серной кислот и кипящих растворов щелочей. Перфтордивиниловые эфиры сополимеризуются с перфторалкилвиниловыми эфирами или перфторолефинами с образованием форполимера. После дополнительной полимеризации получают жесткий, химически инертный материал¹⁰⁰.

Полимеризацией перфтор-2-метилен-4-метил-1,3-диоксолана в присутствии тетрафторгидразина получен полимер с необычайно высокой газопроницаемостью¹⁰¹, что позволило использовать его для разделения многих газов:

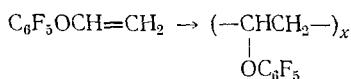


Перфторвиниловые эфиры, содержащие несколько эфирных связей, получают пиролизом щелочных солей карбоновых кислот¹⁰²:



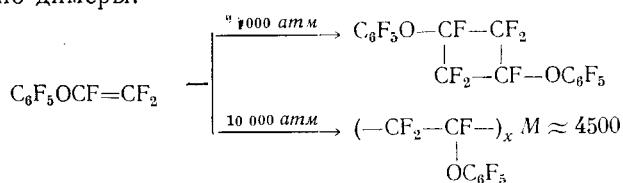
Полимеры или сополимеры из этих виниловых эфиров с винилиден-фторидом представляют собой пластики или эластомеры.

В ряду фторсодержащих виниловых эфиров, пожалуй, наименьшей способностью к полимеризации обладают фенилвиниловые эфиры. Пентафторфенилвиниловый эфир¹⁰³ и его производные, содержащие в винильной группе хотя бы один атом водорода¹⁰⁴, еще могут полимеризоваться в присутствии катализаторов типа Фриделя — Крафтса. Молекулярные веса таких полимеров невелики (2300—17 000), а температуры плавления лежат в пределах 120—180°.



Фенилперфторвиниловые эфиры¹⁰⁵ или перфторфенилвиниловые эфиры¹⁰⁶ полимеризуются с большим трудом даже при 230° в течение 10 суток¹⁰⁷, выход полимеров с величиной характеристической вязкости 0,03

составляет всего 2—3 %. Однако при облучении этих мономеров γ -лучами при высоких температурах удается получить с выходом 6—7 % растворимый в перфторбензоле полиэфир с повышенной термической устойчивостью. При полимеризации этих мономеров используют высокие давления — 10 000—15 000 atm¹⁰⁶, так как при давлении 1000 atm образуются исключительно димеры:



3. Полимеризация и сополимеризация глицидных эфиров

Фторалкилглицидные эфиры стали доступными мономерами после того, как была обнаружена способность перфторкетонов реагировать со фторидами щелочных металлов с образованием алкоголятов перфторспиртов. Последние при взаимодействии с эпихлоргидрином или эпивромгидрином превращаются в соответствующие глицидные эфиры^{109, 110}. Глицидные эфиры на основе гексафторацетона полимеризуются в присутствии катализитических количеств воды и диэтилцинка при -70° ¹⁰⁹. При этом образуется высокоэластичный полимер с $M \approx 84\,000$ ¹¹⁰, нерастворимый в обычных и растворимый во фторированных растворителях. Температуры стеклования и разложения таких полимеров равны -43 и $+270^\circ$ соответственно. При проведении полимеризации глицидных эфиров в присутствии эфирата трехфтористого бора были выделены низкомолекулярные жидкие продукты. Гомополимеры, а также сополимеры этих мономеров с окисями других олефинов используются для получения резин, покрытий, клеев, а также для специальной обработки тканей с целью придать ей масло-водоотталкивающие свойства. Для пропитки спецодежды используют также глицидные эфиры пиранов¹¹¹, полимеризация которых осуществляется в присутствии хлорного железа. Термоактивные смолы получают из глицидных эфиров, молекулы которых содержат дополнительно винильную группу¹¹². Для отверждения этих смол применяют амины, например диэтилентетрамин. Значительный интерес представляют перфторированные эпоксиолефины строения $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_n-\text{CF}-\text{CF}_2$ ¹¹³.

Мономеры такого типа могут полимери-

зоваться или сополимеризоваться с различными фторированными олефинами или их окисями с образованием полиэфиров, способных отверждаться за счет полимеризации второй функциональной группы. Эти полиэфиры обладают высокой термической и химической устойчивостью и могут применяться для получения волокон, пленок и формовочных изделий.

4. Модификация целлюлозы фторсодержащими соединениями

В литературе описаны попытки введения атомов фтора в целлюлозу или готовые изделия, полученные на ее основе. Одиночные атомы фтора в целлюлозу пытались ввести действием на ее тозиловые эфиры фторидами щелочных металлов¹¹⁴. Этот метод дает неплохие результаты в ряду простейших эфиров толуолсульфокислоты, однако в целлюлозу таким способом удалось ввести лишь незначительные количества фтора. Более

эффективным оказался метод, основанный на реакциях нуклеофильного присоединения спиртов к перфторолефинам, например к перфторпропилену¹¹⁵. В щелочной среде целлюлоза взаимодействует с перфторпропиленом с образованием эфиров типа R—O—CF₂—CFH—CF₃ и некоторого количества эфиров типа R—O—CF₂—CF=CF₂— продуктов замещения атомов фтора в аллильном положении. Эфирные связи таких типов оказались устойчивыми в кислой и щелочной средах, что связано, вероятно, с повышением гидрофобности таких фторсодержащих полимеров. Этим методом удалось ввести в целлюлозу до 13% фтора, причем сами полимеры приобретали водоотталкивающие свойства. Для введения атомов фтора могут быть использованы и другие фторирующие средства, например четырехфтористая сера¹¹⁶. Этот фторирующий агент легко заменяет окси-, карбонильные или карбоксильные группы атомами фтора с образованием группировок C—F, CF₂ или CF₃ соответственно. Этот метод пригоден для придания бумаге или картону водоотталкивающих свойств.

III. СЛОЖНЫЕ ПОЛИЭФИРЫ

Нефторированные сложные полиефиры легко образуются при реакции между дикарбоновыми кислотами и диолами или полиолами. В ряде случаев с успехом используют реакции переэтерификации между диметиловыми или другими диэфирами дикарбоновых кислот и диолами. В некоторых случаях (главным образом при работе с диолами с повышенными кислотными свойствами, например, с различными *бис*-фенолами) применяют галоидангириды дикарбоновых кислот. Сложные полиефиры представляют интерес для получения волокон, пленок и др., или являются промежуточными продуктами для дальнейших синтезов, например для получения полиуретанов и т. д.

По сравнению с карбоновыми кислотами их фторированные аналоги являются более сильными кислотами. Константа диссоциации уксусной кислоты равна $1,8 \cdot 10^{-5}$, тогда как для трифтормукусной кислоты эта величина на несколько порядков больше и равна $5,9 \cdot 10^{-1}$. Такое усиление кислотных свойств вызвано индуктивным влиянием электроноакцепторного фторированного радикала. Подобное влияние фторированные радикалы оказывают и на кислотные свойства фторсодержащих спиртов. Спирты с группировками —CF₂OH неизвестны. Спирты с группировками —CF₂CH₂OH вполне устойчивы. Их получают при теломеризации тетрафторэтоксигидрида и метанола (одноатомные спирты) или при восстановлении диэфиров перфтордикарбоновых кислот (диолы). Кислотные свойства 1,1-дигидроперфторспиртов сравнимы с таковыми для фенолов. Поэтому непосредственная этерификация таких спиртов затруднена. Для получения сложных эфиров в таких случаях используют ангидриды или галоидангириды фторированных или нефторированных карбоновых кислот.

Практический интерес представляют полиефиры, полученные из дикарбоновых кислот и диолов, а также полиефиры, синтезируемые полимеризацией непредельных сложных эфиров. Ниже будут рассмотрены оба вида фторсодержащих сложных полиефиров.

A. Гетероцепные сложные полиефиры

Из алифатических фторсодержащих дикарбоновых кислот в настоящее время доступными являются перфторадипиновая и перфторглутаровая кислоты. Их получают окислением октафтормоногексена или гексафтормоногексена соответственно. Весьма перспектив-

ным может оказаться метод электрохимического фторирования дикарбоновых кислот до перфтордикарбоновых. Несмотря на сравнительно низкие выходы целевых продуктов (до 20%) метод электрохимического фторирования прост и позволяет осуществить процесс в одну стадию. Синтез высших перфтордикарбоновых кислот сопряжен со значительными трудностями, что препятствует в данный момент исследованию этих продуктов в качестве мономеров. Диметиловые или диэтиловые эфиры перфтордикарбоновых кислот легко восстанавливаются в $\alpha,\alpha,\omega,\omega$ -тетрагидроперфторгликоли типа $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$. Диолы с $n=3$ и 4 были использованы для получения полиэфиров.

1. Полиэфиры из дикарбоновых кислот и диолов

Фторсодержащие сложные полиэфиры изучены в достаточной степени, что позволило организовать для некоторых из них промышленное производство, тогда как сложные политиоэфиры практически не исследованы. В литературе упоминается о получении политиоэфиров из ангидридов перфтордикарбоновых кислот и нефторированных дитиолов, однако свойства полимеров не приведены¹¹⁷.

Фторсодержащие сложные полиэфиры могут быть получены всеми способами, применяемыми для получения их нефторированных аналогов. Однако достичь высоких молекулярных весов при этом не всегда возможно. Полиэфиры с небольшими молекулярными весами легко образуются из ангидридов перфтордикарбоновых кислот и фторированных диолов¹¹⁸. Не удалось получить высокомолекулярные полиэфиры и при нагревании дисеребряных солей перфтордикарбоновых кислот с α,ω -полиметилендиодидами¹¹⁹ или при этерификации нефторированных диолов перфтордикарбоновыми кислотами¹¹⁹.

Лучшие результаты были получены при использовании дихлорангидридов перфтордикарбоновых кислот. При нагревании последних со фторированными диолами удалось получить полиэфиры с молекулярными весами до 17 000¹²⁰. С еще большими молекулярными весами образуются полиэфиры при применении дихлорангидридов нефторированных дикарбоновых кислот¹²¹. Для получения полиэфиров могут быть использованы реакции переэтерификации между диметиловыми эфирами нефторированных дикарбоновых кислот и фторированными диолами. В качестве катализаторов реакции переэтерификации применяют алкоголяты щелочных металлов, окислы металлов или сильные кислоты¹²². Вторая стадия (поликонденсация) протекает при 200—300° в присутствии катализитических количеств окислов Sb, Bi, Ti или Mg.

В качестве кислотной составляющей могут быть использованы алифатические или ароматические дикарбоновые кислоты. Алифатические дикарбоновые кислоты образуют низкоплавкие или жидкые полиэфиры^{117—120}, обладающие высокой термической устойчивостью и эластичностью при низких температурах. Их температуры стеклования лежат в пределах —30—57°. Такие полиэфиры способны сшиваться на стадии их синтеза полиолами (глицерин)¹²⁰, или на стадии последующих переработок перекисями или карбонатом кальция¹²¹ или за счет других функциональных групп, например гидроксильных, находящихся в молекуле дикарбоновой кислоты¹²². Одним из наиболее ценных полиэфиров такого типа является полигексафторпентаметиленадипинат. Маслобензостойкие каучуки из этого полиэфира, обладающие хорошими низкотемпературными характеристиками,рабатываются в промышленном масштабе^{123, 124}. Они могут эксплуатироваться при температурах от —72° до +150°. Несмотря на то, что их механические показатели недостаточно

высоки ($\sigma = 160 \text{ кг}/\text{см}^2$, $\epsilon = 120—230\%$), эти каучуки нашли практическое применение главным образом в самолетостроении.

Были предприняты попытки повысить термическую устойчивость алифатических полиэфиров путем замены при их синтезе части адипиновой кислоты терефталевой кислотой. Для низкомолекулярных полиэфиров ($M \approx 1800—2700$) удалось несколько увеличить устойчивость таких полиэфиров к нагреванию путем замены до 30% адипиновой кислоты терефталевой. При этом другие свойства полиэфиров изменяются незначительно¹²⁵. Дальнейшее повышение содержания терефталевой кислоты приводит к росту температур плавления смешанного полиэфира и ухудшению его низкотемпературных характеристик¹²⁶. Полиэфиры на основе терефталевой кислоты и фторированных диолов представляют собой пластики. Они хорошо растворимы в органических растворителях и применяются в качестве термостойких защитных покрытий или литьевых смол¹²⁷.

В некоторых случаях, когда и кислота и диол являются фторированными, целесообразно вводить в полимер некоторое количество нефторированного диола или нефторированной оксикислоты. Эти добавки способствуют повышению молекулярных весов полиэфиров¹²⁸.

Все алифатические фторсодержащие полимеры в значительной степени подвергаются гидролизу. Их гидролитическая устойчивость заметно ниже, чем у их нефторированных аналогов.

2. Полиэфиры из фторированных ароматических дикарбоновых кислот

В литературе отсутствуют сведения о полимерах, полученных из ароматических дикарбоновых кислот, фенильные ядра которых фторированы. Описано только применение фторфталевого ангидрида для синтеза глифталевых смол¹²⁹. По-видимому, применение для синтеза полимеров фторированных ароматических дикарбоновых кислот не приведет к повышению их термической и гидролитической устойчивости. Атомы фтора, как впрочем и любого другого галоида, под влиянием электроноакцепторных карбоксильных групп будут сравнительно легко замещаться нуклеофильными агентами уже в процессе синтеза полимеров при 150—200°. Кроме того, сами фторированные ароматические кислоты легко декарбоксилируются при нагревании. Пентафторбензойная кислота начинает разлагаться уже при 190°, а тетрафторизофталевая кислота декарбоксилируется при 203°¹³⁰.

Значительный интерес представляют такие ароматические дикарбоновые кислоты, у которых атомы фтора находятся не в фенильных ядрах, а в боковых цепях. Кислоты такого типа лишены перечисленных выше недостатков. Их термическая и химическая устойчивости должны быть близкими к таковым для бензойной или терефталевой кислот. Перспективными мономерами для синтеза фторсодержащих полимеров можно считать синтезированные недавно дикарбоновые кислоты типа HOOC—C₆H₄—(CF₂)_n—C₆H₄COOH^{131, 132} и кислоты типа HOOC—C₆H₄—C(CF₃)₂—C₆H₄COOH. Последние уже были использованы для синтеза полимеров¹³³. В качестве диола применялись алифатические фторированные диолы или *бис*-фенолы ароматического или жирноароматического рядов. Дихлорангидриды дикарбоновых кислот и *бис*-фенолы образуют полимеры (полиарилаты) в условиях межфазной поликонденсации¹³⁴. В табл. 1 приведены некоторые свойства фторсодержащих полимеров, для сравнения приведены свойства их нефторированных аналогов. Как видно из данных табл. 1, замена метильных групп у цент-

ТАБЛИЦА 1

Термические характеристики фторсодержащих полиэфиров

Структурное звено полиэфира	T. разм., °C	T. начала деструкции в азоте, °C	T. потери веса в азоте на 20%, °C	Ссылки на литературу
<chem>Oc1ccc(cc1)C(C(F)(F)C)c2ccc(cc2)OC(=O)c3ccc(cc3)C(=O)O</chem>	350	397	462	135
<chem>Oc1ccc(cc1)C(C(F)(F)C)c2ccc(cc2)OC(=O)c3ccc(cc3)C(=O)O</chem>	261, 350	438	512	134, 135, 136
<chem>Oc1ccc(cc1)C(C(F)(F)C6H5)c2ccc(cc2)OC(=O)c3ccc(cc3)C(=O)O</chem>	290, 310	446	482	134, 135, 137
<chem>Oc1ccc(cc1)C(C(F)(F)C6H5)c2ccc(cc2)OC(=O)c3ccccc3</chem>	260, 300	—	—	134, 137
<chem>Oc1ccc(cc1)C(C(F)(F)C)c2ccc(cc2)OC(=O)c3ccccc3</chem>	240, 290	—	—	134, 137
<chem>Oc1ccc(cc1)C(C(F)(F)C)c2ccc(cc2)OC(=O)c3ccc(cc3)C(C(F)(F)C)c4ccc(cc4)C(=O)O</chem>	280, 300	424	484	135
<chem>Oc1ccc(cc1)C(C(F)(F)C6H5)c2ccc(cc2)OC(=O)c3ccc(cc3)C(C(F)(F)C)c4ccc(cc4)C(=O)O</chem>	300	—	—	138
<chem>Oc1ccc(cc1)C(C(F)(F)C)c2ccc(cc2)OC(=O)c3ccc(cc3)C(C(F)(F)C)c4ccc(cc4)C(=O)O</chem>	280	424	484	135
<chem>Oc1ccc(cc1)C(C(F)(F)C6H5)c2ccc(cc2)OC(=O)c3ccc(cc3)C(C(F)(F)C)c4ccc(cc4)C(=O)O</chem>	320	—	—	139
<chem>Oc1ccc(cc1)C(C(F)(F)C)c2ccc(cc2)OC(=O)c3ccc(cc3)C(c4ccc(cc4)C(=O)O)c5ccc(cc5)C(=O)O</chem>	400	—	—	139
<chem>Oc1ccc(cc1)C(C(F)(F)C)c2ccc(cc2)OC(=O)c3ccc(cc3)C(c4ccc(cc4)C(=O)O)c5ccc(cc5)C(=O)O</chem>	120	—	—	134
<chem>Oc1ccc(cc1)C(C(F)(F)C)c2ccc(cc2)OC(=O)c3ccc(cc3)C(c4ccc(cc4)C(=O)O)c5ccc(cc5)C(=O)O</chem>	80	—	—	134
<chem>Oc1ccc(cc1)C1=C2C=C3C=CC=C2C=C1OC(=O)c4ccc(cc4)C(C(F)(F)C)c5ccc(cc5)C(=O)O</chem>	340	458	484	135

рального атома *бис*-фенола трифторметильными группами приводит к некоторому повышению термостабильности полиэфиров. Фторсодержащие полиарилаты обладают большей эластичностью, чем их нефторированные аналоги и легко превращаются в пленки с удовлетворительными прочностными характеристиками. Предел прочности на разрыв достигает для них величин порядка 700—1000 кг/см², а удлинение составляет 30—70%. Полиэфиры из фторированных в ароматическом ядре *бис*-фенолов разлагаются при ~300°¹⁴⁰.

Детальное изучение кинетических закономерностей процесса термодеструкции полиэфиров на основе адипиновой, фумаровой или терефталевой кислот и октафторгександиола-1,6 проведено в интервале температур 260—420°. Замена при синтезе полиэфиров части адипиновой кислоты изофтальевой кислотой или применение фумаровой кислоты не привело к улучшению термической стабильности полиэфира¹⁴¹. Значительное повышение термостабильности было отмечено для полиэфиров на основе терефталевой кислоты. Выделение летучих продуктов деструкции наблюдалось в этом случае при 360—380°, тогда как полиэфиры из алифатических кислот выделяли газообразные продукты при гораздо более низких температурах (220—260°). Интересно отметить, что фтористый водород или четырехфтористый кремний, образующийся при взаимодействии последнего со стеклом, в продуктах деструкции не были обнаружены¹⁴². Температура начала деструкции фторсодержащего полиэфира на основе терефталевой кислоты превышает эти величины для политрифторхлорэтилена и сополимеров винилиденфторида с трифторхлорэтиленом или перфторпропиленом, а также для полиэтилентерефталата, для которого деструкция в атмосфере азота наблюдается уже при 280—320°. Подобный ряд зависимости установлен и для деструкции фторсодержащих полиэфиров в присутствии кислорода¹⁴³, однако температуры, при которых полимер теряет 25% своего веса в атмосфере кислорода ниже, чем эти же температуры в вакууме.

3. Полиэфиры на основе угольной кислоты (поликарбонаты)

Нефторированные поликарбонаты нашли применение для получения волокон, пленок и др. Фторированные поликарбонаты изучены мало. Алифатические фторсодержащие поликарбонаты были синтезированы из октафторгександиола-1,6 и октафторгексаметилен-*бис* (хлорформата) в присутствии акцептора хлористого водорода¹⁴⁴. Этот поликарбонат имеет более низкую температуру плавления, чем его нефторированный аналог, однако он в 7—8 раз более устойчив к нагреванию и несколько медленнее гидролизуется в кислой среде, чем такой же нефторированный поликарбонат. Смешанные поликарбонаты из гексафторпентандиола-1,5 и 2,2-*бис* (*p*-оксифенил) пропана обладают высокой химической устойчивостью, хорошими диэлектрическими и водоотталкивающими свойствами и малым коэффициентом трения¹⁴⁵. Поликарбонаты из фторированных ароматических *бис*-фенолов получают методом межфазной поликонденсации. Некоторое улучшение физико-химических характеристик поликарбоната может быть достигнуто путем введения одиночных атомов фтора в ароматические ядра *бис*-фенола. Например, замена атомов водорода на фтор в орто-положениях к гидроксильной группе 2,2-*бис* (*p*-оксифенил) пропана увеличивает теплостойкость по Вика со 164—166° до 170—175°, заметно повышает удельное объемное сопротивление по сравнению с его нефторированным аналогом^{146, 147}. При этом механические характеристики полимеров и их температуры плавления практически не изменяются, но огнестойкость фторированного поликарбоната улучшается.

Температуру плавления поликарбоната можно в значительной степени повысить путем замены атомов водорода метильных групп в молекуле *бис*-фенола атомами фтора. Поликарбонат на основе 2,2-*бис*(*p*-окси-фенил)-1,1,3,3-тетрафтор-3-дихлорпропана плавится при 295—315°¹⁴⁷, тогда как температура плавления кристаллитов его нефтоторированного аналога равна 263°¹⁴⁷. Поликарбонаты этого типа отличаются повышенной теплостойкостью и низкой паропроницаемостью.

Б. Карбоцепные сложные полиэфиры

В этом разделе будут рассмотрены методы получения и некоторые физико-химические свойства фторсодержащих сложных полиэфиров, у которых эфирная группировка находится в боковой цепи полимера. Полиэфиры такого типа представляют большой практический интерес. Исходные мономеры для некоторых видов карбоцепных сложных полиэфиров доступны в настоящее время в промышленном масштабе. Их полимеризация, дальнейшая переработка и вулканизация производятся на обычном оборудовании промышленности синтетических каучуков. Маслобензостойкие каучуки с хорошей морозостойкостью вырабатываются в промышленном масштабе.

1. Полимеры и сополимеры акриловой или метакриловой кислот

Нефтоторированные эфиры акриловой или метакриловой кислот легко полимеризуются с другими виниловыми мономерами в присутствии инициаторов свободно-радикального типа. Эфиры фторированной акриловой кислоты в этих условиях полимеризуются плохо. Якубович с сотр.¹⁴⁸ объясняют такое резкое уменьшение активности названных мономеров наличием в молекулах типа $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{COOR}$ сопряжения двойной связи с карбонильной группой, что приводит к образованию малоактивных радикалов и затрудняет гомополимеризацию этих эфиров. В присутствии других нефтоторированных виниловых мономеров эфиры перфторакриловой кислоты образуют сополимеры с высокими молекулярными весами. Введение атомов фтора в метильную группу метакриловой кислоты мало влияет на реакционную способность мономеров, однако несколько снижает температуры разложения таких полимеров по сравнению с их нефтоторированными аналогами¹⁴⁹.

Больший интерес представляют полимеры, полученные из эфиров акриловой кислоты и фторированных спиртов. Эти мономеры легко полимеризуются самопроизвольно¹⁵⁰ или в присутствии различных инициаторов: света лампы накаливания¹⁵¹, перекисей бензоила^{150, 152, 153}, лаурил-¹⁵⁰ или ацетил-радикала¹⁵⁰, азоизобутиронитрила¹⁵⁰, УФ-света^{150, 154}, электронов высоких энергий¹⁵⁵, перекиси водорода¹⁵², водных растворов персульфата калия^{151, 152, 156, 157} или натрия^{151, 158, 159} в присутствии различных эмульгаторов. Полимеризация 1,1-дигидроперфторалкилакрилатов может быть проведена в блоке, растворе или эмульсии¹⁶⁰. Полимеризация в эмульсии является самым удобным методом полимеризации таких мономеров. При этом молекулярные веса гомополимеров достигают 10 000 000. Низкотемпературные свойства, а также устойчивость к набуханию в значительной степени зависят от строения мономеров. Температуры стеклования фторсодержащих полиэфиров имеют более высокие значения, чем эти же величины их нефтоторированных аналогов. Температура стеклования в ряду полифторалкилакрилатов зависит от количества дифторметиленовых групп в спиртовом остатке. Она постепенно снижается и достигает минимума для полимера, спиртовый остаток которого содержит 6 атомов углерода. Полимер, у

которого в этом остатке содержится 8 атомов углерода, уже является кристаллическим. Интересно отметить, что в ряду нефторированных акрилатов кристаллизация наблюдается только у тех полимеров, спиртовый остаток которых состоит из 14 и более атомов углерода¹⁶¹. Нет опубликованных данных о минимальной температуре стеклования для нефторированных акрилатов, однако по значениям температур хрупкости¹⁶² можно предположить, что она будет у полимера, спиртовый остаток которого содержит 8 атомов углерода. Для 1,1-дигидроперфторбутилового эфира акриловой кислоты, заполимеризованного в присутствии персульфата калия, определена длина сегмента, равная 15 атомам углерода¹⁶³. Эта величина превышает данные для других эластомеров (для полизобутилена — 7 атомов углерода, для полистирола — 11), однако связать ее с температурой стеклования не удалось.

Увеличить морозостойкость фторалкилакрилатов удалось путем введения в цепь спиртового остатка простой эфирной связи^{164, 165}. Боковые радикалы с эфирной связью повышают гибкость полимерной цепи, играя роль пластификатора.

Устойчивость этих полимеров к набуханию в органических растворителях также зависит от количества атомов фтора в спиртовом остатке и при большой степени фторирования достаточно высока.

Наиболее ценными оказались полимеры из 1,1-дигидроперфторбутилового эфира акриловой кислоты, получившие название 1F4 или полифБА^{166—168} и полимеры из 3-перфторметокси-1,1-дигидроперфторпропилакрилата, названного 1F2. Вулканизация этих полиэфиров осуществляется всеми методами, используемыми для вулканизации полиэфирных каучуков. При применении в качестве вулканизующего агента солей, окисей или гидроокисей двухвалентных металлов^{165, 169} вулканизаты этих полиэфиров приобретают повышенную механическую прочность. Использование окиси магния дает максимальный эффект. При вулканизации фторакрилатных полиэфиров полиамиинами^{165, 169, 170} вулканизаты приобретают устойчивость к действию высоких температур, минеральных кислот и кислорода. Процесс вулканизации полиэфиров перечисленными агентами протекает, по-видимому, за счет образования солевых мостиков между карбоксильными группами, появляющимися в результате гидролиза сложноэфирных групп, и двухвалентными металлами или за счет образования амидных мостиков. Сильные щелочные агенты, например силикат натрия^{165, 169}, могут вызывать сложноэфирную конденсацию, что также приводит к сшивке макроцепей полиэфира.

Некоторые свойства резин из 1F4 и 1F2 приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Свойства резин из полиэфиров 1F4 и 1F2

Показатели	Резины из	
	1F4	1F2
Предел прочности при растяжении, кг/см ²	84	70
Модуль при 300%-ном удлинении, кг/см ²	71	47
Относительное удлинение, %	360	400
Эластичность по отскоку	6	12
Морозостойкость по Джимену, T ₁₀ , °C	—7	—30
Температура хрупкости, °C	—13	—40
Набухание, %		
в бензоле	17	15
в ацетоне	26	19
в смеси изооктан:толуол (7:3)	91	64

Фторкаучуки марки 1F4 обладают высокой устойчивостью к действию органических растворителей различных классов (алифатические и ароматические углеводороды, хлорированные углеводороды, кетоны и др.), что позволяет использовать их в химической промышленности¹⁷¹, в качестве покрытий и жидкостей в гидравлических системах самолетов¹⁷⁰. Они могут эксплуатироваться при температурах до 200°¹⁶⁸ в топливных и смазочных системах, т. е. там, где сополимеры бутадиена и акрилонитрила не пригодны¹⁶⁶. В этих же отраслях техники могут быть использованы и более морозостойкие каучуки марки 1F2¹⁷².

Большое количество работ, главным образом патентов, посвящено получению сополимеров 1,1-дигидроперфторалкилакрилатов с различными виниловыми мономерами. Для получения сополимеров с диенами метод блочной сополимеризации мало пригоден, так как реакция полимеризации осложняется конденсацией по Дильсу — Альдеру¹⁷³. Последнюю можно устранить проведением сополимеризации в эмульсии и в отсутствие кислорода. Сополимеры с бутадиеном обладают повышенной морозостойкостью^{158, 174} (т. стекл. = —75°), но приобретают способность к набуханию¹⁶⁷. Они легко вулканизуются перечисленными выше агентами, а также серой^{151, 165, 169}. Описаны способы получения сополимеров 1,1-дигидроперфторалкилакрилатов с этилакрилатом^{154, 175}, акриламидом¹⁵³, акрилонитрилом^{153, 157}, метакриламидом¹⁵², этиленом¹⁷⁶, трифторметилвиниловым эфиром¹⁵⁹. Присутствие в сополимере фторированных группировок придает сополимерам невоспламеняемость¹⁷⁷, а совместное присутствие фтора и хлора позволяет использовать такие сополимеры в качестве адгезивов¹⁷⁸. Сополимеры с метакрилхлоридом применяют для химической модификации шерсти¹⁷⁹, а сополимеры с бутадиеном и акриловой кислотой предложено использовать в качестве регуляторов горения ракетного топлива¹⁸⁰.

Эластомерными свойствами обладают также сополимеры из аллиловых эфиров фторсодержащих кислот¹⁸¹. Полиэфиры с разветвленными фторированными радикалами¹⁸², а также полиэфиры, спиртовой остаток которых содержит эфирные¹⁸³, амидные¹⁸⁴ или сульфамидные¹⁸⁵ группировки предложено использовать для защиты тканей или кожи тела от действия растворителей, красителей, масел и др.

Фторсодержащие полиакрилаты или полиметилметакрилаты обладают хорошими водо-, масло- и грязеотталкивающими свойствами¹⁸⁶. Исследования полимеров с различной длиной фторированного радикала, показали, что группировки, у которых число фторированных атомов углерода меньше 5 не создают маслоотталкивающего эффекта, тогда как увеличение числа этих атомов до 8 придает полиэфирам превосходную олеофобность¹⁸⁷. При замене хотя бы одного атома фтора в ω -положении на водород эффект олеофобности полностью исчезает, а поверхностное натяжение резко возрастает. Так, для полиакрилатов с перфторалкильными заместителями, в состав которых входит 8 атомов углерода¹⁸⁸, γ_c составляет ~11 дин/см, что сопоставимо с величинами γ_c для перфторгексан-1-овой кислоты (8,6 дин/см) и перфтороктан-1-овой кислоты (7,9 дин/см). При исследовании сополимеров фторалкилакрилатов с нефторированными виниловыми мономерами γ_c увеличивается пропорционально введенному количеству последних¹⁸⁹. Если и второй мономер содержит атомы фтора, то γ_c уменьшается. По-видимому, боковые фторированные заместители ориентируются вертикально (по отношению к цепи полимера) и плотно упаковываются, подобно упаковке в молекулярных слоях перфторкарбоновых кислот. Способность к ориентации и плотной упаковке в поверхностном слое зависит от длины фторированных участков цепи и от строения и размеров боковой цепи в целом.

Влияние боковых фторированных заместителей на образование упорядоченной (синдиотактической) структуры было отмечено при исследовании полимеров, синтезированных из эфиров метакриловой кислоты и фторированных одноатомных спиртов¹⁹⁰. Полиметакриловая кислота, полученная после гидролиза таких полиэфиров, находится в синдиотактической форме. Виниловые эфиры фторкарбоновых кислот легко полимеризуются по радикальному механизму, а полученный в результате гидролиза поливиниловый спирт содержит ~80% синдиотактических диад^{191–193}.

Величина γ_c несколько увеличивается при замене линейного фторированного радикала разветвленным¹⁹⁴ в тех случаях, когда последний отделен от цепи несколькими метиленовыми группами, причем маслоотталкивающие свойства полимера исчезают¹⁹⁵. Если разветвленный радикал непосредственно связан с акриловой кислотой, то γ_c уменьшается¹⁹⁶. Такие полиэфиры предложено использовать для придания шерсти масловодоотталкивающих свойств¹⁹⁷.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Swarts, Bull. soc. chim. France, **1911**, 563.
2. P. Tarrant, H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1781 (1951).
3. F. Swarts, Bull. soc. chim. France, **1913**, 428.
4. R. Kijama, J. Osugi, S. Kusuchara, Rev. Phys. Chem. Japan, **27**, 22 (1957).
5. H. Teranishi, Там же, **28**, 9 (1958).
6. V. Caglioti, A. D. Site, M. Lenzi, A. Mele, J. Chem. Soc., **1964**, 5430.
7. V. Caglioti, M. Lenzi, A. Mele, Nature, **201**, 610 (1964).
8. A. Payaczkowski, J. W. Spoor, Chem. & Ind., **16**, 659 (1964).
9. F. Gozzo, G. Carrago, Nature, **206**, 507 (1965).
10. F. Gozzo, G. Camaggi, Tetrahedron, **22**, 1765 (1966).
11. F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2465 (1958).
12. D. Cordischi, M. Lenzi, A. Mele, Trans. Faraday Soc., **60**, 2047 (1964).
13. D. Ambros, Chem. průmysl., **11**, 60 (1960).
14. R. L. Myers, Ind. Eng. Chem., **45**, 1783 (1953).
15. De S. Pasquale, A. Mele, P. Porta, Ric. scient., **37**, 443 (1967).
16. Англ. пат. 1070294 (1967); РЖХим., **1968**, 8C211.
17. D. E. Rice, J. Polymer Sci., **6**, B, 335 (1968).
18. A. Donato, M. Lenzi, A. Mele, J. Macromol. Sci., **A1**, 429 (1967).
19. M. Lenzi, A. Mele, Nature, **205**, 1104 (1965).
20. D. Sianesi, A. Pasetti, C. Corti, Makromolek. Chem., **86**, 308 (1965).
21. D. Sianesi, Chem. & Ind., **50**, 206 (1968).
22. D. Sianesi, R. Fontanelli, Makromolek. Chem. **102**, 115 (1967).
23. D. D. Smith, R. M. Murch, O. R. Pierce, Ind. Eng. Chem., **49**.
24. F. D. Trischler, J. Hollander, J. Polymer Sci., **5**, A1, 2343 (1967).
25. F. D. Trischler, J. Hollander, Am. Chem. Soc., Polymer Preprints, **8**, 491 (1967).
26. В. А. Попомаренко, Н. М. Хомутова, Авт. свид. СССР 219|94 (1967); Бюл. изобр. **1968**, № 18.
27. В. А. Попомаренко, Н. М. Хомутова, Изв. АН СССР. Сер. хим., **1969**, 1153.
28. Ам. пат. 3125599 (1964); С. А., **60**, 13407 (1964).
29. Ам. пат. 3250808 (1966); РЖХим., **1967**, 17н82.
30. Ам. пат. 3242218 (1966); РЖХим., **1967**, 12C232.
31. Ам. пат. 3322826 (1967); РЖХим., **1968**, 18C296.
32. P. Bargabé, D. Cordischi, M. Lenzi, A. Mele, Chim. & Ind., **47**, 1060 (1965).
33. Англ. пат. 1038365 (1966); РЖХим., **1967**, 14C176.
34. Ам. пат. 3342875 (1967); РЖХим., **1969**, 5C372.
35. Ам. пат. 3136744 (1964); РЖХим., **1966**, 2C219.
36. Франц. пат. 1410554 (1965), РЖХим., **1967**, 5C250.
37. F. R. Dammont, H. S. Sharpe, H. Schonhorn, J. Polymer Sci., **3B**, 1021 (1965).
38. F. R. Dammont, T. K. Kwei, Там же, **5A**, 761 (1967).
39. Ам. пат. 3274295 (1966); РЖХим., **1968**, 7C206.
40. M. Hauptchein, J. M. Lesser, J. Am. Chem. Soc., **78**, 676 (1956).
41. F. F. Rust, F. H. Seubold, W. E. Vaughan, Там же, **70**, 4253 (1948).
42. G. Fuller, F. F. Rust, Там же, **80**, 6148 (1958).

43. E. G. Howard, P. B. Sargeant, C. G. Krespan, Там же, **89**, 1422 (1967).
 44. Ам. пат. 3039995 (1962); С. А., **58**, 1372 (1963).
 45. E. G. Howard, P. B. Sargeant, J. Macromol. Sci., **A1**, 1011 (1967).
 46. Англ. пат. 1020678 (1966); РЖХим., **1967**, 2C276.
 47. Ам. пат. 3342777 (1967); РЖХим., **1969**, 5C327.
 48. Франц. пат. 1391570 (1963); С. А., **63**, 8580 (1965).
 49. Ам. пат. 3069396 (1962); РЖХим., **1966**, 17C660.
 50. W. J. Middleton, H. W. Jacobson, R. E. Putnam, H. C. Walter, D. G. Pye, W. H. Sharkey, J. Polymer Sci., **3**, A, 4115 (1965).
 51. Ам. пат. 3069395 (1962); С. А., **59**, 1493 (1963).
 52. Ам. пат. 3069397 (1962); РЖХим., **1965**, 8C253.
 53. Ам. пат. 3113936 (1963); С. А., **60**, 4012 (1964).
 54. W. J. Middleton, J. Org. Chem., **30**, 1395 (1965).
 55. Ам. пат. 3012995 (1959); С. А., **56**, 6141 (1962).
 56. A. L. Henne, R. L. Palley, R. M. Alt, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3370 (1950).
 57. H. Shechter, F. Copeland, Там же, **72**, 3371 (1950).
 58. Англ. пат. 719877 (1954); С. А., **49**, 10667 (1955).
 59. Ам. пат. 3067173 (1962); С. А., **59**, 10310 (1963).
 60. Ам. пат. 2870213 (1959); С. А., **53**, 9061 (1959).
 61. Англ. пат. 809754 (1959); С. А., **53**, 19452 (1959).
 62. J. F. Harris, F. W. Stacey, J. Am. Chem. Soc., **75**, 749 (1968).
 63. W. H. Sharkey, Amer. Chem. Soc., Polymer Preprints, **7**, 275 (1966).
 64. Ам. пат. 3032537 (1962); С. А., **57**, 7441 (1962).
 65. A. L. Bagley, J. M. Bruce, J. N. Coker, H. W. Jacobson, W. H. Sharkey, J. Polymer Sci., **4**, A1, 2617 (1966).
 66. Ам. пат. 3240765 (1966); РЖХим., **1967**, 14C201.
 67. W. Sharkey, Химия и технол. полимеров, **1967**, 111.
 68. Ам. пат. 3047545 (1962); РЖХим., **1964**, 6C191.
 69. B. C. Anderson, J. Polymer Sci., **4B**, 283 (1966).
 70. Ам. пат. 3255156 (1966); РЖХим., **1967**, 15C273.
 71. Ам. пат. 3032536 (1962); РЖХим., **1964**, 1C147.
 72. R. G. Jones, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2346 (1947).
 73. V. C. R. McLoughlin, J. Thrower, Chem. a. Ind., **36**, 1557 (1964).
 74. W. L. Pummer, J. M. Antonucci, Am. Chem. Soc., Polymer Preprints, **7**, 1071 (1966).
 75. J. L. Cotter, G. J. Knight, J. M. Lancaster, W. W. Wright, J. Appl. Polymer Sci., **12**, 2481 (1968).
 76. A. G. Pittman, W. L. Wasley, Nath. Appl. 6602167 (1966); С. А., **66**, 11821 (1967).
 77. Ам. пат. 2732370 (1956); С. А., **50**, 8249 (1956).
 78. W. L. Pummer, L. A. Wall, J. Res. Nat. Bur. Stand., **A70**, 233 (1966).
 79. A. G. Pittman, B. A. Ludwig, D. L. Sharp, J. Polymer Sci., **6**, A1, 1741 (1968).
 80. C. K. Chiklis, H. C. Haas, Там же, **6**, A1, 2573 (1968).
 81. E. J. Vandenberg, R. F. Heck, D. S. Breselow, Там же, **41**, 519 (1959).
 82. Ам. пат. 2820025 (1958); С. А., **52**, 5872 (1958).
 83. Ам. пат. 2975161 (1961); РЖХим., **1962**, 14П168.
 84. Ам. пат. 2991277 (1961); С. А., **55**, 27940 (1961).
 85. Ам. пат. 2991278 (1961); С. А., **55**, 27988 (1961).
 86. Англ. пат. 810515 (1959); С. А., **53**, 23044 (1959).
 87. Пат. ФРГ 1040248 (1958); С. А., **54**, 25939 (1960).
 88. Пат. ФРГ 1237782 (1967); С. А., РЖХим., **1968**, 21C277.
 89. А. Я. Якубович, И. Н. Беляева, П. О. Гитель, В. В. Смоляницкая, Л. В. Санкина, ЖОХ, **37**, 847 (1967).
 90. W. S. Durrell, E. C. Stump, G. Westmoreland, C. D. Padgett, J. Polymer Sci., **3A**, 4065 (1965).
 91. Ам. пат. 3132123 (1964); РЖХим., **1965**, 18C175.
 92. Ам. пат. 2975163 (1961); С. А., **55**, 16004 (1961).
 93. Англ. пат. 812116 (1959); С. А., **53**, 14585 (1959).
 94. Ам. пат. 3114778 (1963); С. А., **60**, 6750 (1964).
 95. Ам. пат. 3180895 (1965); С. А., **63**, 1701 (1965).
 96. Англ. пат. 953152 (1964); С. А., **61**, 5884 (1964).
 97. Англ. пат. 1106343 (1968); РЖХим., **1969**, 8C288.
 98. Франц. пат. 1485420 (1967); РЖХим., **1968**, 16C189.
 99. Франц. пат. 1428964 (1966); РЖХим., **1967**, 10C231.
 100. Ам. пат. 3310606 (1967); РЖХим., **1968**, 15C155.
 101. Ам. пат. 3308107 (1967); РЖХим., **1968**, 14C131.
 102. Ам. пат. 3282875 (1966); РЖХим., **1968**, 24C251.
 103. Ам. пат. 3371064 (1968); РЖХим., **1969**, 15C234.
 104. W. J. Pummer, L. A. Wall, J. Res. Nat. Bur. Stand., **A70**, 233 (1966).

105. D. W. Brown, L. A. Wall, SPE Trans., **3**, 300 (1963).
106. L. A. Wall, D. W. Brown, J. Polymer Sci., **4**, C, 1151 (1963).
107. Ам. пат. 3192190 (1965); РЖХим., **1966**, 19C247.
108. W. J. Pittner, L. A. Wall, SPE Trans., **3**, 220 (1963).
109. Ам. пат. 3361685 (1968); РЖХим., **1969**, 8H40.
110. A. G. Pittman, D. L. Sharp, J. Polymer Sci., **3**, B, 379 (1965).
111. Ам. пат. 3358002 (1967); РЖХим., **1969**, 15C295.
112. Ам. пат. 3372152 (1968); РЖХим., **1969**, 15C267П.
113. Ам. пат. 3366610 (1968); РЖХим., **1969**, 8C320.
114. Л. С. Слеккина, З. А. Роговин, Высокомол. соед., **59**, 37 (1967).
115. Л. С. Слеккина, З. А. Роговин, Там же, **59**, 348 (1967).
116. Ам. пат. 2983626 (1962); РЖХим., **1963**, 1T299.
117. M. Haupertschein, C. S. Stokes, E. A. Nodiff, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4005 (1952).
118. M. Haupertschein, J. F. O'Brien, C. S. Stokes, R. F. Filler, Там же, **75**, 87 (1953).
119. R. Filler, J. F. O'Brien, J. V. Fenner, M. Haupertschein, Там же, **75**, 966 (1953).
120. Ам. пат. 3240800 (1966); РЖХим., **1967**, 12C231.
121. W. Postelnek, Ind. Engng. Chem., **50**, 1602 (1958).
122. Ам. пат. 3044988 (1962); РЖХим., **1964**, 6C173.
123. W. Postelnek, Rubber World, **136**, 543 (1957).
124. W. R. Griffin, Там же, **136**, 687 (1957).
125. И. М. Долгопольский, Х. А. Добина, В. С. Фихтенгольц, С. А. Камышева, М. И. Синайская, Л. Г. Балашова, Р. В. Золотарева, Высокомол. соед., **A9**, 1536 (1967).
126. E. V. Gouinlock, C. J. Verbanick, G. C. Schweiker, J. Appl. Polymer Sci., **1**, 361, (1959).
127. Англ. пат. 798824 (1958); С. А., **53**, 2685 (1959).
128. Ам. пат. 3332902 (1967); РЖХим., **1969**, 5C390.
129. Г. П. Налетов, В. И. Максимова, Авт. свид. СССР 172988 (1965); РЖХим., **1967**, 1C284.
130. А. К. Петров, Б. В. Макаров, Г. Г. Якобсон, ДАН, **179**, 356 (1968).
131. Л. М. Ягупольский, Б. Ф. Маличенко, ЖОХ, **32**, 3035 (1962).
132. Е. Л. Зайцева, А. Я. Якубович, Там же, **36**, 1864 (1966).
133. И. Л. Кнунянц, Н. П. Гамбарян, Б. Р. Лившиц, Л. А. Симонян, Авт. свид. 179764 (1966); РЖХим., **1967**, 2H175.
134. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, Изв. АН СССР. Сер. хим., **1965**, 1649.
135. В. В. Коршак, И. Ф. Мануарова, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, Высокомол. соед., **7**, 1813 (1965).
136. С. С. Карапетян, А. Я. Якубович, И. Л. Кнунянц, Там же, **6**, 1550 (1964).
137. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, ДАН, **156**, 880 (1964).
138. В. В. Коршак, И. Л. Кнунянц, С. В. Виноградова, Н. П. Гамбарян, В. А. Панкратов, Б. Р. Лившиц, Авт. свид. 170662 (1965); РЖХим., **1966**, 4C236.
139. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, Высокомол. соед., **7**, 1689 (1965).
140. Англ. пат. 1079516 (1967); РЖХим., **1969**, 4C285.
141. J. M. Cox, B. A. Wright, W. W. Wright, J. Appl. Polymer Sci., **8**, 2935 (1964).
142. L. A. Wall, S. Straus, J. Res. Natl. Bur. Std., **65A**, 227 (1961).
143. J. M. Cox, B. A. Wright, W. W. Wright, J. Appl. Polymer Sci., **8**, 2951 (1964).
144. Б. Ф. Маличенко, В. И. Феоктистова, А. Е. Нестеров, Высокомол. соед., **B11**, 543 (1969).
145. Ам. пат. 3220978 (1965); РЖХим., **1967**, 12C230.
146. И. П. Лосев, О. В. Смирнова, С. Б. Ерофеева, Авт. свид. СССР 170665 (1965); РЖХим., **1966**, 4C238.
147. Г. Шнелл, Химия и физика поликарбонатов, «Химия», М., 1967, стр. 159, 169, 171.
148. А. Я. Якубович, Н. Н. Стефановская, Л. П. Михайловский, С. Л. Фаерман, О. П. Соловьева, С. М. Розенштейн, В. А. Гинсбург, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **6**, 712 (1961).
149. J. A. Powell, R. K. Graham, J. Polymer Sci., **3**, A, 3451 (1965).
150. Ам. пат. 3177187 (1965); РЖХим., **1966**, 14C277.
151. Ам. пат. 2642416 (1953); С. А., **48**, 5880 (1954).
152. Ам. пат. 3248260 (1966); РЖХим., **1967**, 13C251.
153. Ам. пат. 2834763 (1958); С. А., **53**, 15649 (1959).
154. Ам. пат. 2877207 (1959); С. А., **53**, 12751 (1959).

155. E. F. Degering, G. J. Caldarella, G. H. Haines, *J. Polymer Sci.*, **3**, A, 3635 (1965).
156. Ам. пат. 3249596 (1966); РЖХим., 1967, 13C232.
157. Ам. пат. 2947732 (1960); С. А., 54, 26018 (1960).
158. Англ. пат. 763674 (1956); С. А., 51, 14788 (1957).
159. Ам. пат. 3025279 (1962); РЖХим., 1963, 13T66П.
160. F. A. Bovey, J. F. Abere, G. B. Rathmann, C. L. Sandberg, *J. Polymer Sci.*, **15**, 520 (1955).
161. R. H. Wiley, G. M. Brauer, Там же, **3**, 647 (1948).
162. C. E. Rehberg, C. H. Fischer, *Ind. Engng. Chem.*, **40**, 1431 (1948).
163. G. B. Rathmann, F. A. Bovey, *J. Polymer Sci.*, **15**, 544 (1955).
164. F. A. Bovey, J. F. Abere, Там же, **15**, 537 (1955).
165. Ам. пат. 2826564 (1958); С. А., 52, 10630 (1958).
166. H. C. Hamlin, *Product. Eng.*, **25**, 161 (1954).
167. H. Rosenberg, J. C. Mosteller, *Ind. Engng. Chem.*, **45**, 2283 (1953).
168. H. C. Hamlin, *Nat. Acad. Sci., Nat. Res. Council Publ.*, **1954**, № 370, 131; С. А., 50, 10442 (1956).
169. P. J. Stedry, J. F. Abere, A. M. Borders, *J. Polymer Sci.*, **15**, 558 (1955).
170. Ам. пат. 2900355 (1959); С. А., 54, 949 (1960).
- 171. J. H. Kleinpeter, U. S. At. Energy Comm., HW — 50131 (1967); С. А., 55, 24068 (1961).
172. Ам. пат. 2811501 (1957); С. А., 52, 1666 (1958).
173. C. L. Sandbery, F. A. Bovey, *J. Polymer Sci.*, **15**, 553 (1955).
174. F. W. Knobloch, H. C. Hamlin, *PB Rept.*, 131998, 36; С. А., 54, 12633 (1960).
175. Японск. пат. 21074 (1968); РЖХим., 1969, 15C228П.
176. Ам. пат. 2628958 (1953); С. А., 47, 5728 (1953).
177. Ам. пат. 3006901 (1958); С. А., 56, 3614 (1962).
178. Ам. пат. 2931790 (1960); С. А., 54, 14798 (1960).
179. A. G. Pittman, U. S. Dept. Agr., ARS-74-29 (1964); С. А., 66, 105811 (1967).
180. Ам. пат. 3235421 (1966); РЖХим., 1967, 12C279.
181. Японск. пат. 23923 (1967); РЖХим., 1969, 8Н30П.
182. Японск. пат. 20466 (1968); РЖХим., 1969, 15С248.
183. Англ. пат. 1118007 (1968); РЖХим., 1969, 7Н91П.
184. Ам. пат. 3304278 (1967); РЖХим., 1969, 4С221.
185. Франц. пат. 1368897 (1964); РЖХим., 1965, 18Р409.
186. Ам. пат. 3386977 (1968); РЖХим., 1969, 15С247П.
187. W. Bergheim, H. Puhle, *Textilveredlung*, **2**, 463 (1967).
188. M. K. Bernstein, W. A. Zimmerman, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1207 (1962).
189. K. Tamagibuchi, Am. Chem. Soc., *Polymer Preprints*, **8**, 631 (1967).
190. Л. Д. Будовская, Е. Н. Ростовский, А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Высокомол. соед., **Б9**, 412 (1967).
191. K. Fujii, S. Brownstein, A. M. Eastham, *J. Polymer Sci.*, **6**, A1, 2377 (1968).
192. Л. Д. Будовская, Е. Н. Ростовский, А. В. Сидорович, А. И. Колыцов, Е. В. Кувшинский, Высокомол. соед., **Б11**, 850 (1969).
193. Е. Н. Ростовский, Л. Д. Будовская, А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Там же, **Б9**, 4 (1967).
194. A. G. Pittman, D. L. Sharp, B. A. Ludwig, Am. Chem. Soc., *Polymer Preprints*, **7**, 1093 (1966); С. А., 66, 29282 (1967).
195. A. G. Pittman, D. L. Sharp, *Textile Res. J.*, **35**, 190 (1965).
196. A. G. Pittman, D. L. Sharp, B. A. Ludwig, *J. Polymer Sci.*, **6**, A1, 1729 (1968).
197. A. G. Pittman, W. L. Walsey, Ам. пат. 6608654 (1966); С. А., 66, 116657 (1967).

Институт химии высокомолекулярных соединений
АН УССР, Киев