

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 атомами 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 претендуя 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<sup>1, 2</sup> 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  $\sim 90$  ккал/моль, тогда как у фторированных эфиров она выше на  $\sim 10$  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.

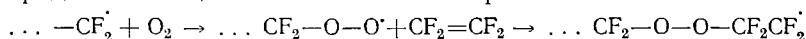
### А. Гетероцепные полиэфиры и политиоэфиры

#### 1. Взаимодействие фторсодержащих олефинов с кислородом

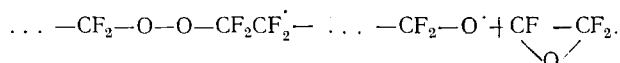
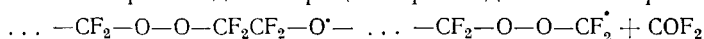
В начале века Свартс показал<sup>3</sup>, что при окислении фторированных олефинов кислородом образуются ацилгалогениды. Впоследствии<sup>4, 5</sup>, при дальнейшем исследовании этого процесса, была отмечена тенденция системы перфторолефин — кислород к взрыву. При окислении тетрафторэтилена молекулярным кислородом при атмосферном давлении<sup>6</sup> с применением в качестве инициатора ультрафиолетовых либо рентгеновских лучей или под влиянием повышенной температуры наряду с простыми продуктами окисления  $(\text{COF}_2, \text{CF}_2-\text{CF}_2, \text{CF}_2-\text{CF}_2 \text{ и др.})$  образуется

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 механизму<sup>7</sup>. В отсутствие инициаторов жидкий тетрафторэтилен при повышенном давлении сополимеризуется с кислородом, образуя эластичный продукт, содержащий 0,76 моля кислорода на 1 моль тетрафторэтилена<sup>8</sup>. В присутствии озона удается уменьшить индукционный период реакции между кислородом и тетрафторэтиленом, однако на состав сополимера наличие озона влияния не оказывает<sup>9, 10</sup>. На основании изучения спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  установлено, что сополимер обладает гомогенной структурой  $(-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O}-\text{O}-)_x$ . По-видимому, окисление галогидированных олефинов протекает аналогично реакции сополимеризации<sup>11</sup>, когда один из мономеров не способен к гомополимеризации. Изучение кинетики окисления тетрафторэтилена молекулярным кислородом<sup>12</sup> под влиянием  $\gamma$ - или рентгеновских лучей подтвердило предположение об образовании промежуточных продуктов перекисного характера. Взаимодействие тетрафторэтилена с кислородом является процессом автоокисления олефинов, который ускоряется в присутствии следов

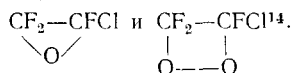
озона, что, очевидно, связано с радикальной сополимеризацией олефинов с кислородом. Рост цепи может быть изображен схемой<sup>10</sup>:



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

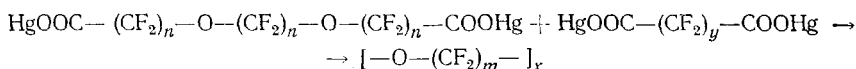


Образование в качестве одного из главных продуктов реакции перекисного полимера с молекулярным весом до 1000 было отмечено также при окислении хлортрифторэтилена<sup>13</sup>. В качестве побочных продуктов в этом процессе были выделены  $\text{COF}_2$ ,  $\text{COFCl}$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{COCl}$  и, по-видимому,

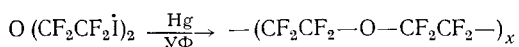


При нагревании перекисных полимеров в атмосфере азота наряду с газообразными продуктами образуется полимер  $(-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O}-)_x$ <sup>8</sup>, обладающий высокой термической и химической устойчивостью. Политетрафтороксиэтилен образует кристаллический и достаточно хорошо ориентированный полимер со спиралеобразной конформацией макроцепей<sup>15</sup>.

Полиэфиры с большим числом последовательно связанных дифторметиленовых групп могут быть получены при совместном пиролизе ртутных солей перфтордикарбоновых кислот по схеме<sup>16</sup>:



При пиролизе указанного полимера до 400° происходит частичное сшивание его цепей. При нагревании иодидов в присутствии ртути по схеме<sup>17</sup>:



удалось получить полиэфиры с  $\bar{M}_n \sim 40\,000$ . Их температура стеклования лежит вблизи  $-65^\circ$ . Они стойки к действию растворителей и обладают высокой термостабильностью. Заметное разложение таких полиэфиров наблюдается при температурах выше  $500^\circ$ . Эта величина не только превышает температуру разложения нефторированных полиэфиров, но и превосходит температуру разложения даже такого термически устойчивого полимера как политетрафторэтилен. В результате исследования термической деструкции политетрафторэтиленоксида<sup>18</sup> было найдено, что максимальная скорость его разложения наблюдается при  $628^\circ$ , при этом энергия активации процесса разложения равна  $98 \text{ ккал/моль}$ , тогда как для политетрафторэтилена эти величины равны  $568^\circ$  и  $85 \text{ ккал/моль}$  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  $\gamma$ -лучей образуются главным образом газообразные продукты<sup>19</sup>, основная масса которых состоит из  $\text{COF}_2$  и  $\text{CF}_3\text{—COF}$ , и небольшого количества взрывчатого полимера с  $M=120\text{—}330$ . Бóльший выход полимерных продуктов удалось получить при использовании в качестве инициатора УФ-света. Содержание кислорода в сополимере зависит от температуры реакции и длины волны применяемого света<sup>20</sup>. При фотохимической сополимеризации перфторпропилена и кислорода при  $-60^\circ$  образуется сополимер  $[-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-]_x$ , а с повышением температуры сополимеризации количество перекисных групп в сополимере возрастает<sup>21</sup>. При нагревании или дополнительном облучении содержание кислорода в сополимере уменьшается. Соплимеры 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  $350^\circ$ . Структура элементарного звена полимера  $(-\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-)$  была установлена в результате изучения их спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  и химическим методом<sup>22</sup>.

## 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 заподимеризовать в присутствии



катализаторов типа кислот Льюиса<sup>23</sup> с образованием термостабильного полиэфира с  $M \approx 230\,000$ . Перекисные инициаторы и  $\gamma$ -лучи не вызывают полимеризации этого мономера<sup>23</sup>. Олигоэфиры с  $M=1000\text{—}4000$  были получены из окиси трифторпропилена в присутствии катализаторов анионного или катионного типов<sup>24, 25</sup>. 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 связи<sup>24</sup>. В присутствии катализаторов катионного типа высокомолекулярные полиэфиры образуются также и из других окисей, например, из окиси 1-винил-2,2,3,3-тетрафторциклобутана<sup>26, 27</sup>.

В качестве катализаторов полимеризации перфторированных окисей применяют активированный уголь<sup>28, 29, 30</sup>, фторид щелочного металла<sup>29, 31</sup> или  $\gamma$ -лучи<sup>32</sup>. Полиэфиры из окиси перфторпропилена имеют состав  $\text{F}-(\text{C}_3\text{F}_6\text{O}-)_x-\text{CF}-\text{COF}$ .



Для повышения стабильности этого поли-

эфира<sup>30</sup> или сополимера окиси перфторпропилена с окисью тетрафторэтилена<sup>33</sup> 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  $-\text{CF}_2\text{H}$ -группы<sup>34</sup>.

Фторсодержащие теоокси образуют гомополимеры или сополимеры в присутствии инициаторов радикального типа или под воздействием УФ-света<sup>35</sup>. Фторсодержащие политеоэферы обладают повышенной огнестойкостью и химической устойчивостью, а также могут быть использованы в качестве пластификаторов, например для политетрафторэтилена.

Полиэферы из окиси перфторпропилена обладают чрезвычайно ценными свойствами<sup>21</sup> 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  $250^\circ$ , устойчивы к радиации, что выгодно отличает их от политетрафторэтилена, негорючи и малотоксичны. Жидкие полиэферы сохраняют значение вязкости в широком интервале температур и применяются в качестве смазочных материалов. Эти полиэферы выдерживают нагревание до  $410^\circ$ , а низкомолекулярные полиэферы могут быть даже перегнаны при  $490^\circ$  без разложения. Пленки из фторированных полиэферов обладают удовлетворительной механической прочностью и не теряют эластичности при температурах  $-80^\circ$ <sup>36</sup>. 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 диоксидов перфтордиенов (упоминание о синтезе первых представителей фторсодержащих диоксидов и их полимерах появилось в литературе<sup>37, 38</sup>), или сшивки макроцепей полиэфера на стадии декарбосилирования концевых групп.

### 3. Соплимеризация окисей и олефинов

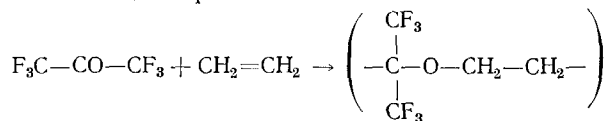
Определенный интерес представляют сополимеры фторированных окисей и нефторированных олефинов. Окиси перфторолефинов легко образуют блок-сополимеры с нефторированными виниловыми мономерами (стирол, бутадиев, изопрен, метилметакрилат и др.) в присутствии щелочных металлов или их комплексов с ароматическими соединениями<sup>39</sup>. Блок-сополимеры обладают повышенной стойкостью к действию органических растворителей, повышенной ударной прочностью, огнестойкостью и низкой газопроницаемостью. Фторсодержащие полиэферы могут быть также получены путем сополимеризации нефторированных окисей, например окиси этилена и высокофторированных олефинов (перфторпропилен, трифторхлорэтилен), в присутствии перекисных инициаторов или при облучении смеси мономеров УФ-светом<sup>40</sup>. 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  $150^\circ$ , названный выше сополимер в этих условиях устойчив.

### 4. Полимеризация кетонов или теокетонов 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<sup>41, 42</sup>. 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 процессов<sup>43</sup>. Карбонильная группа фторированных

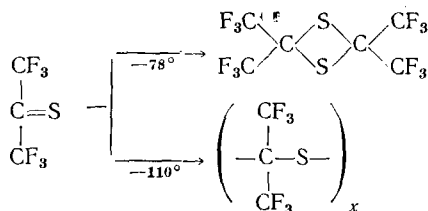
кетонaв напoминает слабо поляризованную двойную связь олефинов, что облегчает их участие в реакциях, протекающих по свободно-радикальному механизму по сравнению с нефторированными аналогами. В присутствии перекиси *трет*.-бутила гексафторацетон способен присоединяться как к простым низкомолекулярным продуктам (углеводороды, эфиры, альдегиды и др.), так и к высокомолекулярным соединениям, например к полиэтилену<sup>43</sup>. Следует отметить, что фторированные кетоны легко распадаются на радикалы под влиянием УФ-света. Из них наименее устойчивым в этих условиях является, по-видимому, гексафторциклобутанон. Последний уже при комнатной температуре теряет карбонильную группу, превращаясь в перфторциклопропан<sup>44</sup>. При низких температурах гексафторциклобутанон в присутствии уксуснокислого натрия полимеризуется с образованием линейного полиэфира.

Олефины легко сополимеризуются с гексафторацетоном в присутствии перекисных инициаторов<sup>45, 46</sup>:



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 пленки<sup>45</sup>. В сополимеризацию с полифторированными кетонами могут вступать не только олефины, но и ряд других веществ, которые не образуют гомополимеров (CO, SO<sub>2</sub> и др.). Такие сополимеры могут найти применение для защиты металлов, как адгезивы для слоистых композиций и для повышения эластичности полимеров<sup>47</sup>. Полимерные фторированные кетоны в присутствии перекисных инициаторов сополимеризуются с полиолефинами, полиэфирами или полиамидами, улучшая огнестойкость, адгезию и окрашиваемость последних<sup>48</sup>. 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, бензтиолы<sup>49, 50</sup>, изопропилаты алюминия или титана<sup>51</sup>), так и без них<sup>52</sup>. 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 жидкие продукты. С уменьшением количества углеродных атомов тиокетона полимеризация облегчается и образуются твердые высокомолекулярные полимеры со сравнительно невы-

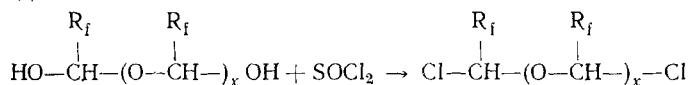
сокими температурами плавления. Полимеры фторированных тиокетонов мало устойчивы, их деполимеризация протекает при  $-78^{\circ}$ <sup>51, 53</sup> или при комнатной температуре<sup>50</sup>. Однако в некоторых случаях их устойчивость высока, что позволяет получать из них эластичные пленки или волокна, устойчивые к действию растворителей<sup>49, 52</sup>.

Гексафтортиоацетон легко образует аддукты состава 1:1 с олефинами, имеющими аллильный атом водорода<sup>54</sup>, что позволило провести модификацию природного полиизопрена<sup>54</sup> и других полидиенов, таких как полибутадиен, неопрен<sup>55</sup> гексафтортиоацетоном. После такой обработки содержание фтора в полимере достигает 43%.

### 5. Полимеризация альдегидов и тиоальдегидов

Фторсодержащие альдегиды типа  $R_f - \text{CHO}$  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<sup>56, 57</sup>. Образующийся в результате самопроизвольной полимеризации фторалля полиэфир плавится около  $50^{\circ}$  и легко деполимеризуется при нагревании. В процессе более детального исследования условий полимеризации фторированных альдегидов были установлены некоторые закономерности этого процесса<sup>58</sup>. При полимеризации низших альдегидов более активными являются перекисные инициаторы, тогда как кислые катализаторы ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ) 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 галоидом<sup>59</sup>:



Полиальдегиды, содержащие атомы фтора и хлора, например, полидифторхлорацетальдегид, менее стойки к действию повышенных температур, чем полиперфторальдегиды<sup>60</sup> и деполимеризуются уже при  $180^{\circ}$ , образуя мономерный альдегид.

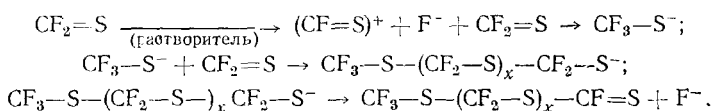
Полифторальдегиды можно применять в качестве покрытий на металле. Они нерастворимы в органических растворителях, масло- и гидрофобны, не разлагаются при контакте с дымящей азотной кислотой, кипящими щелочами, но разлагаются в кипящей серной кислоте. Эти полимеры не горючи и не поддерживают горения даже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

Значительный интерес представляют сополимеры формальдегида и фторированных альдегидов. Сополимеризация этих мономеров протекает при низких температурах в присутствии четвертичных аммонийных солей<sup>61</sup>. После защиты концевых гидроксильных групп получают достаточно стабильный полимер, обладающий хорошими механическими свойствами в интервале температур от  $-78$  до  $+200^{\circ}$ .

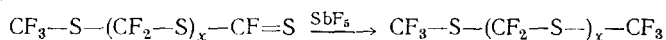
Фторсодержащие политиоэферы легко могут быть получены полимеризацией таких фторсодержащих тиокарбонильных соединений, как тиоальдегиды или тиоацилгалогениды. В некоторых случаях полимеризация этих соединений протекает самопроизвольно<sup>62</sup>. Тиокарбонилфто-

рид является простейшим мономером, используемым для этой цели. Он может полимеризоваться как по анионному<sup>63, 64</sup>, так и по свободно-радикальному<sup>65</sup> механизмам. В качестве катализаторов полимеризации тиокарбонильных соединений применяются диметилформамид<sup>50, 63</sup>, изо-пропилаты титана или алюминия<sup>63, 64</sup>, эфират трехфтористого бора<sup>50</sup>. Инициаторами свободно-радикальной полимеризации фтортиокарбонильных мономеров могут быть УФ-свет<sup>65, 66</sup> или борорганические соединения в сочетании с кислородом или окислителями<sup>65</sup>.

Политиокарбонилфторид с  $M=2000-5000$  образуется уже при хранении мономера<sup>50</sup>. В присутствии каталитических количеств диметилформамида при  $-78^\circ$  тиокарбонилфторид легко превращается в полимер строения  $(-CF_2-S-)_x$ . Иницирование анионной полимеризации тиокарбонилфторида, рост и обрыв цепи могут быть изображены следующей схемой:

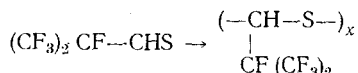


Этот политиоэфир содержит концевые тиокарбонильные группы  $-CF=S$  и незначительные количества карбонильных групп  $-CF=O$ , обнаруженных в ИК-спектре полимера<sup>50</sup>. Величина характеристической вязкости, измеренная для 0,1% раствора полимера в хлороформе, изменялась от 3 до 6<sup>50, 64</sup>, а молекулярный вес, определенный осмометрическим методом, достигал при этом 300 000—400 000<sup>67</sup>. Политиокарбонилфторид представляет собой упругий и жесткий полимер с т. пл.  $\sim 35^\circ$ , т. стекл.  $-118^\circ$  и т. разл.  $175^\circ$ . Он легко перерабатывается в пленки ( $\sigma=770 \text{ кг/см}^2$ ,  $\epsilon=90\%$ ). Этот полимер устойчив к кратковременному действию кипящей азотной кислоты и кипящих растворов едких щелочей. Под воздействием аминов политиокарбонилфторид разрушается очень быстро<sup>63</sup>. 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 сурьмой<sup>50</sup>, 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 тиоацилфторидами<sup>63</sup>, например, с  $CHFCl-CF=S$ . Интересно отметить, что гомополимеры тиоацилфторидов<sup>51</sup> разрушаются щелочами уже при комнатной температуре<sup>50</sup>.

Высшие фторированные тиаальдегиды легко полимеризуются с образованием жидких или твердых высокомолекулярных соединений<sup>68</sup>. Кристаллические политиоэфиры с разветвленным фторированным радикалом, уменьшающим их растворимость в органических растворителях, были получены при полимеризации фторированного тиоизобутиральдегида<sup>69</sup>:



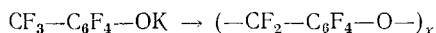
Температура разложения этого полимера  $\sim 200^\circ$ .



Получен ряд сополимеров фторированных тиокарбонильных соединений с другими мономерами. Не кристаллизующиеся при низких температурах эластомеры образуются при сополимеризации тиокарбонилфторида с различными олефинами<sup>70</sup> (этилен, 2-бутен, стирол, бутадиев, винилфторид). Эти сополимеры более устойчивы к термодеструкции и легче перерабатываются в изделия. Соплимеры тиокарбонилфторида и тиокарбонилхлоридфторида весьма устойчивы к действию концентрированной азотной кислоты<sup>66</sup>. Уменьшить склонность к кристаллизации политиокарбонилфторида удалось сополимеризацией его с тиацетилфторидом в присутствии каталитических количеств алкоголятов алюминия или титана<sup>71</sup>.

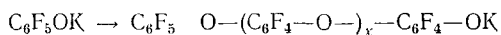
### 5. Ароматические полиэфиры и политииоэфиры

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



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

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



Температура размягчения полиперфтор-*p*-фениленоксида с  $M \approx 12\,000$  превышает  $100^\circ$ <sup>74</sup>.

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

Однако термическая устойчивость этих полиэфиров и политииоэфиров оказалась ниже, чем у их нефторированных аналогов. Аналогичная зависимость отмечалась также при исследовании термодеструкции перфторполифениленов<sup>75</sup>. По-видимому, введение в цепи полимеров фторированных фенильных ядер не приведет к получению продукта более термостойкого, чем его нефторированный 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 политииоэфиры

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  $R_1-O-CH=CH_2$  или  $R_1-CH_2-O-CH=CH_2$ . Полимеризация нефторированной 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 эфиры<sup>76</sup> или  $\alpha, \alpha$ -дигидроперфтор-*n*-алкилвиниловые эфиры<sup>77</sup> способны полимеризоваться в присутствии перекиси бензоила или УФ-света, тогда как пентафторфенилвиниловый эфир<sup>78</sup> 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 мономеров<sup>79</sup>. В работах последних лет<sup>80</sup> отмечено, что упоминавшиеся в ранних публикациях катализаторы или вообще не активны, или обладают очень малой активностью.

В этом отношении фторалкилвиниловые эфиры напоминают их нефторированные 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 нефторированных аналогов) являются катализаторы типа Фриделя — Крафтса. В качестве таких катализаторов были использованы хлористый алюминий<sup>78</sup>, эфират трехфтористого бора<sup>77, 80–82</sup> или газообразный трехфтористый бор<sup>78, 80</sup> 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 полиэфира<sup>80</sup>.

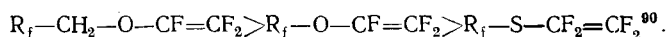
Присутствие в полимере боковых фторированных заместителей сообщает ему ряд ценных свойств: огнестойкость, гидро- и олеофобность, что позволяет использовать эти материалы в качестве защитных покрытий для металла, тканей, бумаги и др. Весьма интересным свойством таких полиэфиров, в особенности полиэфиров, полученных из мономеров с разветвленными фторированными радикалами, является чрезвычайно малая величина критического поверхностного натяжения смачивания. Например, для полигептафторизопропилвинилового эфира  $\gamma_c = 14,2$  дин/см<sup>79</sup>. Ряд фторсодержащих полиэфиров, подобно их нефторированным аналогам, предложено использовать в качестве адгезивов<sup>77</sup>.

Определенный интерес представляют сополимеры фторалкилвиниловых эфиров с различными виниловыми мономерами. Сополимеризацию можно проводить в блоке, эмульсии или суспензии в присутствии инициаторов свободно-радикальной полимеризации<sup>83</sup>. В качестве инициаторов полимеризации были использованы перекись лаурила<sup>84</sup> или окислительно-восстановительные системы на основе персульфата аммония<sup>85–87</sup>.

При этом в состав сополимера входит, как правило, меньшее количество фторалкилвинилового эфира, чем то, которое имелось в смеси мономеров<sup>84</sup>. Присутствие в цепи сополимера полифторалкокисильного заместителя придает полимерам повышенную пластичность. Сополимеры трифторэтилвинилового эфира и тетрафторэтилена приобретают способность к переработке в изделия обычными методами<sup>85</sup>. Введение в цепи поливинилхлорида этого же мономера повышает его термическую и химическую устойчивость, что позволяет использовать эти сополимеры для защитных покрытий по металлу<sup>85</sup>. Даже небольшие количества трифторэтилвинилового эфира придают сополимерам его с винилхлоридом и другими виниловыми мономерами повышенную термостойкость и улучшают устойчивость к действию растворителей<sup>84, 86</sup>. Весьма перспективным может оказаться использование этих мономеров для синтеза каучуков специального назначения. Наполненные сажей сополимеры перфторбутадиена и полифторалкилвиниловых эфиров легко вулканизируются с образованием масло-бензостойких резин. Их устойчивость к кислороду и высоким температурам выше, чем у каучуков на основе сополимеров нефторированных бутадиена и акрилонитрила<sup>87</sup>. 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 водостойкость<sup>88</sup>.

## 2. Полимеры и сополимеры алкилперфторвиниловых и аллиловых эфиров и тиоэфиров

В противоположность виниловым эфирам с нефторированной двойной связью, перфторвиниловые эфиры легко полимеризуются в присутствии инициаторов свободно-радикальных процессов. Для полимеризации этих мономеров были использованы следующие инициаторы: перекись бензоила<sup>89</sup>,  $\gamma$ -лучи<sup>90</sup> или тетрафторгидразин<sup>91</sup>. Перфторвинилтиоэфиры в присутствии перекиси бензоила не полимеризуются<sup>89</sup>. В общем случае способность к полимеризации этих мономеров уменьшается в следующем порядке:

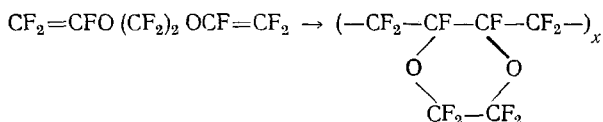


В таком же порядке изменяется и величина молекулярного веса полимеров. Следует отметить, что тиоэфиры  $R_f-S-CF=CF_2$  не только сами плохо полимеризуются, но и ингибируют полимеризацию других виниловых мономеров<sup>90</sup>, вероятно, за счет захвата электрона вакантной орбитой атома серы. Полиэфиры из фторсодержащих аллиловых эфиров были получены из соответствующих мономеров в присутствии персульфатов<sup>92</sup>. Их используют как адгезивы для крепления галоидированных полимеров к металлам.

Алкил- и полифторалкилперфторвиниловые эфиры легко сополимеризуются с различными виниловыми мономерами<sup>93</sup> с образованием жидких или твердых сополимеров<sup>89</sup>. Высокоплавкие сополимеры перфторметилвинилового эфира с тетрафторэтиленом могут перерабатываться в изделия обычными методами, например, в жесткие бесцветные и прозрачные пленки<sup>90, 91</sup>. Высокомолекулярные сополимеры образуются при совместной полимеризации перфторпропилвинилового эфира и тетрафторэтилена<sup>94, 95</sup>. 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-

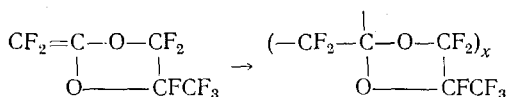
жденный окисью магния и гексаметилендиамином, сохраняет гибкость при  $-25^\circ$ , а его потеря веса за 200 часов при  $288^\circ$  составляет всего 10%<sup>96</sup>. Такие материалы предложено использовать для топливных ячеек и диафрагм, работающих в контакте с жидким топливом.

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-формах<sup>97</sup>. При полимеризации таких мономеров ( $n=2$ ) в присутствии перекисей, например, перекисей типа  $(\text{C}_3\text{F}_6\text{O}_2)_x$ <sup>98</sup>, образуются полиэфиры с циклами в цепи<sup>99</sup>,

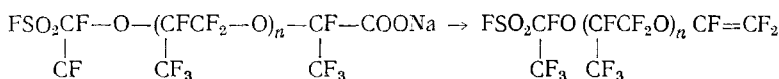


обладающие высокой химической устойчивостью и хорошими электроизоляционными свойствами. Они термопластичны и перерабатываются методами экструзии или литья под давлением. Эти полиэфиры устойчивы к действию кипящих азотной и серной кислот и кипящих растворов щелочей. Перфтордивиниловые эфиры сополимеризуются с перфторалкилвиниловыми эфирами или перфторолефинами с образованием форполимера. После дополнительной полимеризации получают жесткий, химически инертный материал<sup>100</sup>.

Полимеризацией перфтор-2-метилен-4-метил-1,3-диоксолана в присутствии тетрафторгидразина получен полимер с необычайно высокой газопроницаемостью<sup>101</sup>, что позволило использовать его для разделения многих газов:

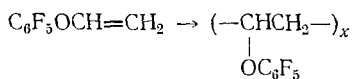


Перфторвиниловые эфиры, содержащие несколько эфирных связей, получают пиролизом щелочных солей карбоновых кислот<sup>102</sup>:



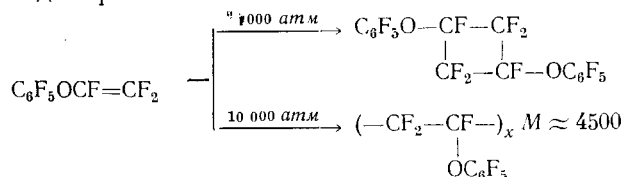
Полимеры или сополимеры из этих виниловых эфиров с винилиденфторидом представляют собой пластики или эластомеры.

В ряду фторсодержащих виниловых эфиров, пожалуй, наименьшей способностью к полимеризации обладают фенилвиниловые эфиры. Пентафторфенилвиниловый эфир<sup>103</sup> и его производные, содержащие в винильной группе хотя бы один атом водорода<sup>104</sup>, еще могут полимеризоваться в присутствии катализаторов типа Фриделя — Крафтса. Молекулярные веса таких полимеров невелики (2300—17 000), а температуры плавления лежат в пределах  $120-180^\circ$ .



Фенилперфторвиниловые эфиры<sup>105</sup> или перфторфенилвиниловые эфиры<sup>106</sup> полимеризуются с большим трудом даже при  $230^\circ$  в течение 10 суток<sup>107</sup>, выход полимеров с величиной характеристической вязкости 0,03

составляет всего 2—3%. Однако при облучении этих мономеров  $\gamma$ -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 атм<sup>106</sup>, так как при давлении 1000 атм 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 эпибромгидрином превращаются в соответствующие глицидные эфиры<sup>109, 110</sup>. Глицидные эфиры на основе гексафторацетона полимеризуются в присутствии каталитических количеств воды и диэтилцинка при  $-70^\circ$ <sup>109</sup>. При этом образуется высокоэластичный полимер с  $M \approx 84\,000$ <sup>110</sup>, 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 пиранов<sup>111</sup>, полимеризация которых осуществляется в присутствии хлорного железа. Термоактивные смолы получают из глицидных эфиров, молекулы которых содержат дополнительно винильную группу<sup>112</sup>. Для отверждения этих смол применяют амины, например диэтилентетрамин. Значительный интерес представляют перфторированные эпоксиолефины строения  $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_n-\text{CF}=\text{CF}_2$ <sup>113</sup>.

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 тозилловые эфиры фторидами щелочных металлов<sup>114</sup>. 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 перфторпропилену<sup>115</sup>. В щелочной среде целлюлоза взаимодействует с перфторпропиленом с образованием эфиров типа  $R-O-CF_2-CFH-CF_3$  и некоторого количества эфиров типа  $R-O-CF_2-CF=CF_2$  — 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 сера<sup>116</sup>. Этот фторирующий агент легко заменяет окси-, карбонильные или карбоксильные группы атомами фтора с образованием группировок  $C-F$ ,  $CF_2$  или  $CF_3$  соответственно. Этот метод пригоден для придания бумаге или картону водоотталкивающих свойств.

### III. СЛОЖНЫЕ ПОЛИЭФИРЫ

Нефторированные сложные полиэфиры 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 галоидангидриды дикарбоновых кислот. Сложные полиэфиры 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 трифторуксусной 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  $-CF_2OH$  неизвестны. Спирты с группировками  $-CF_2CH_2OH$  вполне устойчивы. Их получают при теломеризации тетрафторэтилена и метанола (одноатомные спирты) или при восстановлении диэфиров перфтордикарбоновых кислот (диола). 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 галоидангидриды фторированных или нефторированных карбоновых кислот.

Практический интерес представляют полиэфиры, полученные из дикарбоновых кислот и диолов, а также полиэфиры, синтезируемые полимеризацией неперелых сложных эфиров. Ниже будут рассмотрены оба вида фторсодержащих сложных полиэфиров.

#### А. Гетероцепные сложные полиэфиры

Из алифатических фторсодержащих дикарбоновых кислот в настоящее время доступными являются перфторадипиновая и перфторглутаровая кислоты. Их получают окислением октафтордихлорциклогексена или гексафтордихлорциклопентена 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. Диметилвые 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 приведены<sup>117</sup>.

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 диолов<sup>118</sup>. Не удалось получить высокомолекулярные полиэфиры и при нагревании дисеребряных солей перфтордикарбоновых кислот с  $\alpha, \omega$ -полиметилendiодидами<sup>119</sup> или при этерификации нефторированных диолов перфтордикарбоновыми кислотами<sup>119</sup>.

Лучшие результаты были получены при использовании дихлорангидридов перфтордикарбоновых кислот. При нагревании последних со фторированными диолами удалось получить полиэфиры с молекулярными весами до 17 000<sup>120</sup>. С еще большими молекулярными весами образуются полиэфиры при применении дихлорангидридов нефторированных дикарбоновых кислот<sup>121</sup>. Для получения полиэфиров могут быть использованы реакции переэтерификации между диметилвыми эфирами нефторированных дикарбоновых кислот и фторированными диолами. В качестве катализаторов реакции переэтерификации применяют алкоголяты щелочных металлов, окислы металлов или сильные кислоты<sup>122</sup>. Вторая стадия (поликонденсация) протекает при 200—300° в присутствии каталитических 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 жидкие полиэфиры<sup>117–120</sup>, 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)<sup>120</sup>, или на стадии последующих переработок перекисями или карбонатом кальция<sup>121</sup> или за счет других функциональных групп, например гидроксильных, находящихся в молекуле дикарбоновой кислоты<sup>122</sup>. Одним из наиболее ценных полиэфиров такого типа является полигексафторпентаметиленадипинат. Маслостойкие каучуки из этого полиэфира, обладающие хорошими низкотемпературными характеристиками, вырабатываются в промышленном масштабе<sup>123, 124</sup>. Они могут эксплуатироваться при температурах от —72° до +150°. Несмотря на то, что их механические показатели недостаточно

высоки ( $\sigma = 160 \text{ кг/см}^2$ ,  $\epsilon = 120\text{—}230\%$ ), 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 ( $M \approx 1800\text{—}2700$ ) удалось несколько увеличить устойчивость таких полиэфиров к нагреванию путем замены до 30% адипиновой кислоты терефталевой. При этом другие свойства полиэфиров изменяются незначительно<sup>125</sup>. Дальнейшее повышение содержания терефталевой кислоты приводит к росту температур плавления смешанного полиэфира и ухудшению его низкотемпературных характеристик<sup>126</sup>. 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 литевых смол<sup>127</sup>.

В некоторых случаях, когда и кислота и диол являются фторированными, целесообразно вводить в полиэфир некоторое количество нефторированного диола или нефторированной оксикислоты. Эти добавки способствуют повышению молекулярных весов полиэфиров<sup>128</sup>.

Все алифатические фторсодержащие полиэфиры 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 полиэфирах, полученных из ароматических дикарбоновых кислот, фенильные ядра которых фторированы. Описано только применение фторфталевого ангидрида для синтеза глифталевых смол<sup>129</sup>. По-видимому, применение для синтеза полиэфиров 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 полиэфиров при  $150\text{—}200^\circ$ . Кроме того, сами фторированные ароматические кислоты легко декарбоксилируются при нагревании. Пентафторбензойная кислота начинает разлагаться уже при  $190^\circ$ , а тетрафторизофталевая кислота декарбоксилируется при  $203^\circ$ <sup>130</sup>.

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 полиэфиров можно считать синтезированные недавно дикарбоновые кислоты типа  $\text{HOOC—C}_6\text{H}_4\text{—(CF}_2\text{)}_n\text{—C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ <sup>131, 132</sup> и кислоты типа  $\text{HOOC—C}_6\text{H}_4\text{—C(CF}_3\text{)}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ . Последние уже были использованы для синтеза полиэфиров<sup>133</sup>. В качестве диола применялись алифатические фторированные диолы или *бис*-фенолы ароматического или жирноароматического рядов. Дихлорангидриды дикарбоновых кислот и *бис*-фенолы образуют полиэфиры (полиарилаты) в условиях межфазной поликонденсации<sup>134</sup>. В табл. 1 приведены некоторые свойства фторсодержащих полиарилатов, 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	Т. разм., °C	Т. начала деструкции в азоте, °C	Т. потери веса в азоте на 20%, °C	Ссылки на литературу
	350	397	462	135
	261, 350	438	512	134, 135, 136
	290, 310	446	482	134, 135, 137
	260, 300	—	—	134, 137
	240, 290	—	—	134, 137
	280, 300	424	484	135
	300	—	—	138
	280	424	484	135
	320	—	—	139
	400	—	—	139
	120	—	—	134
	80	—	—	134
	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/см<sup>2</sup>, а удлинение составляет 30—70%. Полиэфиры из фторированных в ароматическом ядре *бис*-фенолов разлагаются при ~300°<sup>140</sup>.

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 изофталевой кислотой или применение фумаровой кислоты не привело к улучшению термической стабильности полиэфира<sup>141</sup>. 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 обнаружены<sup>142</sup>. 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 кислорода<sup>143</sup>, 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 водорода<sup>144</sup>. Этот поликарбонат имеет более низкую температуру плавления, чем его нефторированный аналог, однако он в 7—8 раз более устойчив к нагреванию и несколько медленнее гидролизует 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 трения<sup>145</sup>. 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<sup>146, 147</sup>. 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°<sup>147</sup>, тогда как температура плавления кристаллитов его нефторированного аналога равна 263°<sup>147</sup>. 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. Маслостойкие каучуки с хорошей морозостойкостью вырабатываются в промышленном масштабе.

#### 1. Полимеры и сополимеры акриловой или метакриловой кислот

Нефторированные 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.<sup>148</sup> 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 нефторированных 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 нефторированными аналогами<sup>149</sup>.

Большой интерес представляют полимеры, полученные из эфиров акриловой кислоты и фторированных спиртов. Эти мономеры легко полимеризуются самопроизвольно<sup>150</sup> или в присутствии различных инициаторов: света лампы накаливания<sup>151</sup>, перекисей бензоила<sup>150, 152, 153</sup>, лаурил-<sup>150</sup> или ацетил-радикала<sup>150</sup>, азонобутиронитрила<sup>150</sup>, УФ-света<sup>150, 154</sup>, электронов высоких энергий<sup>155</sup>, перекиси водорода<sup>152</sup>, водных растворов персульфата калия<sup>151, 152, 156, 157</sup> или натрия<sup>151, 153, 159</sup> в присутствии различных эмульгаторов. Полимеризация 1,1-дигидроперфторалкилакрилатов может быть проведена в блоке, растворе или эмульсии<sup>160</sup>. 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 нефторированных 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 углерода<sup>161</sup>. Нет опубликованных данных о минимальной температуре стеклования для нефторированных акрилатов, однако по значениям температур хрупкости<sup>162</sup> можно предположить, что она будет у полимера, спиртовый остаток которого содержит 8 атомов углерода. Для 1,1-дигидроперфторбутилового эфира акриловой кислоты, заподимеризованного в присутствии персульфата калия, определена длина сегмента, равная 15 атомам углерода<sup>163</sup>. Эта величина превышает данные для других эластомеров (для полиизобутилена — 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<sup>164, 165</sup>. 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 последнего достаточно высока.

Наиболее ценными оказались полимеры из 1,1-дигидроперфторбутилового эфира акриловой кислоты, получившие название 1F4 или полиФБА<sup>166–168</sup> 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 вулканизирующего агента солей, окисей или гидроокисей двухвалентных металлов<sup>165, 169</sup> вулканизаты этих полиэфиров приобретают повышенную механическую прочность. Использование окиси магния дает максимальный эффект. При вулканизации фторакрилатных полиэфиров полиаминами<sup>165, 169, 170</sup> 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<sup>165, 169</sup>, 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 <sup>2</sup>	84	70
Модуль при 300%-ном удлинении, кг/см <sup>2</sup>	71	47
Относительное удлинение, %	360	400
Эластичность по отскоку	6	12
Морозостойкость по Джимену, T <sub>10</sub> , °C	—7	—30
Температура хрупкости, °C	—43	—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 промышленности<sup>171</sup>, в качестве покрытий и жидкостей в гидравлических системах самолетов<sup>170</sup>. Они могут эксплуатироваться при температурах до 200°<sup>168</sup> в топливных и смазочных системах, т. е. там, где сополимеры бутадиена и акрилонитрила не пригодны<sup>166</sup>. В этих же отраслях техники могут быть использованы и более морозостойкие каучуки марки 1F2<sup>172</sup>.

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 — Альдеру<sup>173</sup>. Последнюю можно устранить проведением сополимеризации в эмульсии и в отсутствие кислорода. Соплимеры с бутадиеном обладают повышенной морозостойкостью<sup>158, 174</sup> (т. стекл. = -75°), но приобретают способность к набуханию<sup>167</sup>. Они легко вулканизируются перечисленными выше агентами, а также серой<sup>151, 165, 169</sup>. Описаны способы получения сополимеров 1,1-дигидроперфторалкилакрилатов с этилакрилатом<sup>154, 175</sup>, акриламидом<sup>153</sup>, акрилонитрилом<sup>153, 157</sup>, метакриламидом<sup>152</sup>, этиленом<sup>176</sup>, трифторэтилвиниловым эфиром<sup>159</sup>. Присутствие в сополимере фторированных группировок придает сополимерам невоспламеняемость<sup>177</sup>, а совместное присутствие фтора и хлора позволяет использовать такие сополимеры в качестве адгезивов<sup>178</sup>. Соплимеры с метакрилхлоридом применяют для химической модификации шерсти<sup>179</sup>, а сополимеры с бутадиеном и акриловой кислотой предложено использовать в качестве регуляторов горения ракетного топлива<sup>180</sup>.

Эластомерными свойствами обладают также сополимеры из аллиловых эфиров фторсодержащих кислот<sup>181</sup>. Полиэфир с разветвленными фторированными радикалами<sup>182</sup>, а также полиэфир, спиртовой остаток которых содержит эфирные<sup>183</sup>, амидные<sup>184</sup> или сульфамидные<sup>185</sup> 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 свойствами<sup>186</sup>. 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 олеофобность<sup>187</sup>. При замене хотя бы одного атома фтора в  $\omega$ -положении на водород эффект олеофобности полностью исчезает, а поверхностное натяжение резко возрастает. Так, для полиакрилатов с перфторалкильными заместителями, в состав которых входит 8 атомов углерода<sup>188</sup>,  $\gamma_c$  составляет  $\sim 11$  дин/см, что сопоставимо с величинами  $\gamma_c$  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  $\gamma_c$  увеличивается пропорционально введенному количеству последних<sup>189</sup>. Если и второй мономер содержит атомы фтора, то  $\gamma_c$  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 спиртов<sup>190</sup>. 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<sup>191-193</sup>.

Величина  $\gamma_c$  несколько увеличивается при замене линейного фторированного радикала разветвленным<sup>194</sup> в тех случаях, когда последний отделен от цепи несколькими метиленовыми группами, причем маслооталкивающие свойства полимера исчезают<sup>195</sup>. Если разветвленный радикал непосредственно связан с акриловой кислотой, то  $\gamma_c$  уменьшается<sup>196</sup>. Такие полиэфиры предложено использовать для придания шерсти масло- и водооталкивающих свойств<sup>197</sup>.

#### 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. Kusuhara, 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. a. Ind., **16**, 659 (1964).
9. F. Gozzo, G. Carraro, 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. e. 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. Пономаренко, Н. М. Хомутова, Авт. свид. СССР 219194 (1967); Бюл. изобр. **1968**, № 18.
27. В. А. Пономаренко, 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**, 17и82.
30. Ам. пат. 3242218 (1966); РЖХим., **1967**, 12C232.
31. Ам. пат. 3322826 (1967); РЖХим., **1968**, 18C296.
32. P. Barnabe, D. Cordischi, M. Lenzi, A. Mele, Chim. e. 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. Hauptschein, 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. Macromolec. Sci., A1, 1011 (1967)
46. Англ. пат. 1020678 (1966); РЖХим., 1967, 2С276.
47. Ам. пат. 3342777 (1967); РЖХим., 1969, 5С327.
48. Франц. пат. 1391570 (1963); С. А., 63, 8580 (1965).
49. Ам. пат. 3069396 (1962); РЖХим., 1966, 17С660.
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, 8С253.
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. Alm, J. Am. Chem. Soc., 72, 3370 (1950).
57. H. Shechter, F. Conrad, 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. Barney, 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, 14С201.
67. W. Sharkey, Химия и технол. полимеров, 1967, 111.
68. Ам. пат. 3047545 (1962); РЖХим., 1964, 6С191.
69. B. C. Anderson, J. Polymer Sci., 4B, 283 (1966).
70. Ам. пат. 3255156 (1966); РЖХим., 1967, 15С273.
71. Ам. пат. 3032536 (1962); РЖХим., 1964, 1С147.
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. Breslow, 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, 21С277.
89. А. Я. Якубович, И. Н. Беляева, П. О. Гнтель, 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, 18С175.
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, 8С288.
98. Франц. пат. 1485420 (1967); РЖХим., 1968, 16С189.
99. Франц. пат. 1428964 (1966); РЖХим., 1967, 10С231.
100. Ам. пат. 3310606 (1967); РЖХим., 1968, 15С155.
101. Ам. пат. 3308107 (1967); РЖХим., 1968, 14С131.
102. Ам. пат. 3282875 (1966); РЖХим., 1968, 24С251.
103. Ам. пат. 3371064 (1968); РЖХим., 1969, 15С234.
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. Rimmer, 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. Слеткина, З. А. Роговин, Высокомол. соед., **Б9**, 37 (1967).
115. Л. С. Слеткина, З. А. Роговин, Там же, **Б9**, 348 (1967).
116. Ам. пат. 2983626 (1962); РЖХим., **1963**, 1T299.
117. M. Hauptschein, C. S. Stokes, E. A. Nodiff, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4005 (1952).
118. M. Hauptschein, 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. Hauptschein, 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., **А9**, 1536 (1967).
126. E. V. Guinlock, 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. Манучарова, 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., **Б11**, 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. Соловова, 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, 13С232.
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, 13Т66П.
160. F. A. Bovey, J. F. Abern, 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. Abern, 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. Abern, 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. Sandberg, 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, 15С228П.
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, 12С279.
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. Bernheim, H. Puile, Textilveredlung, 2, 463 (1967).
188. M. K. Bennett, W. A. Zisman, J. Phys. Chem., 66, 1207 (1962).
189. K. Tamaribuchi, Am. Chem. Soc., Polymer Preprints, 8, 631 (1967).
190. Л. Д. Будовская, Е. Н. Ростовский, А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Высокомолекулярные соед., 59, 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. Кольцов, Е. В. Кувшинский, Высокомолекулярные соед., 511, 850 (1969).
193. Е. Н. Ростовский, Л. Д. Будовская, А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Там же, 59, 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).