

УДК 547.321

ПОЛИМЕРЫ ВИНИЛФТОРИДА

Х. У. Усманов, Т. С. Сирлибаев, А. А. Юльчибаев

Обсуждаются результаты исследований по полимеризации, сополимеризации и привитой сополимеризации винилфторида, различные свойства полученных при этом полимеров, а также возможные области их применения. Обзор написан по данным, опубликованным до начала 1976 г.

Библиография — 435 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	878
II. Полимеризация винилфторида	878
III. Строение поливинилфторида и его свойства	883
IV. Сополимеризация винилфторида	889
V. Прививочная полимеризация винилфторида	893
VI. Переработка и применение полимеров винилфторида	896

I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы весьма интенсивно изучаются полимеризация винилфторида (ВФ) и его сополимеризация, а также различные свойства полученных при этом полимеров.

Продукт полимеризации ВФ — поливинилфторид (ПВФ) обладает хорошей теплостойкостью, термостабильностью, химической инертностью и хорошо перерабатывается. Пленки из него отличаются высокой механической прочностью, износостойкостью, гибкостью, прозрачностью, повышенной атмосферо- и свегостойкостью. Такими же качествами обладают и некоторые сополимеры и привитые сополимеры ВФ. Благодаря этим ценным свойствам в настоящее время полимеры на основе ВФ являются одним из основных видов фторсодержащих полимеров, широко применяющихся в различных отраслях современной техники, в строительстве, сельском хозяйстве и в быту.

Опубликовано несколько обзорных статей¹⁻³, посвященных ВФ и его полимерам; этот вопрос частично освещен и в некоторых книгах⁴⁻⁶. Однако в этих работах основное внимание уделяется синтезу и свойствам самого ВФ, а процессы синтеза его полимеров и их свойства недостаточно освещены. Кроме того, в них отсутствуют данные, опубликованные в последние 4—5 лет.

II. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛФТОРИДА

Винилфторид был синтезирован еще в 1901 г. Свартсом⁷, однако его полимеризация была осуществлена лишь в 1934 г.⁸. Достаточно подробные сведения как по кинетике полимеризации ВФ, так и по свойствам ПВФ были опубликованы в 1946 г. Ньюкирком⁹.

Винилфторид полимеризуется труднее^{8, 10}, чем, например, винилхлорид, винилиденхлорид и винилиденфторид. Это обусловлено заметной пассивностью двойной связи и высокой активностью радикалов ВФ. По-

этому процесс очень чувствителен к наличию примесей, могущих ингибировать полимеризацию^{8, 11-14}. Причины неудач и трудностей, с которыми столкнулись первые исследователи при попытке полимеризовать ВФ, заключались в основном в недостаточной чистоте мономера, хотя низкая реакционная способность двойной связи в ВФ также имеет немаловажное значение. Понижение активности двойной связи обусловлено мезомерным эффектом, ослабляющим индукционное действие атома фтора¹⁵⁻¹⁸.

Благодаря успешной разработке методов получения ВФ высокой степени чистоты в последние годы удалось осуществить его свободнорадикальную полимеризацию как при химическом инициировании, так и под действием излучений.

1. Химически инициированная полимеризация винилфторида

Для инициирования полимеризации ВФ наибольшее применение нашли различные органические перекиси. Ньюкирк⁹, используя в качестве инициатора перекись бензоила, получал ПВФ с плотностью 1,39 г/см³, растворяющийся в горячем диметилформамиде (ДМФА), диоксане, хлорбензоле и ряде других растворителей. Перекись бензоила в качестве инициатора полимеризации использовалась и в работах^{12, 19-23}. Для полимеризации ВФ широко используются также перекиси лаурила²⁴, ацетила, диэтила, ди-*трет*-бутила¹², изобутила²⁵, додеканоила²⁶, полиперфторпропилена и гидроперекись *трет*-бутила²⁷.

Полимеризация ВФ в присутствии перекисных инициаторов сильно ингибируется кислородом¹². Ацетилен также сильно ингибирует полимеризацию ВФ; выход ПВФ в присутствии 2% С₂H₂ не превышает 3%^{10, 22}. Полимеризация ВФ в присутствии 2,5% 1,1-дифторэтана протекала с нормальным выходом при инициировании перекисью бензоила¹². Следовые количества пропилена способствуют регулированию молекулярной массы, и полученный при этом полимер характеризуется постоянным значением индекса расплава²⁸.

В работе¹² изучалось влияние на полимеризацию ВФ бензола, метилового и изопропилового спирта, а также 1,3-диоксолана. Общий для всех исследованных органических растворителей является взаимодействие с ВФ, вызывающее резкое снижение молекулярной массы образующегося полимера. Это особенно ярко проявляется при полимеризации ВФ в среде четыреххлористого углерода в присутствии перекисей²⁹. Изучена теломеризация ВФ хлорформиатами³⁰, трифторметилиодидом¹⁸, перфторхлоролефинами³¹ и пергалогенэтанами³² в присутствии перекисей. Получаемые теломеры используются как пластификаторы ПВФ; они не выпотевают и не вызывают помутнения образца ПВФ при изгибе¹⁸.

В присутствии воды образуются более высокомолекулярные образцы ПВФ, чем в присутствии ацетона^{33, 34}. Растворимый в горячем ДМФА ПВФ был получен при инициировании полимеризации ВФ перекисями бензоила или лаурила в среде фторированных растворителей — 1,1,2-трихлорфторэтана или трифторметметана¹⁸. Высокомолекулярный ПВФ образуется также и при использовании в качестве инициаторов перекисей фторированных кислот³⁵ или трифторметилпероксида³⁶.

Для получения светостойкого ПВФ предложена двухстадийная водно-сусpenзионная полимеризация ВФ в присутствии перекиси бензоила³⁷. Разработаны также процессы непрерывной водно-сусpenзионной полимеризации ВФ^{38, 39} и методы отделения получаемого при этом ПВФ

от воды с последующим возвращением ее в цикл^{28, 37, 39}. Изучена полимеризация ВФ в присутствии различных поверхностно-активных веществ и стабилизаторов суспензии: метилцеллюлоза^{40–42}, эфиры глюкозы, водорастворимые сополимеры этилена, 2-этилгексилакрилата и 2-этилгексилметакрилата⁴³, а также сополимеры винилацетата (ВА) и аллилового спирта с малеиновой кислотой или ее ангидридом⁴⁴.

Для синтеза ПВФ, особенно используемого в покрытиях, наиболее широкое распространение получила эмульсионная полимеризация. В качестве дисперсионной среды применяли воду или смеси воды в органических растворителях^{21, 26, 45–47}. Эмульгаторами служили лаурилсульфат магния⁴⁶, бис(тридекил)сульфосукцинат натрия²⁷, эфиры сорбита или жирных кислот C_{12–18}⁴⁸.

В связи с тем, что для проведения полимеризации ВФ в присутствии обычных перекисных инициаторов требуются температуры выше 50°С и соответственно повышенное давление, в последние годы интенсивно исследуются возможности проведения полимеризации ВФ при относительно низких температурах и давлениях. Для этой цели особенно плодотворным оказалось использование в качестве инициаторов различных алкилпероксидикарбонатов. Наиболее детально изучена полимеризация ВФ в присутствии дизопропилпероксидикарбоната (ДИПДК)^{21, 49–53}. Установлено, что с увеличением концентрации ДИПДК от 0,28 до 0,98 вес.% от веса мономера и при концентрации ВФ в гептановом растворе от 3,07 до 9,20 моль/л скорость полимеризации возрастает и описывается уравнениями: в массе $v = k \cdot c^{0,58}$, в растворе гептана $v = kc^{0,60} \cdot m^{1,10}$, где k — общая константа скорости полимеризации, c — концентрация инициатора, m — концентрация мономера.

Энергия активации полимеризации ~ 17 ккал/моль. При суспензионной полимеризации ВФ в присутствии ДИПДК в качестве диспергаторов предложены метилцеллюлоза⁵⁴, поливиниловый спирт (ПВС)⁵⁵, смеси водорастворимых эфиров целлюлозы и частично гидролизованного поливинилацетата (ПВА)⁴⁸. С целью улучшения совместимости ПВФ с пластификаторами суспензионную полимеризацию ВФ проводят в присутствии 0,05–2% (от веса мономера) карбоксиметил-, оксипропил- или оксиэтилцеллюлозы^{56, 57}.

В случае эмульсионной полимеризации ВФ в качестве эмульгатора используют додецилбензосульфонат⁵⁴ и такие неионогенные поверхностно-активные вещества, как простой или сложный алкиловый или алкилфениловый эфир полиоксиэтилена и полиоксипропилена⁵⁸, сорбит и его эфиры, а также эфиры жирных кислот C_{12–18}⁴⁸. Для проведения эмульсионной полимеризации ВФ кроме ДИПДК использованы также дипропилпероксидикарбонат⁵⁹ и дидеканоилпероксид²⁶. С 85%-ным выходом ПВФ получен при инициировании полимеризации ВФ 0,05–1,0 мол.% бис-(2-трибутилциклогексил)пероксидикарбонатом⁶⁰.

Инициирование полимеризации ВФ при обычных температурах и давлениях можно также осуществлять с помощью различных окисительно-восстановительных систем. Среди них наиболее эффективными оказались элементоорганические соединения в сочетании с кислородом. Так, боралкилы в присутствии кислорода весьма эффективно инициируют полимеризацию ВФ при 25–40°С^{23, 26, 61}. При этом энергия активации полимеризации зависит от природы радикала в молекуле боралкила; для триэтилбора она равна 6 ккал/моль, а для триизобутилбора 15 ккал/моль. С увеличением соотношения O₂:B(R)₃ скорость полимеризации проходит через максимум. С повышением температуры увеличивается вероятность образования группировок типа —CH₂—CHF—CHF—CH₂—¹⁸.

Изучена кинетика полимеризации ВФ в присутствии три-н.-бутилбора (ТББ)^{53, 62}. Скорость реакции описывается уравнением в массе $v = k \cdot c^{0,61}$, а в растворе этилацетата $v = k \cdot c^{0,65} \cdot m^{1,24}$. Энергия активации полимеризации 10 ккал/моль. Образцы ПВФ со степенью кристалличности более 30% получены при использовании в качестве инициаторов борограницеских соединений типа BR_3 (где R — радикалы с C₁₋₁₂) или $RR'BX$ (где X=OR) с кислородом⁶³⁻⁶⁶ и их координационные соединения с аммиаком, гидразином, гидроксиламином и аминами⁶⁷⁻⁷¹. Эффективными инициирующими системами оказались также и триалкилбор — H₂O₂ в мольных соотношениях 0,05—0,6^{72, 73}.

Для полимеризации ВФ при обычных температурах кроме боралкилов применяются Et₃Al, изо-Pr₂Cd, Et₂Cd, изо-Pr₂Zn, Et₂Zn, изо-BuOZnEt, EtZnBu вместе с кислородом или перекисью, например, перекисью бензоила, перекисью 1-гидрокси-1-циклогексила или 1-гидроперекисью-1-циклогексила^{19, 74}. Были опробованы системы: диэтилалюминий бромид или триэтилалюминий — четыреххлористый титан^{75, 76}, триизопропилалюминий — тетраизопропилоксититан⁷⁷. В присутствии систем тетраэтилсвинец — персульфат натрия полимеризация ВФ протекала только при повышенных температурах (40—100°C) и давлениях (>150 atm)⁷⁸.

Гетерогенные катализаторы, состоящие из алюминийалкилов и галогеновых соединений титана или ванадия, оказались неэффективными для полимеризации ВФ^{79, 80}. Однако растворимые галогеносодержащие ванадиевые соединения в комбинации с моно- или диалкилами алюминия в присутствии полярных растворителей, например, система ацетилацетонат ванадия — RAi(OR')Cl в ДМФА, весьма активно инициирует полимеризацию ВФ при 20—50°C⁸¹. При этом энергия активации полимеризации колебалась в пределах от 11 до 16 ккал/моль, в зависимости от природы радикала R, связанного с атомом алюминия. Для проведения водно-сuspензионной полимеризации ВФ эффективными инициаторами оказались H₂MnO₄ и ее различные соли⁸².

Эффективными оказались также системы K₂S₂O₈—Na₂SO₃ или K₂S₂O₈—NaHSO₃⁸³. Эмульсионная полимеризация ВФ в присутствии этих систем проводится при стносительно невысоких температурах (50—60°C), образовавшийся ПВФ не оседает на стенках и легко выводится из реактора.

При инициировании полимеризации ВФ азосоединениями процесс обычно проводится в интервале температур 50—100°C и давлении выше 30 atm⁸⁴. Так, полимеризация ВФ в присутствии α, α' -азодиизобутирамида^{85, 86} в водной среде протекает при 70—90°C и давлении 30 atm. Разработан непрерывный способ водно-сuspензионной полимеризации ВФ, инициированной гидрохлоридом α, α' -азо-бис-изобутироамида^{12, 29, 38, 87-89}. Для этой цели использован и дигидрохлорид 2,2'-дигуанил-2,2'-азопропана^{28, 37, 39, 90, 91}, дигидрохлорид 2,2'-дигуанил-2,2'-азо-бис-бутана, гидрохлорид азо-бис- α -циклогексилпропионамид⁹². Полимеризация ВФ инициировалась также α, α' -азо-бис- α, γ, γ' - trimетилвалеронитрилом, α, α' -азо-бис- α, γ -диметилвалеронитрилом⁹³, α, α' -азодициклогексанкарбонитрилом, 2,2'-гидроксилэтазо-2-этилбутиронитрилом, азодисульфонатами щелочных и щелочноземельных металлов⁴⁵. Из азотсодержащих инициаторов для полимеризации ВФ наибольшее применение нашли динитрил азо-бис-изомасляной кислоты (ДАК)^{12, 53, 84, 93, 94}. При полимеризации ВФ в массе в присутствии ДАК порядок реакции по инициатору равен 0,55.

2. Полимеризации винилфторида под действием излучения

При облучении УФ-светом в отсутствие сенсибилизаторов ВФ не полимеризуется, а разлагается на ацетилен и HF⁹⁵. Отщепление HF происходит по молекулярному механизму.

В первых работах⁹ полимеризация ВФ под действием УФ-света проводилась в кварцевых калиллярах в присутствии перекисей бензоила, лаурила или ацетила. Позже опубликован ряд других работ^{33, 34, 96}. Так, при облучении ВФ в растворе ацетона УФ-светом с длиной волнами 2537 Å при 27° С за 8 часов образовалось 36% ПВФ^{33, 34}.

Наиболее подробно изучена радиационная полимеризация ВФ под действием γ-лучей⁶⁰Co⁹⁷⁻¹⁰⁹. Первые сообщения о возможности радиационной полимеризации ВФ появились еще в 1962—1963 гг.⁹⁹⁻¹⁰². В настоящее время подробно исследованы закономерности радиационной полимеризации ВФ в массе, в газовой фазе и в присутствии различных растворителей.

Полимеризация ВФ в массе проводилась при мощностях доз от 13 до 100 рад/сек¹⁰³. При 70 рад/сек и выше кинетические кривые имеют явно выраженный S-образный вид, что объясняется гетерофазным протеканием процесса. Скорость полимеризации проходит через максимум при выходе ПВФ 45—65%. Скорость полимеризации ВФ в массе при 38° С пропорциональна мощности дозы в степени 0,42. Величина радиационно-химического выхода находится в пределах 8·10³—30·10³ молекул на 100 эв, что обусловлено цепным характером процесса.

Под действием γ-лучей ВФ полимеризуется в два с лишним раза медленнее, чем винилиденфторид (ВФ₂) и трифтотрэтилен (ТрФЭ); в то же время он полимеризуется быстрее, чем трифтотрхлорэтин (ТФХЭ), гексафтотропилен и перфтотрбутенил¹¹⁰. Радиационная полимеризация ВФ, как и в случае химического инициирования полимеризации, сильно ингибируется кислородом и ацетиленом^{99, 111}; увеличение содержания ацетиlena в мономере от 0,5 до 1% уменьшает скорость полимеризации ВФ почти в три раза.

Газофазная полимеризация ВФ и закономерности этого процесса впервые были изучены в работах^{112, 113}. Облучение проводилось γ-лучами⁶⁰Со при мощностях доз 10, 20, 70 и 100 рад/сек. С увеличением мощности дозы от 10 до 100 рад/сек скорость полимеризации ВФ увеличивается от 1,29 до 22—23 г/л·час. Такое резкое увеличение скорости полимеризации объясняется генерированием под влиянием облучения активных центров в накаплившемся ПВФ, полимеризация по которым приводит к образованию разветвленных полимеров. Величина радиационно-химического выхода находится в пределах от 1,67·10³ до 15,67·10³ молекул на 100 эв.

Подробно изучена также радиационная полимеризация ВФ в растворе четыреххлористого углерода, бензола, ДМФА, дихлорэтана^{114, 115} и в ряде фторированных углеводородов¹¹⁶⁻¹¹⁸. В присутствии CCl₄ скорость полимеризации проходит через максимум при содержании ВФ 0,80 моль/л и в 1,5 раза превышает скорость полимеризации ВФ в массе. При содержании ВФ в исходной смеси 0,26—0,35 моль/л образуется бесцветный, вязко-маслянистый продукт с молекулярным весом 320—540. При молярной доле ВФ 0,77 и выше образуется твердый полимер. Константа передачи цепи через CCl₄ 19,6·10⁻³. На ИК-спектрах¹¹⁹ имеются максимумы в областях 790 и 712 см⁻¹, свидетельствующие о частичном внедрении треххлорметильной группы в макромолекулах ПВФ.

Относительная скорость полимеризации ВФ сильно зависит от природы растворителя¹¹⁵. Так, в бензоле скорость резко снижается, в ДМФА

она почти прямолинейно зависит от концентрации ВФ, а в дихлорэтане скорость выше по сравнению с полимеризацией ВФ в массе. Показано, что такое изменение скорости полимеризации ВФ обусловлено как различиями в радиационно-химических выходах радикалов из этих растворителей, так и перераспределением поглощенной энергии излучения между компонентами системы мономер — растворитель.

Зависимость скорости радиационной полимеризации ВФ от мощности дозы и концентрации мономера описывается следующими уравнениями: в бензоле $v=k \cdot I^{0.73} \cdot m^{2.7}$, в ДМФА $v=k \cdot I^{0.76} \cdot m^{2.2}$, в дихлорэтане $v=k \cdot I^{0.86} \cdot m^{1.2}$ и в CCl_4 $v=k \cdot I^{0.80} \cdot m^{1.2}$, где I — мощность дозы облучения. Величины энергии активации радиационной полимеризации ВФ равны: в массе 5,7 ккал/моль, в ДМФА 4,8—5,3 ккал/моль, в дихлорэтане 5,5—6,1 ккал/моль, в CCl_4 5,0—5,5 ккал/моль в зависимости от концентрации растворителя. Эти значения энергии активации на 10—11 ккал/моль меньше по сравнению с энергией активации при полимеризации ВФ в присутствии вещественных инициаторов, что является одним из преимуществ радиационной полимеризации.

Осуществлена также полимеризация ВФ в плазме¹²⁰.

III. СТРОЕНИЕ ПОЛИВИНИЛФТОРИДА И ЕГО СВОЙСТВА

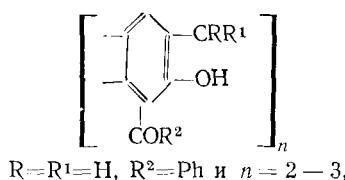
Поливинилфторид дает относительно четкие рентгенограммы^{121—124}. Степень кристалличности образцов ПВФ находится в пределах 35—47% в зависимости от условий их получения. Элементарная кристаллическая ячейка относится к гексагональной симметрии. Макромолекулы ПВФ, так же как у полиэтилена (ПЭ) или ПВС, имеют форму плоской зигзагообразной конформации⁶⁵. Межплоскостное расстояние ПВФ равно 4,95 Å, а период идентичности вдоль цепи составляет 2,53 Å^{125, 126}.

Одной из основных причин, определяющих многие свойства ПВФ, является порядок присоединения звеньев друг к другу в макромолекуле. Присоединение мономерных звеньев по принципу «голова — хвост» было отмечено еще Ньюкирком⁹. В ЯМР-спектрах ПВФ¹²⁷ идентифицированы группировки типа —CHF—CHF—, возникающие при присоединении звеньев по схеме «голова — голова».

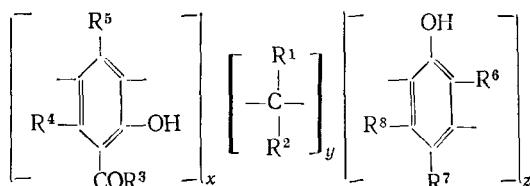
Бовей и соавт.¹²⁸ при исследовании ПВФ ЯМР-спектроскопией высокого разрешения установили, что в спектре имеется резонансная линия с химическим сдвигом 8,33 м. д. (по τ-шкале), которая может быть обусловлена наличием структур с типом связи «голова — голова». Возможность присутствия таких единиц в цепи ПВФ допускают и другие авторы, изучавшие ИК- и ЯМР-спектры этого полимера^{129, 130—135}.

Отличительной особенностью ПВФ является его высокая светостойкость¹³⁶. Это обусловлено полной прозрачностью пленок из ПВФ в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Так, прозрачные пленки ПВФ оставались бесцветными и сохраняли 50% своей исходной разрывной прочности после 10-летней экспозиции на солнечном свете¹²². Пленки ПВФ толщиной 0,13 мм пропускают более 90% излучения в области длин волн 2350—1950 Å¹³⁷.

Однако из-за высокой прозрачности ПВФ изделия, покрытые этой пленкой, не всегда оказываются эффективно защищенными от воздействия УФ-света; необходимо вводить в пленку ПВФ вещества, являющиеся поглотителями УФ-света. В качестве таковых широко используются триазолы^{138, 139}, полимеры акриловых производных ацетофенона, бензофенона^{140, 141} и полимеры¹⁴², имеющие общую формулу



или линейные полимеры¹⁴³ строения



R^1 и $\text{R}^2=\text{H}$, C_{1-6} -алкил, хлоралкил, фурил, винил, пропенил или Ph ;
 $\text{R}^3=\text{C}_{1-6}$ -алкил или арил; R^4 и $\text{R}^5=\text{H}$, OH , галоген, арил, арилоксиалкил
или циклогексил.

Эта же цель достигается и при сополимеризации¹⁴⁴ ВФ с небольшим количеством производного акриловой кислоты $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}-\text{CH}_2\text{COR}'$, где $\text{R}=\text{H}$ или C_{1-3} -алкил и $\text{R}'=\text{C}_{1-18}$ -алкил или замещенный Ph . В качестве поглотителей УФ-света предложены также бензофеноны¹⁴⁶, его различные оксипроизводные¹⁴⁷⁻¹⁵⁰ и полиэфир, полученный из дихлорангидрида адипиновой кислоты и 2,4,4'-триоксибензофенона^{151, 152}.

Пленки ПВФ обладают исключительно хорошими механическими свойствами. При этом высокая прочность сочетается с эластичностью и стойкостью к многократным изгибам даже при низких температурах¹²². Эти свойства пленки ПВФ незначительно ухудшаются при длительном воздействии паров воды¹⁵³. Так, под действием паров воды при 99°С в течение 100 часов не происходит заметного ухудшения удлинения пленок и устойчивости к двойным изгибам. Пленки ПВФ характеризуются также повышенной стойкостью к истиранию¹⁵⁴⁻¹⁵⁸; по своей устойчивости к истиранию ПВФ уступает только тefлону¹⁵⁹. Это свойство ПВФ находится в хорошем согласии с его набухаемостью, смачиваемостью и свободной поверхностной энергией¹⁶⁰.

ПВФ обладает высокой химической стойкостью. Стабильность физической структуры пленок ПВФ и характерную для них устойчивость к окислению и гидролизу изучали по изменению свойств при старении во влажной и сухой атмосферах при повышенных температурах¹²². Необходимо отметить, что по мере старения пленок величина предела прочности при растяжении сильно ориентированной пленки приближается к значению этой характеристики для пленок с меньшей ориентацией молекул¹⁶¹. ПВФ устойчив к действию едкого натра, соляной кислоты, серной кислоты, первичных и вторичных аминов^{161, 162}. По своей химической устойчивости ПВФ намного превосходит полиэтилентерефталат, не уступает полiamидной пленке. Обработка пленки ПВФ NF_3 или N_2F_2 при 80—100°С приводит к образованию поперечных связей в полимере и улучшению механических свойств пленки^{163, 164}. ПВФ можно хлорировать¹⁶⁵ и фторировать¹⁶⁶ воздействием газообразного хлора и фтора.

Поливинилфторид, полученный химическим инициированием полимеризации ВФ при температурах выше 100—110°С, растворяется в таких сильнополярных растворителях, как N-замещенные амиды, динитрилы, тетраметиленсульфон, тетраметилмочевина, N-метилпирролидон и γ-бутиrolактон¹², причем при охлаждении раствора ниже 100°С полимер выпадает в осадок. При комнатной температуре ПВФ хорошо растворя-

ряется в гексаметилфосфорамиде^{167–169}, перфтор-2,2-пропандиоле и 1,3-дихлор-1,1,3,3-тетрафтор-2,2-пропандиоле¹⁷⁰. ПВФ, полученный радиационным методом, растворяется значительно хуже¹⁷¹. При этом растворимость ПВФ сильно зависит от условий его синтеза; от мощности и дозы облучения, температуры, присутствия примесей и добавок, от агрегатного состояния ВФ при полимеризации.

Для образцов ПВФ, полученных в массе, растворимость в кипящих растворителях составляет: 30–35% в ДМФА, 22–27% в гексаметилфосфорамиде, 10–15% в циклогексаноне и 1–5% в диоксане⁹⁷. Растворимость повышается у ПВФ, синтезированного газофазной полимеризацией¹¹³; еще лучше растворяется ПВФ, полученный в среде ССl₄¹⁷².

Из-за плохой растворимости ПВФ до недавнего времени отсутствовали простые и надежные методы определения его молекулярной массы. Поэтому исследователи ограничивались приблизительной оценкой величины молекулярной массы^{9, 12, 22}.

В работе¹⁷³ впервые подробно изучены свойства растворов ПВФ в ДМФА и выведены количественные соотношения для определения молекулярной массы и других характеристик полимера. Использовались образцы ПВФ, полученные в присутствии 0,003–0,2% гидрохлорида азо-бис-изобутирамидина при температурах 67–97° С. При этом средневесовая молекулярная масса девяти изученных образцов колебалась в пределах от 143 000 до 654 000, а среднечисловая — от 76 400 до 218 000. Между характеристической вязкостью $[\eta]$ и молекулярной массой было найдено следующее соотношение: $[\eta] = 6,42 \cdot 10^{-5} M_s^{0,80}$. В дальнейшем⁵⁰ были определены молекулярные массы и изучено молекулярно-массовое распределение образцов ПВФ, полученных в присутствии инициаторов α, α' -азо-бис-изобутиронитрила, ДИПДК и моноперекиси ТББ. При этом значение $[\eta]$ для раствора ПВФ соответственно составляло 1,58; 1,75 и 1,20 дL/g.

Следует отметить, что все растворители ПВФ имеют как группы, сольватирующие углеводородную часть, так и группы, взаимодействующие с полярной частью звеньев ПВФ. По-видимому, это взаимодействие имеет характер водородной связи. Поэтому при изучении взаимодействия различных растворителей с ПВФ следует учитывать возможность образования водородной связи. Так, например, установлено¹⁷⁴, что замена атома водорода в ПЭ на атом фтора повышает смачиваемость его полярными жидкостями, способными образовывать водородные связи; в то же время смачиваемость его неполярными жидкостями уменьшается. Пленка ПВФ обладает относительно небольшой газопроницаемостью^{175–177}. Ее проницаемость к парам органических растворителей также незначительна, за исключением кетонов, которые, по-видимому, вызывают набухание ПВФ¹⁷⁸.

Сивадняк и соавт.¹⁷⁹ установили, что при 25° С водопроницаемость пленок ПВФ в четыре раза больше, чем ПЭ, и в семь раз больше, чем пленки «Kel-F». По-видимому, причиной этого является возможность свободного вращения звеньев и больших участков в кристаллической решетке ПВФ^{137, 162}.

По своим адгезионным свойствам ПВФ в четыре раза превосходит тефлон и приближается к ПВС¹⁸⁰. Однако в связи с интенсивным возрастанием его применения в качестве покрытия на разнообразных изделиях в последнее время широко изучаются различные пути повышения адгезионных свойств ПВФ. В частности, это достигалось импрегнированием поверхности пленки ПВФ термореактивными смолами⁹³ или активацией с помощью электрического разряда в присутствии таких электрофильных веществ, как трехфтористый бор, треххлористый алюминий,

хлор, фтор и др.^{168, 181}. Адгезия пленки ПВФ улучшается также при ее бомбардировке атомами гелия или водорода¹⁸². Адгезия пленки ПВФ повышалась более чем в 100 раз при обработке поверхности веществами, способными отрывать атомы водорода и фтора, такими как трехфтористый бор, его гидраты или эфиры в газовой или жидкой фазе, в присутствии кислорода при обычных или повышенных температурах^{161, 162, 183–185}.

Адгезионные свойства пленки ПВФ могут быть улучшены обработкой ее поверхности пламенем¹⁸⁶, азотом, активированным плазменным методом¹⁸⁷, диазосоединениями^{71, 188–190}, концентрированной серной кислотой, горячей щелочью¹⁹¹. С целью повышения адгезионных свойств на поверхность пленки ПВФ наносятся полиуретаны¹⁹² или полиамиды¹⁹³. В ряде случаев для увеличения адгезии проводится модификация не самой пленки, а поверхности металла, к которому приклеивается пленка^{186, 194}. Так, при обработке поверхности алюминия раствором триэтаноламина адгезия пленки ПВФ к нему увеличивается от 0 до 1,1 кг.

Поливинилфторид принадлежит к классу полимеров, характеризуемому высокими температурами плавления ($T_{пл}=197^{\circ}\text{C}$)^{12, 22} при относительно низких теплотах плавления, как это следует из его термодинамических параметров⁹³: $\Delta H_m=1800 \text{ ккал/моль}$, $\Delta S_m=3,87 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$.

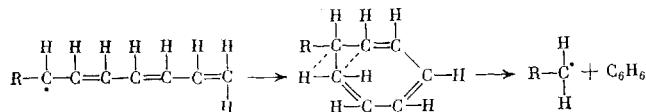
ПВФ характеризуется также повышенной термостабильностью, обусловленной высокой прочностью связи C—F, регулярностью строения основной цепи, большой энергией межцепочечного взаимодействия. Термостабильность ПВФ зависит от способа его получения и условий синтеза. ПВФ, синтезированный свободно-радикальным инициированием в массе, начинает разлагаться в вакууме при 300°C , а на воздухе при 170°C ¹⁹⁵. При этом энергия активации деструкции соответственно составляла 44,0 и 21,0 ккал/моль. Термический распад эмульсионного ПВФ в вакууме начинается при 290°C ; при этом энергия активации 51,0 ккал/моль.

Наиболее подробно изучена термостабильность ПВФ, синтезированного радиационным методом^{196–198}. ПВФ, полученный в массе в вакууме, начинает разлагаться при температуре выше 300°C , на воздухе при 175°C , а энергия активации составляет соответственно 61,1 и 24,0 ккал/моль¹⁹⁷. ПВФ, полученный газофазной полимеризацией, начинает разлагаться при 300°C ¹⁹⁶, как и ПВФ, полученный в массе. Однако с дальнейшим увеличением температуры первый полимер разлагается более интенсивно, чем ПВФ, полученный в массе. Энергия активации деструкции в первом случае также ниже: 36,0 ккал/моль в вакууме и 20,0 ккал/моль на воздухе. Повышенная термостабильность ПВФ, полученного радиационным методом в массе, объясняется как его высокой чистотой, так и частичным образованием трехмерных структур в процессе полимеризации.

Основным продуктом разложения ПВФ при 310 – 325°C является фтористый водород^{199–203}. При дальнейшем повышении температуры состав продуктов деструкции изменяется. Установлено, что продукты разложения ПВФ при 332°C состоят из 10 компонентов, а при 350°C — примерно из 13 компонентов¹⁹⁸. Анализ ИК-спектров полимерных остатков показывает¹⁹⁸, что они состоят из сшитых между собой макромолекул, содержащих сопряженные и изолированные двойные связи и конденсированные ароматические структуры. Сделано предположение, что отщепление фтористого водорода при термической деструкции ПВФ протекает по молекулярному механизму.

В работе¹⁹⁸ присутствие в значительных количествах бензола в продуктах разложения ПВФ объясняется как результат вторичного распада.

Вероятно, получению бензола предшествует образование полиеновых радикалов и их изомеризация.



Аналогичным путем образуются толуол и ксиол. Несмотря на то, что ПВФ отличается повышенной термостабильностью, в настоящее время для его успешной переработки и применения получаемых при этом изделий в разнообразных условиях, его стабилизируют при помощи различных соединений²⁰⁰. К стабилизаторам ПВФ предъявляются следующие требования¹⁹⁹: 1) они должны быть хорошими акцепторами НF; 2) должны быть диенофильными, т. е. способными к реакциям Дильса — Альдера и 3) должны обладать антиоксидантными свойствами.

В качестве стабилизаторов ПВФ предложены амины и амида, имеющие подвижные атомы водорода²⁰³, монолаурат глицерина²⁰⁴ и соли салициловой кислоты, содержащие в бензольном кольце один или два заместителя²⁰⁵. Высокоэффективными стабилизаторами оказались замещенные 6-метилен-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроафтилены²⁰⁶. Они, наряду с повышением термостабильности ПВФ, понижают вязкость его расплава, хорошо совмещаются с ним, не растворимы в воде. При формовании пленки из ПВФ экструзией в качестве стабилизаторов применяются терпены, тиолы и дисульфиды²⁰⁷. В качестве стабилизаторов ПВФ предложены такжеmonoалкиловые эфиры фумаровой и малеиновой кислот²⁰⁸, где алкильными группами являются C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 , C_5H_{11} или C_6H_{13} . Их применение приводит к повышению температуры начала разложения ПВФ на воздухе до 250°C.

В качестве термостабилизатора ПВФ можно использовать мочевину и ее производные²⁰⁹, бис(4-оксифенил)-1,1-циклогексан^{210, 211}, тио-бисметилтретбутилфенол²¹², терпены и некоторые алкеноиламиды и алкеноилоксифенилбензотриазолсодержащие полимеры²⁰⁷, поливинилпиридин²¹³, полимеры орто-оксизамещенного и пара-замещенного фенола²¹⁴, 2,2-тио-бис-алкилфенолы, феноляты или соли карбоновой кислоты двухвалентного металлоорганического фосфита и 2-этилгексоата олова, диалкилпентаэритритофосфиты или их смеси, полигидроксильные соединения как в чистом виде, так и в сочетании с серу- или фосфорсодержащими соединениями²¹⁵, соединения типа $Zn[-S-P-(R)_2]$, где

||

R — алифатический, нормальный или разветвленный, циклический или ароматический радикал, содержащий от 2 до 18 атомов углерода²¹⁶.

С целью стабилизации ПВФ проведена сополимеризация ВФ с бицикло-[2,2,1]-гептадиеном²¹⁴, что дало возможность увеличить температуру начала разложения ПВФ на 20°C. Эффективными термостабилизаторами ПВФ являются соли муравьиной кислоты с щелочными металлами. Из них наилучшими оказались калиевая и натриевая соли¹⁹⁸. Добавление 0,5% формиата калия к ПВФ повышает температуру начала его разложения до 270°C. Такие же результаты достигнуты при применении формиата натрия. Для повышения термостабильности ПВФ пригодны и некоторые сшивающие агенты как амины, NH_3 ²¹⁷ и цис- N_2F_2 ¹⁶⁴.

В отличие от политетрафторэтилена (ПТФЭ) и политрифторметилена (ПТФХЭ), ПВФ обладает высокой радиационной стойкостью^{218, 219}. В то время как ПТФЭ под действием ионизирующего излу-

чения деполимеризуется с разрывом углерод-углеродных связей в цепи, ПВФ, как водородсодержащий полимер, сшивается. При дозе облучения до 32 Мрад размеры пленки ПВФ не изменяются, тогда как пленка ПТФЭ даже при дозе облучения 8 Мрад заметно уменьшается в длине²⁶.

В процессе облучения γ -лучами ^{60}Co из ПВФ выделяются различные газообразные продукты, основную часть которых составляет фтористый водород²²⁰. Скорость выделения HF зависит от мощности дозы облучения и описывается уравнением $v = K \cdot I^{0.55}$. В результате облучения температура текучести ПВФ значительно снижается²²¹, что объясняется частичной деструкцией цепей, аморфизацией ПВФ, пластифицирующим влиянием низкомолекулярных веществ, образующихся в результате процесса радиолиза и снижением энергии межмолекулярного взаимодействия за счет уменьшения полярных групп.

Релаксационные свойства ПВФ начали изучать только в последние годы. Для образцов ПВФ, полученных различными способами, были найдены следующие значения температур структурных переходов: —70,43, 125÷150 и 195÷235° С^{49, 221}. Для интерпретации механизма этих переходов были исследованы динамические механические свойства ПВФ методом вынужденных резонансных колебаний²²¹. При этом величины температурной зависимости динамического модуля Юнга E и фактора механических потерь $\tan \delta$ хорошо коррелируют с приведенными выше данными. Кривые растяжения ПВФ имеют своеобразный характер⁴⁹; ПВФ разрушается без образования шейки даже при температурах до 80° С. На кривых растяжения область высокой эластичности не проявляется.

Чистый ПВФ плавится на воздухе с частичным разложением. Поэтому снижение его температуры плавления путем введения в него различных пластификаторов представляет непосредственный практический интерес при его переработке в пленки, листы и волокна. В работе²²² исследовались особенности внутрипачечной и межпачечной пластификации ПВФ. В качестве пластификаторов использовались диметилфталат, диэтилфталат, дибутилфталат, диоктилфталат, трикрезилфосфат, бутилстеарат, кастровое масло и фторированные углеводородные масла. ПВФ, содержащий 25—30% дибутилфталата, не претерпевает деградационное структурирование и необратимо течет при 165° С. Аналогичные результаты получены и для других пластификаторов. Эффект пластификации у ПВФ, полученного различными способами полимеризации, различен. Пластификация ПВФ, полученного суспензионным способом, дает более эффективный результат, чем образцов ПВФ, полученного другими способами.

Прочность на разрыв пластифицированных образцов ПВФ²²³ проходит через максимум при 5—6% содержания диоктилфталата, для кастрового масла при 2%, а для бутилстеарата при 1%. Удлинение этих образцов ПВФ при разрыве, наоборот, проходит через минимум. Рентгенографическое исследование пластифицированных образцов ПВФ показало²²³, что при введении до 2% пластификатора степень кристалличности ПВФ увеличивается за счет увеличения подвижности цепей, а при дальнейшем увеличении концентрации пластификатора степень кристалличности ПВФ начинает уменьшаться.

Сочетание хороших электрических свойств с повышенной термостойкостью, хемостойкостью, светостойкостью и адгезионными свойствами ставит ПВФ на одно из первых мест для использования как электроизоляционного материала²²⁴. В отличие от многих полимеров, у ПВФ скорость накопления заряда не зависит от величины приложенного напряжения и влажности среды²²⁵, что обусловлено его низкой гигроскопич-

ностью. Для предотвращения накопления статического заряда поверхность пленки из ПВФ покрывается бис-(оксиалкил) амидами^{226, 227}.

Диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери для ПВФ в 10 раз больше, чем для его аналогов — поливинилхлорида (ПВХ) и поливинилбромида^{228—230}. При этом диэлектрическая проницаемость ПВФ, как правило, с повышением температуры растет, а с увеличением частоты уменьшается²³¹. Причина этого заключается в том, что благодаря сравнительно малому радиусу атома фтора цепи ПВФ способны совершать (с небольшими амплитудами) вращательные движения с поворотом мономерных единиц, которые могут быть рассмотрены как сегментальное движение^{232—234}.

IV. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛФТОРИДА

Вовлечение ВФ в реакцию сополимеризации позволяет синтезировать большое число разнообразных сополимеров с новыми ценными практическими свойствами. Способы синтеза сополимеров ВФ аналогичны методам получения ПВФ.

Впервые сополимеризация ВФ с этиленом изучалась Коффманом^{235, 236}, позднее и Роделем²³⁷, в присутствии карбоксилатных инициаторов в температурном интервале 50—150°С. Более подробно ее исследовали Букарт и соавт.^{27, 238} в присутствии различных перекисей и радиационным методом при 160°С и 100 атм. При этом, независимо от соотношения мономеров в исходной смеси, сополимеры во всех случаях были обогащены этиленом. Сополимер ВФ с этиленом, пригодный для получения пленок и волокон, получен проведением процесса в растворе и суспензии^{239, 240}. В качестве инициаторов использовали В (*изо*-C₄H₉)₃, (C₂H₅)₃В··NH₃, Na₂S₂O₈, HFeSO₄, AlR(OR)Cl, перекись бензоила и ДИПДК с добавкой O₂. Изучена также радиационная сополимеризация ВФ с этиленом²⁴¹.

Сополимеры с разнообразными свойствами получены сополимеризацией ВФ^{242—245} с пропиленом, изобутиленом, бициклогептаном²⁴⁶ и стиролом (СТ)^{239, 247}. Сополимер ВФ с ВХ был получен Томасом¹¹ еще в 1944 г. и является одним из первых сополимеров ВФ. Сополимеры ВФ с ВХ, пригодные для получения пленок, волокон и покрытий, синтезированы с использованием перекиси бензоила¹¹, бороганических инициаторов^{247, 248}, ДИПДК^{249, 250}, персульфата натрия, солей двухвалентного железа^{64, 66, 247, 251—255} и катализаторов типа Циглера — Натта²⁴⁷.

Наиболее подробно изучена радиационная сополимеризация ВФ с ВХ^{256—263}. При прочих равных условиях скорость сополимеризации значительно ниже скоростей раздельной полимеризации как ВХ, так и ВФ. Сополимеры, содержащие до 50 мол. % ВФ, полностью растворимы в ДМФА, диоксане, циклогексаноне, 1,1-дихлорэтане и метилэтилкетоне, а с большим содержанием ВФ растворяются только частично при температуре кипения этих растворителей. Они прозрачны в УФ-области, но имеют сильное поглощение в ИК-области²⁵⁷. Наличие звеньев ВФ в сополимерах ведет к появлению в ИК-спектрах полосы поглощения в области 1035—1175 см⁻¹.

Под действием УФ-света в ИК-спектрах появляются новые полосы поглощения в области 1610, 1700 и 1720 см⁻¹, которые можно приписать колебаниям карбонильной группы, одиночных и сопряженных C=C-связей²⁵⁸. Интенсивность же полос поглощения при 690 и 1175 см⁻¹, относящихся к колебаниям соответственно C—Cl- и C—F-связей, уменьшается.

Сополимеры ВФ с ВХ характеризуются большей износостойкостью, чем ПВХ²⁵⁹. В результате термообработки при 150 и 175°C происходит потеря их текучести, обусловленная сшивкой макромолекул.

При 200°C в вакууме потери в весе ПВХ и сополимеров, содержащих 12,1 и 21,6 мол.% ВФ, составляют 36,0, 15,0 и 9,0% соответственно²⁶¹. Для них энергии активации термического распада составляют 27,5; 30,2 и 37,5 ккал/мол соответственно, т. е. с увеличением доли ВФ в составе сополимера симбатно повышается его термостабильность.

Термостабильность сополимеров ВФ с ВХ, полученных радиационным методом, оказалась выше, чем у сополимеров, полученных химическим инициированием. Так, сополимер, полученный радиационным методом и содержащий 21,9 мол.% ВФ, при 250°C в вакууме за 6 часов теряет в весе 35%, тогда как такой же сополимер, полученный химическим методом, теряет 46%.

Сополимеризация ВФ с винилиденхлоридом (VX_2) инициировалась различными перекисями^{239, 247} и бороганическими инициаторами²³⁹ в растворе или в водной суспензии в присутствии диспергаторов. Изучение кинетики сополимеризации ВФ с VX_2 в присутствии ДИПДК²⁶⁰ позволило выявить следующие закономерности: в начальный период выход сополимера линейно зависит от времени, и скорость сополимеризации пропорциональна концентрации инициатора в степени 0,53. Кинетические кривые при глубоких степенях превращения имеют S-образный вид; при всех соотношениях мономеров в исходной смеси сополимеры обогащены VX_2 .

Сополимеризация ВФ с тетрафторэтиленом (ТФЭ) инициировалась перекисями^{240, 246–266}, бороганическими катализаторами²⁶⁷ и ДИПДК в растворе бензола, хлороформа, ДМФА⁶⁵. Сополимер, содержащий 85 мол.% ВФ, имеет $T_{ct}=212\text{--}213^\circ\text{C}$. Он растворим в циклогексаноне и ДМФА¹⁹.

Сополимеризация ВФ с ТФХЭ проводилась в массе, растворе и суспензии в присутствии перекиси бензоила, ДИПДК, бороганических соединений, а также персульфата натрия и FeSO_4 ^{247, 267, 268, 269}. Полученные сополимеры растворяются в ацетоне, образуют прозрачные пленки, характеризуются высокой электрической и термической стойкостью²⁷⁰. Благодаря наличию атомов водорода и галогенов, эти сополимеры сшиваются под действием $\text{CN}-\text{CH}_2-\text{COOEt}$, $\text{Me}-(\text{CH}_2)_4-\text{CN}$, MeCN , $\text{CN}-\text{CH}_2-\text{COOH}$, AsCN , $\text{CN}-\text{CH}_2-\text{CONH}_2$ и др.²⁷¹.

ВФ сополимеризуется с ТрФЭ в присутствии неорганических и органических перекисей, ДИПДК, бороганических инициаторов в массе, суспензии, эмульсии и в растворе^{66, 240, 267, 272}. Эти сополимеры характеризуются повышенной термостойкостью и пригодны для получения пленок²⁷³.

Более подробно изучена сополимеризация ВФ с $\text{V}\Phi_2$ ^{29, 65, 239, 272–274}. Реакция инициируется перекисью бензоила, персульфатом натрия, ДИПДК, бороганическими катализаторами типа Et_3B , Bu_3B , $i\text{-Pr}_3\text{B}$, Et_2BOEt , Et_2BCl , B_2H_6 и кислородом. Синтезированные сополимеры растворимы и использованы для получения тонких пленок и покрытий^{275, 276}. Из смеси ВФ и $\text{V}\Phi_2$ под действием γ -лучей (доза 7,2 rad) получен сополимер, содержащий 52,7% звеньев ВФ²⁷⁷.

Легко сополимеризуется ВФ с негомополимеризующимся мономером — фторангидридом перфторметакриловой кислоты²⁷⁸, как в присутствии химических инициаторов, так и под действием γ -лучей. Полученные полимеры частично растворяются в ДМФА. По мере увеличения содержания фторангидрида перфторметакриловой кислоты термостабильность сополимера улучшается.

Сополимеры с более высокой термостабильностью, чем ПВФ, получены при сополимеризации ВФ с 1,1-дифторизобутиленом²⁷³, перфторпропиленом^{29, 240, 247}, 1,1,2,4-тетрафторбутадиеном-1,3²⁷⁹, 1,1,2- или 1,1,3-трифторбутадиеном-1²⁸⁰, фторсодержащими кетонами^{281, 282}, перфторнитроизометаном^{283, 284}, трифторгалогенциклогептанами²⁸³ и дифтордихлорэтиленом²⁸⁵.

ВФ сополимеризуется с ВА в блоке, растворе или в водной дисперсии в присутствии перекиси бензоила^{251, 254, 268, 286, 287} или при УФ-облучении²⁸⁸. Сополимеризация при 0–80° С легко протекает в присутствии ДИПДК и бороганических инициаторов^{195, 239, 247}. Полученные сополимеры обладают большой ударной вязкостью и устойчивостью к действию солнечных лучей²⁸⁹. Водные растворы частично гидролизованных сополимеров ВФ с ВА дают термически обратимые гели²⁸⁶.

Подробно изучена радиационная сополимеризация ВФ с ВА в массе и в растворе 1,1-дихлорэтана, ацетона, ДМФА и ряда других растворителей^{290, 291}. Скорость сополимеризации в массе пропорциональна мощности дозы в степени 0,78, а в растворе 1,1-дихлорэтана — в степени 0,55. С увеличением содержания ВФ в сополимере повышаются его плотность, T_{ct} и T_t , увеличивается прочность полученных из него пленок. Величины энергии активации термодеструкции ПВА и сополимеров, содержащих 14 и 35% ВФ, составляют 32,0; 40,7 и 43,5 ккал/моль соответственно²⁰⁹.

Проведена сополимеризация ВФ под действием γ -лучей с винилпропионатом в массе и растворе 1,1-дифторэтана^{251, 254}. Полученный сополимер представляет собой прозрачный, каучукоподобный продукт, который размягчается при 140° С, а при 285° С разлагается. Получен также сополимер при сополимеризации ВФ с 3,5-дихлорметилстиролом²⁵⁵. Изучена также супензионная сополимеризация ВФ с винилбутиратором, винилбензоатом, винилсукцинатом, диэтилмалеинатом, дигидротималинатом и диоктилфумаратом в присутствии перекиси лаурила^{43, 44, 251, 254}. Полученные сополимеры обладают повышенной тепло- и светостойкостью и имеют высокие электроизоляционные характеристики.

При исследовании сополимеризации ВФ с акриловой кислотой (АК), метакриловой кислотой (МАК) и их эфирами в присутствии свободнорадикальных инициаторов установлено^{52, 239, 241, 292–299}, что эфиры являются менее активными, чем соответствующие кислоты. Такая же закономерность наблюдается и при их радиационной сополимеризации²⁹⁷. При этом скорость сополимеризации пропорциональна мощности дозы в степени 0,55–0,80 и увеличивается при переходе от акрилатов с большими радикалами к самой кислоте. Во всех изученных системах сополимеры обогащены акриловыми мономерами.

Сополимеры ВФ с АК и МАК, полученные как химическим, так и радиационным методом, не проявляют текучести, а T_{ct} по мере увеличения содержания ВФ уменьшается. В случае сополимеров ВФ с эфирами высокоеэластические свойства проявляются, и с увеличением содержания ВФ как T_{ct} , так и T_t возрастают, что объясняется усилением межмолекулярного взаимодействия за счет наличия полярной связи С—F. По термостабильности сополимеры занимают промежуточное положение между соответствующими гомополимерами акрилового мономера и ПВФ²⁰⁹.

Сополимер ВФ с N-винилпирролидоном (ВП) был синтезирован радиационным методом³⁰⁰. Установлено, что ВП в 63 раза реакционноспособнее ВФ при взаимодействии как со своим радикалом, так и с радикалом из ВФ. Степень растворимости сополимеров зависит от мощности дозы и от интегральной дозы. Сополимеры, синтезированные химическим методом, полностью растворимы в полярных растворителях³⁰¹.

Широко изучена сополимеризация ВФ с акрилонитрилом (АН) в массе, растворе и в суспензии в присутствии перекисей бензоила, лаурила, ДИПДК, перфторацилов и бороганических соединений при 0—50°С^{44, 248}. В случае суспензионной сополимеризации диспергатором служили водорастворимые сopolимеры малеинового ангидрида с этиленом или ВА⁴⁴. Сополимеризация ВФ с АН в массе и в растворе бензола и ДМФА проведена также радиационным методом^{258, 302}. При изучении влияния мощности облучения на скорость сополимеризации были установлены те же закономерности, как и для системы ВФ—ВХ, ВФ—ВХ₂ и ВФ—ВП. Изучение композиционной неоднородности сopolимеров в зависимости от состава исходной мономерной смеси показало, что образуется сopolимер нерегулярного строения, и при большом содержании ВФ чередуются небольшие участки, состоящие из звеньев ВФ и АН. Сopolимеры получаются в сыром виде; поэтому они растворяются только частично, причем нерастворимые части сopolимеров обогащены звеньями АН.

Восккоподобные твердые сopolимеры ВФ с цианистым водородом³⁰³ получены в присутствии свободно-радикальных инициаторов при 135°С и давлении 1000 атм. Известны сopolимеры ВФ с метиленмалононитрилом, α -цианакриламидом, метиленмалоноамидом³⁰⁴ и α -ацетамидоакриламидом^{305, 306}.

В ряде работ изучены также тройные сopolимеры ВФ. Так, негорючие и хорошо растворимые сopolимеры получены сополимеризацией ВФ с ТФЭ и ТФХЭ³⁰⁷, с ТФЭ и ВХ, а также с ТФЭ и ВФ₂. Тройной сopolимер, состоящий из 60% ВФ, 25% ТФЭ и 15% ВХ, обладает хорошими физико-химическими и адгезионными свойствами³⁰⁸. Описана сополимеризация ВФ с ТФХЭ и ВФ₂ под действием γ -лучей²⁵⁴. Полимеры, плавящиеся без разложения, получены сополимеризацией ВФ с диалкиловыми эфирами малеиновой кислоты и винилиденгалогенидами²⁶⁷. Синтезированы термостойкие сopolимеры ВФ с бицикло-[1,2,2]-гептеном и производными бицикло-[1,2,2]-гептена-2 с N-замещенной карбоксильной группой³⁰⁹. Хорошо сшивающие сopolимеры получены сополимеризацией ВФ с акрилатами и α, β -олефинами³¹⁰. С целью улучшения окрашиваемости волокон ПВФ, сополимеризовали ВФ с небольшим количеством ВА и итаконовой кислоты или с малеиновым ангидридом и изобутилвиниловым эфиром²⁰⁹. Сopolимер с высокой адгезионной способностью и растворимостью в дешевых растворителях синтезирован сополимеризацией ВФ с винилбензоатом, бис-(2-хлорэтил)-винилфосфонатом, итаконовой кислотой и ТФЭ³¹¹. Полученный сopolимер плавится при 182°С.

Наиболее подробно изучена радиационная тройная сополимеризация ВФ с ВА и ВХ, а также с ВА и метилметакрилатом (ММА) при мольном соотношении мономеров в исходной смеси 1:1:1^{312—316}. Сополимеризация проводилась под действием γ -лучей⁶⁰Со при мощностях доз 16,70 и 100 рад/сек и различной продолжительности облучения. Порядок реакции по мощности дозы для системы ВФ—ВХ—ВА равен 0,74, а для системы ВФ—ВА—ММА 0,64. Во всех случаях сopolимеры, полученные в начальной стадии процесса, обогащены более активными мономерами — ВХ и ВА для первой системы, ВА и MMA для второй системы. По мере расходования более активных мономеров концентрация ВФ в смеси мономеров возрастает, что приводит к увеличению его содержания и в сopolимере.

В ИК-спектре^{315, 316} тройного сopolимера ВФ с ВХ и ВА, по сравнению со спектром двойного сopolимера ВХ с ВА, резко падает интенсивность валентных колебаний С—Cl-связи. Кроме того, полосы в области

1000—1200 см^{-1} уширяются из-за наличия в этой области полос, характерных для валентных колебаний С—О—С-связи сложноэфирной группы и полос валентных колебаний С—F-связей. В ЯМР-спектре^{315—316} этого сополимера имеются три группы сигналов в области 1,7—2,5; 4,0—4,7 и 4,9—5,6 м. д. При этом острый пик при 2,0—2,05 м. д. соответствует группам О—CH₃ винилацетатных фрагментов. Сигнал в области 4,0—5,5 м. д. является наложением сигналов третичных протонов групп CHF, CHCl, CH—OCOCH₃.

Тройные сополимеры ВФ с ВХ и ВА, ВА и ММА имеют более низкую $T_{\text{ст}}$, чем соответствующие двойные сополимеры, причем с увеличением содержания ВФ в сополимере она уменьшается³¹⁴.

V. ПРИВИВОЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛФТОРИДА

В конце шестидесятых годов, когда выяснялись ценные свойства ПВФ, интенсивно стали изучать как процесс синтеза, так и свойства привитых сополимеров на основе ВФ^{317, 318}. Низкая температура кипения, пассивность к полимеризации в присутствии вещественных инициаторов и инертность к большинству полимеров значительно затрудняют проведение прививочной полимеризации ВФ химическими и механо-химическими методами. Для получения привитых сополимеров ВФ наиболее эффективным оказался радиационный метод. В настоящее время радиационным методом осуществлена прививочная полимеризация ВФ к целлюлозе и ее производным, натуральному шелку, шерсти, капроновому волокну, полиолефинам, галогенсодержащим и некоторым другим полимерам^{98, 113, 319—340}.

Радиационная прививочная полимеризация ВФ к хлопковой целлюлозе и гидратцеллюлозе проводилась в массе в присутствии ДМФА, этилового спирта и воды^{325, 326}. С увеличением времени облучения как общая конверсия ВФ, так и выход привитого сополимера возрастают.

Прививочная полимеризация ВФ из паровой фазы лучше всего идет на мерсеризованной и инклюдирующей целлюлозе³²⁶. Это связано с повышением реакционной способности целлюлозы вследствие разрыхления ее структуры в процессе мерсеризации и инклюдации. В работе³²⁸ обнаружено, что в присутствии паров таких инклюдирующих веществ, как ДМФА или изоамиловый спирт, привес привитого ПВФ больше, чем у предварительно инклюдирующего образца. Повышенный привес в первом случае обусловлен протеканием прививки ВФ в момент набухания целлюлозы.

В результате прививки ПВФ в ИК-спектрах хлопковой целлюлозы³³⁰ уменьшается интенсивность полосы поглощения в области 1325—1350 см^{-1} , относящейся к деформационным колебаниям первичных гидроксильных групп. Это указывает на возникновение активных центров прививки именно у этих групп. Уменьшается также интенсивность полосы поглощения в области 900 см^{-1} , что объясняется разрыхлением структуры плотных участков целлюлозы под действием привитых цепочек ПВФ.

В ИК-спектрах гидратцеллюлозы³³⁰ наблюдаются те же изменения, что и в хлопковой целлюлозе, однако наиболее отчетливо проявляется уменьшение интенсивности колебаний в области 3200—3300 см^{-1} . Уменьшается также поглощение в области 1000—1020 см^{-1} , что говорит о вероятности образования активных центров не только по первичным гидроксильным группам, но и по вторичным. Модифицированная гидратцеллюлоза, содержащая 8% ПВФ, обладает стойкостью к действию серной кислоты в течение месяца, тогда как немодифицированный образец пол-

ностью разрушается в течение нескольких минут. С увеличением содержания привитого ПВФ сорбция паров воды уменьшается, что объясняется большой гидрофобностью боковых ПВФ-цепей.

В температурном интервале 270—370° в вакууме и на воздухе изучена термостабильность привитых сополимеров хлопковой целлюлозы с ПВФ³²³ и установлено, что начальные скорости разложения сополимеров значительно ниже, чем скорости разложения исходной целлюлозы.

Прививочная полимеризация ВФ к триацетатному (ТАЦ) волокну идет с более высокой скоростью, чем к диацетатному (ДАЦ)³²⁷, что связано с большей радиационной чувствительностью ТАЦ. Привитые сополимеры ДАЦ и ТАЦ, содержащие более 40% ПВФ, не растворяются в ацетоне и хлороформе, частично набухают в ДМФА и циклогексаноне.

В отсутствие растворителей прививочная полимеризация ВФ к натуральному шелку не идет³³¹. Присутствие таких жидкостей, как вода, метиловый и этиловый спирты, оказывает сенсибилизирующее действие на процесс прививки ВФ и привес достигает до 20% от веса шелка. Прививка ВФ резко повышает кислотостойкость натурального шелка, что объясняется экранированием пептидных связей привитыми цепями ПВФ^{332, 333}. Кроме того, в результате прививки ВФ улучшаются термо-, светостойкость, масло- и водоотталкивающие свойства шелка. Электронно-микроскопическим исследованием установлено, что при прививке ВФ к натуральному шелку уменьшается фибрillлярность, характерная для исходного волокна^{335, 341}. Наряду с этим наблюдаются отдельные глобулярные образования, присутствие которых обусловлено наличием привитых цепочек лиофобного ПВФ.

Прививка ВФ из паровой фазы к капроновому волокну осуществлялась при мощностях доз 12—100 рад/сек^{113, 317, 323}. В этих условиях получены сополимеры, содержащие до 31% привитого ПВФ. В присутствии паров воды привес повышается до 60%³³⁶. Можно предположить, что это связано, с одной стороны, с большим набуханием капронового волокна в парах воды, а с другой стороны, с сенсибилизирующим действием радикалов, возникающих при радиолизе воды. Выход привитого сополимера в присутствии паров метанола и этанола ниже, чем в их отсутствие. На процесс прививки влияет также структура волокна³³⁶; привес в случае неориентированного волокна больше, чем в случае ориентированного и кордного волокна. В результате прививки ВФ повышается светостойкость, термостойкость и хемостойкость капрона¹¹³.

Осуществлена также радиационная парофазная прививка ВФ к натуральной шерсти³³³. Наибольшая степень прививки наблюдается в присутствии паров воды. Модифицированная шерсть, содержащая 10% привитого ПВФ, при 90°С почти в 400 раз медленнее растворяется в растворе NaOH, чем немодифицированная.

Подробно изучена радиационная прививочная полимеризация ВФ к полиэтилену (ПЭ), полипропилену и полизобутилену. Прививка ВФ к ПЭ (в виде пленки или порошка) была осуществлена из паровой фазы при 38°С и давлении 27,5 atm^{98, 113}. Мощность дозы колебалась от 10 до 100 рад/сек. При этом радиационно-химический выход колеблется в пределах 0,1—3,8·10³ молекул на 100 эв в случае пленки, и в пределах 0,87—9,54·10³ молекул на 100 эв в случае порошка. Привитой сополимер, содержащий менее 30% ПВФ, полностью растворим в кипящем толуоле и ксилоле¹¹³. При дальнейшем увеличении содержания ПВФ растворимость уменьшается и образуется гель, состоящий из привитого сополимера ПЭ, содержащего очень длинные боковые ПВФ-цепи. В результате прививки ВФ плотность ПЭ увеличивается и составляет для сополимера, содержащего 50,2% ПВФ, 1,082 g/cm³. В ИК-спектрах сополимера⁹⁸ с

увеличением содержания ПВФ расщепление полосы поглощения колебаний группы CH_2 в области 720 и 730 см^{-1} постепенно исчезает. Это показывает, что прививка идет как в аморфных, так и кристаллических областях ПЭ, причем в результате прививки ПВФ происходит разрушение его кристаллической структуры. У привитых сополимеров, содержащих 25% ПВФ и выше, текучесть полностью не проявляется из-за структурирования боковых цепей ПВФ вследствие отщепления HF под действием температуры³⁸. При модифицировании полипропилена прививкой ВФ, как в случае ПЭ, увеличивается его плотность, уменьшается растворимость и набухаемость³²⁹.

Привитые сополимеры полизобутилена с ВФ синтезировали в среде циклогексанона при соотношении полимер : мономер : растворитель, равном 1 : 1 : 1, в интервале мощностей доз 9—126 рад/сек³³⁸. Здесь, так же как в других случаях, с увеличением дозы при всех мощностях содержание ПВФ в сополимере возрастает. Соответственно возрастает хемостойкость образцов сополимера.

С целью улучшения адгезионных свойств и уменьшения хладотекучести ПТФЭ, к нему прививали ВФ³³⁸. При облучении ПТФЭ в среде жидкого ВФ преимущественно образуется гомополимер. Лучшие результаты получены при проведении привитой сополимеризации из паровой фазы. Полученные привитые сополимеры хорошо смачиваются полярными жидкостями и в то же время сохраняют все ценные свойства исходного ПТФЭ.

Радиационная парофазная прививка ВФ к ПВХ проводилась как в среде чистого пара ВФ, так и в присутствии паров различных растворителей^{338—340}. Наибольшая степень прививки наблюдалась в присутствии паров 1,1-дихлорэтана. С увеличением содержания ПВФ в сополимере от 6,7 до 35,8% потеря в весе уменьшается в вакууме в 1,5—4 раза, а на воздухе в 1,5—6 раз³⁴².

Изучена также прививка ВФ к хлориновому волокну, полученному из хлорированного ПВХ^{113, 317, 343}. Скорость привитой сополимеризации пропорциональна мощности дозы в степени 0,61. Отмечено улучшение термо-, свето- и хемостойкости хлорина.

Имеются сообщения о прививке ВФ к полистиролу (ПС)³³⁸, ПВС^{98, 113}, ПВА^{98, 338, 340} и полиметилметакрилату (ПММА)^{98, 337, 338}. Прививка ВФ к ПС проводилась при мощностях доз 9—126 рад/сек в среде 1,1-дихлорэтана и хлороформа. При этом с увеличением содержания ПВФ в сополимере его набухаемость в толуоле и T_{ct} уменьшается. Сополимер, содержащий 5,6% привитого ПВФ, почти в 6 раз медленнее разлагается, чем исходный ПС.

В идентичных условиях ВФ значительно медленнее прививается к ПВС, чем к капрону^{98, 113}. Это объясняется малой активностью макро-радикала из ПВС и образованием очень плотной ориентационной рубашки на поверхности волокна ПВС при его формировании. У привитых сополимеров, содержащих 28% ПВФ и более, текучесть, как в случае привитых сополимеров ПЭ, полностью не проявляется из-за его структурирования в момент термоиспытания.

Радиационная прививка ВФ к ПММА проводилась в среде бензола и 1,1-дихлорэтана^{98, 338}. При этом T_{ct} полученных привитых сополимеров оказались ниже исходного ПММА, что объясняется пластифицирующим действием привитых цепочек. При прививке ВФ к ПВА сильно повышается его устойчивость к действию органических растворителей и минеральных кислот³³⁸. Повышается также и T_t . Так, для привитых сополимеров, содержащих 11,2 и 59,0% ПВФ, T_t равна 116 и 198°C соответственно.

Несмотря на то, что среди фторсодержащих полимеров ПВФ характеризуется относительно хорошей адгезионной способностью, окрашиваемостью и перерабатываемостью, дальнейшее улучшение этих свойств представляет большой практический интерес. С этой целью осуществлена прививка к пленке ПВФ стирола³⁴³⁻³⁴⁶, ММА^{344, 346, 347}, ВА^{346, 347} и ВХ₂³⁴⁴ как под действием γ -лучей⁶⁰Со, так и с использованием электронного ускорителя, а также прививка ММА к сополимеру ТрФЭ с ВФ под действием ультразвука³⁴⁵. Из этих мономеров лучше всего прививался ММА³⁴⁶, благодаря высокой радиационной чувствительности. Почти весь ММА прививается в течение первого часа облучения. В случае прививки стирола с увеличением времени облучения скорость проходит через максимум³⁴³, что объясняется экранирующим эффектом более радиационностойкого привитого ПС.

По скорости прививки к ПВФ эти мономеры располагаются в ряд ВА < стирол < ММА, который коррелирует с величиной их сорбции на ПВФ³⁴⁶. При этом первоначально образовавшийся привитой слой оказывает существенное влияние на дальнейший ход процесса. Очевидно, в результате прививки разрыхляется поверхность пленки и это облегчает диффузию мономеров вовнутрь ее. Разрыхление структуры ПВФ вследствие прививки было подтверждено рентгенографическим методом и изучением плотности привитых сополимеров^{346, 348}.

Термомеханические кривые привитых сополимеров ПВФ с ММА и стиролом, содержащих до 30% прививаемого компонента, аналогичны таковым исходного ПВФ^{346, 347}. При дальнейшем увеличении содержания прививаемого компонента на термомеханической кривой появляются участки, соответствующие стеклообразному, высокоэластическому и вязко текучему состояниям.

Прививка названных выше мономеров к пленке ПВФ улучшает ее смачиваемость и окрашиваемость³⁴⁶⁻³⁴⁸. Этот эффект обусловлен, во-первых, появлением на поверхности пленки функциональных групп, увеличивающих сродство к жидкостям, и, во-вторых, уменьшением кристалличности ПВФ. При одинаковом содержании прививаемого полимера смачиваемость водой возрастает в ряду ПММА < ПС < ПВА. В работе³⁴⁶ показано, что увеличение адгезионной прочности модифицированного ПВФ обусловлено наличием боковых привитых цепей, а не каким-либо другим фактором, в частности, не влиянием γ -лучей. Окрашиваемость привитых сополимеров возрастает в ряду ПВФ—ПС, ПВФ—ПММА и ПВФ—ПВА³⁴⁸. Такая закономерность обусловлена именно природой прививаемых полимеров, так как в идентичных условиях окрашиваемость самих полимеров также увеличивается в ряду ПС, ПММА и ПВА.

VI. ПЕРЕРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ ВИНИЛФТОРИДА

Благодаря своей термопластичности, ПВФ может быть переработан в соответствующие изделия всеми теми методами, которые разработаны и применяются для других термопластичных полимеров, хотя следует учитывать его характерные особенности.

Для получения пленок или монолитных изделий, обладающих хорошей прочностью к удару, предложено перерабатывать ПВФ литьем под давлением при температурах выше 200°C¹². Была также изучена возможность формования пленок ПВФ из раствора¹². Установлено, что для этого 8%-ная концентрация полимеров в ДМФА вполне достаточна, а при более высоких концентрациях растворов формование пленки затруднено.

Однако для получения пленок из ПВФ широкое применение нашел только метод экструзии. При этом для предотвращения термической деструкции используются различные стабилизаторы^{218, 349}.

Наиболее удобным оказался метод формования ПВФ в присутствии так называемых латентных растворителей, позволяющих снизить температуру плавления и ориентационную вытяжку полимеров и тем самым предотвратить деструкцию³⁵⁰. Латентные растворители, вызывая частичное растворение и хорошее набухание ПВФ, способствуют его высокой диспергации. Из таких тонких дисперсий, содержащих до 50% ПВФ, изготавливаются однородные пленки^{81, 93, 351–357}. Чаще всего в качестве латентного растворителя применяют диметилсульфоксид как в чистом виде^{350, 358–360}, так и в присутствии электролюминесцентных веществ. Кроме того, в качестве латентного растворителя предложены различные лактоны^{351, 353, 361}, тетраметилмочевина, триэтилфосфат⁷⁸, пирролидоны⁹³ и пиперидины^{362, 363}.

Предложен метод формования как пленок, так и волокон, из дисперсий ПВФ в воде в присутствии небольшого количества латентного растворителя^{78, 364, 365}. В качестве дисперсионной среды предложены также смеси воды и сульфолана³⁵⁶. Установлено, что роль присутствующего в смеси латентного растворителя заключается в агрегировании частиц. При этом, хотя агрегаты образуются из скопления нескольких частиц, каждая из них отделена друг от друга тонким слоем растворителя.

Процесс переработки ПВФ в пленки может быть облегчен приготовлением дисперсий в самом процессе синтеза полимера в присутствии латентных растворителей. Это позволяет избежать выделения и повторного растворения или диспергирования ПВФ. Так, установлено, что пленка, приготовленная из 22%-ной дисперсии ПВФ, синтезированного в среде, включающей 71% диметилсульфоксида и 7% воды, имеет хорошие механические свойства³⁶⁶. Для получения неопрозрачных и не обладающих блеском пленок ПВФ вводятся в дисперсию такие опалесцирующие вещества как TiO_2 ³⁶⁷ или SiO_2 ³⁶⁸. При приготовлении пленок ПВФ используются также различные пигменты, стабилизаторы и пластификаторы^{152, 369–377}.

Процесс ориентации ПВФ пленок при пониженных температурах сталкивается с рядом трудностей: во всех случаях происходит местное растяжение, которое приводит к неоднородности толщины по площади пленки¹⁵². При ориентации пленки, содержащей не менее 35% латентного растворителя, эти трудности можно избежать³⁷⁷. Таким путем из листа ПВФ толщиной 13,9 мм получали пленки толщиной 1,04 мм.

В настоящее время пленка из ПВФ под названием «Тедлар» производится только в США³⁷⁸. Существует несколько ее сортов с различной прочностью при растяжении: от высокой — 1265 kgf/cm^2 при высокой прочности на изгиб, до низкой — 492 kgf/cm^2 .

В последние годы изучались также возможности получения волокна из ПВФ. Так, Кунянц с сотр.³⁷⁹ разработали методы получения технического волокна из блока ПВФ. Волокно ПВФ может быть изготовлено из пасты, полученной высушиванием эмульсии полимера, стабилизированной частично гидролизованным нитрилом адипиновой кислоты³⁸⁰. При этом гидролизованный нитрил адипиновой кислоты играет также роль пластификатора. Одиночные волокна из ПВФ, имеющие прочность 5 $\delta/\text{денье}$, были сформованы из полимера с приведенной вязкостью 1,25, экструзией его коалесцирующей дисперсии в латентном растворителе³⁸¹.

Особенно плодотворным оказалось применение ПВФ в качестве покрытий. Покрытия из ПВФ отличаются высокой адгезией, стойкостью к

химическим реагентам и истиранию, погодостойкостью и широким пределом рабочих температур. Полимерная композиция для их получения готовится с помощью методов, широко применяемых в лакокрасочной промышленности^{350, 382, 383}. В состав композиции, кроме полимера и растворителей, входят также пигменты, стабилизаторы, наполнители и модификаторы^{180, 350, 384, 385}. Пигменты выбирают, исходя из их термостабильности во время спекания и поведения в конечном покрытии³⁵⁰. Применяются также различные наполнители, например, силикат кальция, силикат магния и двуокись кремния³⁵⁰.

Одним из необходимых ингредиентов при получении покрытий являются различные модификаторы вязкости ПВФ³⁵⁰. Они должны быть растворимы в инертном растворителе, термостойки, не должны препятствовать адгезии и не должны оказывать отрицательное воздействие на свойства покрытия. В качестве модификаторов обычно применяют различные акрилатные полимеры и ПВА³⁸⁵. В отдельных случаях дисперсию, полученную в процессе эмульсионной полимеризации, можно непосредственно использовать для получения покрытий³⁸⁶. Надлежащим образом приготовленная и нанесенная дисперсия ПВФ обнаруживает превосходную адгезию к металлам, не требуя применения органических грунтовок. Дисперсии ПВФ наносятся с помощью пульверизационного оборудования, реверсивных валков, методами погружения и центробежного литья³⁵⁰. Предложены способы нанесения порошкообразного ПВФ в потоке газа со скоростью 100 м/сек³⁸⁷.

В настоящее время разработаны различные композиции для определенных областей применения: для получения прозрачных защитных покрытий, пигментированных хемостойких и коррозионностойких покрытий и облицовок, пигментированных архитектурных покрытий³⁵⁰.

В сельском хозяйстве ПВФ в виде пленки успешно используется вместо пленок из ПВХ и ПЭ для укрытия парников и для защиты посевов от ранних весенних заморозков³⁸⁸.

Одной из областей широкого применения ПВФ является строительство^{165, 168, 350}. Панели с покрытием ПВФ применяются в качестве наружных и внутренних облицовок в жилых и промышленных зданиях^{389, 390}. Пленки ПВФ используют также для покрытия декоративных слоистых пластиков^{391–399}, асbestosвых изделий⁴⁰⁰, алюминиевых рулона⁴⁰¹, табличек, указателей, вывесок и других декоративных деталей, оконной и дверной арматуры, обивки мебели. Срок службы такого покрытия при эксплуатации под открытым небом превышает 25 лет.

Пленка из ПВФ в сочетании с ПС используется в конструкции световых панелей⁴⁰². При наклеивании пленки ПВФ толщиной 0,025 мм на внутреннюю поверхность полистирольных световых панелей, они могут служить по крайней мере в течение 20 лет.

Для покрытия различных изделий, в том числе и строительных, широко применяется также ПВФ новой марки «делвар»⁴⁰³. Он входит в качестве составной части в химически стойкое покрытие «делбон», которое, в отличие от пленки «тедлар», наносится на поверхность без грунтовки и клея. В промышленности производятся фанеры с цветными покрытиями из ПВФ под названием «велвуд РF-L»^{404–406}, и асбоцементные панели под названием «колорбест» и «тернол»⁴⁰⁷. Благодаря высокой хемостойкости, ПВФ используется и для защиты различных цементных сооружений от выщелачивания, действия морских солей и водяных паров⁴⁰⁸.

Пленку ПВФ, благодаря хорошим диэлектрическим свойствам и сохранению гибкости при низких температурах, рекомендуется использовать для изготовления электрических батарей, работающих при пониженных температурах⁴⁰⁹. В электротехнике частично дегидрофториро-

ванный, более термостабильный ПВФ, содержащий 26—38 *вес. %* фтора, используется как изолятор для разделения двух электродов, играющих роль конденсатора⁴¹⁰. Для такой цели пригодными оказались также и сополимеры ВФ с алкилвиниловыми эфирами⁴¹¹. Описано применение ПВФ для изготовления диафрагм электролизеров при производстве хлора⁴¹².

В автомобилестроении и судостроении ПВФ используется для покрытия различных изделий из меди, латуни, стали и алюминия^{413—418}. При этом обеспечивается превосходная защита этих изделий от коррозии и не нарушается декоративный эффект основного материала. В последние годы покрытия на основе ПВФ и различных сополимеров ВФ широко стали применяться в контейнерной промышленности, в приборостроении³⁵⁰, гелиотехнических установках⁴¹⁹, для изготовления детекторов ИК-излучения⁴²⁰.

Среди различных фторсодержащих полимеров ПВФ характеризуется относительно высокой радиационной устойчивостью⁴²¹. Благодаря этому, он нашел применение в атомной технике⁴²² и используется в качестве покрытия для защиты космических кораблей^{350, 382, 424}. Применению ПВФ в космической технике способствует также и то, что он при температурах около 150° С и остаточном давлении порядка 10⁻⁶ *мм. рт. ст.* теряет в весе всего 0,5%, и при этом внешний вид и форма изделий из него сохраняются^{425, 426}.

Малая адсорбция воды и высокая эластичность дала возможность использовать ПВФ и сополимеры ВФ для изготовления фотографических пленок^{427, 428}. Одной из перспективных областей применения ПВФ оказалась химическая промышленность. Им покрывают и облицовывают трубы, вытяжные вентиляторы, резервуары для пресной и соленой воды, реакторы, сушильные агрегаты и т. д.^{429—431}. ПВФ используются также для покрытия наружных и внутренних поверхностей химических установок с целью предотвращения их коррозии при действии хлора, соляной кислоты, едкого натра, ацетона, бензина, CCl₄ и метилэтилкетона^{350, 432}.

ПВФ и различные сополимеры ВФ, особенно модифицированные адсорбентами УФ-лучей, широко применяются для покрытия пленки из ПЭ⁴¹⁸ и полиэтилентерефталата⁴³³, полихлоропренового войлока^{282, 377, 434}, древесины и тканей⁴⁹, а также в качестве смазывающего материала и импрегнирующего агента⁴³⁵.

Таким образом, очевидно, полимеры ВФ заслуживают всестороннего внимания как материал с весьма широким диапазоном применения.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Кунянц, А. В. Фокин, Успехи химии, 20, 419 (1951).
2. В. А. Коринько, М. И. Левинский, Е. А. Чайка, А. Л. Энгелин, Там же, 39, 94 (1970).
3. F. Herbert, Kunststoffe, 62, 10, 647 (1972).
4. П. Вацулек, Химия мономеров, ИЛ, М., 1960, стр. 250.
5. М. Лазер, Р. Радо, Н. Климан, Фоторпласты, «Энергия», М.—Л., 1965, стр. 71.
6. М. А. Школьна, в сб. Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров, «Наука», М., 1966, стр. 192.
7. F. Swarts, Bull. Acad. Roy. Belg., 1901, 383.
8. H. W. Storkweather, J. Am. Chern. Soc., 56, 1870 (1934).
9. A. Newkirk, Там же, 68, 2467 (1946).
10. Герм. пат. 677071 (1939); Chem. Zbl. 2, 3637 (1939).
11. Пат. США 2362960 (1944); C. A., 39, 3179 (1945).
12. G. H. Kalb, D. D. Coffman, T. A. Ford, J. Appl. Polymer Sci., 4, № 10, 53 (1960).
13. Герм. пат. 469421 (1937); C. A., 31, 5809 (1937).
14. Х. У. Усманов, А. А. Юльчибаев, Годичная научная конференция по природным и синтетическим полимерам, Тезисы докладов, Ташкент, 1966, стр. 7.
15. M. Pearson, Trans. Faraday soc., 60, 553 (1964).

16. J. M. Tedder, J. C. Walton, Там же, 62, 1859 (1966).
17. А. Д. Сорокин, Е. В. Волкова, Р. А. Набережных, в сб. Радиационная химия, Атомиздат, М., 1972, стр. 295.
18. T. J. Dougherty, J. Am. Chem. Soc., 86, 460 (1964).
19. Итал. пат. 704235 (1966); С. А., 68, 22367 (1968).
20. Пат. ФРГ 912865 (1954); РЖХим., 1960, 7C111.
21. Нидерл. пат. 6607093 (1960); С. А., 66, 86116 (1967).
22. Пат. США 2419008 (1947); С. А., 41, 4963 (1947).
23. Англ. пат. 1057088 (1967); С. А., 66, 66041 (1967).
24. Пат. США 2862913 (1958); С. А., 53, 5852 (1959).
25. Японск. пат. 21214 (1967); РЖХим., 1972, 3C268.
26. J. Kresia, J. Kratochvil, Chem. Prumysl., 16, 5, 282 (1960).
27. Бельг. пат. 645961 (1964); С. А., 63, 10087 (1965).
28. Бельг. пат. 617777 (1962); С. А., 58, 6947 (1963).
29. Пат. ФРГ 1086433 (1960); С. А., 55, 19344 (1961).
30. Пат. США 2817678 (1957); РЖХим., 1959, 75690.
31. Пат. США 2820772 (1958); С. А., 52, 6845 (1958).
32. Англ. пат. 869364 (1961); РЖХим., 1962, 14Л54.
33. Англ. пат. 607499 (1949); С. А., 43, 3659 (1949).
34. Пат. США 2479957 (1949); С. А., 43, 9530 (1949).
35. Англ. пат. 840080 (1960); С. А., 55, 1071 (1961).
36. Пат. США 3069404 (1962); С. А., 58, 5805 (1963).
37. Нидерл. пат. 6511117 (1966); С. А., 65, 3994 (1966).
38. Англ. пат. 905879 (1962); С. А., 58, 5868 (1963).
39. Бельг. пат. 61458 (1962); С. А., 58, 9253 (1963).
40. Франц. пат. 1388525 (1965); С. А., 63, 10089 (1965).
41. Бельг. пат. 645617 (1964); С. А., 63, 8566 (1965).
42. Нидерл. пат. 6500955 (1965); С. А., 64, 3725 (1966).
43. Пат. США 2823200 (1968); РЖХим., 1960, 37014.
44. Пат. США 2917494 (1959); РЖХим., 1961, 24И136.
45. Пат. США 2468111 (1949); С. А., 43, 5642 (1949).
46. Франц. пат. 1445328 (1966); С. А., 66, 56010 (1967).
47. Яп. пат. 8869 (1967); РЖХим., 1970, 13С461.
48. Пат. США 3627744 (1968); РЖХим., 1972, 18С281.
49. Х. У. Усманов, А. А. Юльчибаев, А. Х. Гафуров, ДАН УзССР, 1972, № 8, 41.
50. А. Х. Гафуров, А. А. Юльчибаев, Х. У. Усманов. Узб. хим. журн., 1972, № 3, 59.
51. A. A. Yulchibayev, K. H. Usmanov, A. Valiyev, Internat. Symposium on Macromolecular, Preprints, Helsinki, 1972, p. 921.
52. Х. У. Усманов, А. А. Юльчибаев, А. Х. Гафуров, Высокомолек. соед., 52, 124 (1973).
53. А. Х. Гафуров, Канд. дисс. ТашГУ им. В. И. Ленина, Ташкент, 1973.
54. Яп. пат. 9347 (1968); РЖХим., 1971, 2C830.
55. Яп. пат. 9261 (1968); РЖХим., 1971, 1C196.
56. Англ. пат. 1266123 (1970); РЖХим., 1972, 19С282.
57. Пат. США 3666735 (1968); РЖХим., 1973, 6C510.
58. Яп. пат. 22047 (1969); РЖХим., 1971, 2C232.
59. Франц. пат. 1419741 (1965); С. А., 65, 9049 (1966).
60. Яп. пат. 9348 (1968); РЖХим., 1971, 1C197.
61. Бельг. пат. 644448 (1964); С. А., 63, 7135 (1965).
62. А. Х. Гафуров, Труды аспирантов, ТашГУ, вып. 403, 1971, стр. 98.
63. Пат. США 3112298 (1963); С. А., 60, 5661 (1964).
64. Бельг. пат. 562433 (1958); С. А., 53, 11887 (1959).
65. G. Natta, G. Allegra, J. Polymer Sci., A3, 4263 (1965).
66. Итал. пат. 704906 (1966); С. А., 68, 22370 (1968).
67. Бельг. пат. 63508 (1963); С. А., 62, 663 (1965).
68. Бельг. пат. 646722 (1964); С. А., 63, 8519 (1965).
69. K. H. Naylor, C. W. Lasasaky, J. Polymer Sci., 44, 1 (1960).
70. C. W. Wilson, Там же, A1, 1305 (1963).
71. Бельг. пат. 637742 (1964); С. А., 62, 6649 (1965).
72. Яп. пат. 9592 (1971); РЖХим., 1971, 24C413.
73. Пат. США 3645998 (1969); РЖХим., 1973, 2C236.
74. Ю. А. Сангалов, К. С. Минскер, Г. А. Разуваев, Каучук и резина, 10, 464 (1963).
75. Пат. США 3084144 (1963); РЖХим., 1965, 9C145.
76. Пат. США 3380977 (1968); С. А., 68, 115212 (1968).
77. Бельг. пат. 618320 (1962); С. А., 58, 9247 (1963).
78. Франц. пат. 1464332 (1966); С. А., 67, 54590 (1967).
79. D. Sionesi, G. Caporiccio, J. Am. Chem. Soc., 7, 1104 (1968).
80. Бельг. пат. 620986 (1963); С. А., 59, 2993 (1960).
81. D. E. Sapper, J. Polymer Sci., 43, 383 (1966).
82. Яп. пат. 29494 (1969); С. А., 71, 27455 (1969).

83. Пат. США 3573242 (1971); РЖХим., 1971, 24C414.
84. Пат. США 2510783 (1950); С. А., 46, 1299 (1952).
85. Пат. США 2810702 (1957); С. А., 52, 19252 (1958).
86. Пат. США 3428618 (1969); С. А., 70, 78753 (1969).
87. Франц. пат. 2004908 (1969); С. А., 72, 122445 (1970).
88. Англ. пат. 940176 (1963); С. А., 60, 6953 (1964).
89. Франц. пат. 1536033 (1968); С. А., 71, 3931 (1969).
90. Японск. пат. 7000345 (1968); С. А., 72, 10121 (1970).
91. Яп. пат. 23247 (1968); С. А., 70, 12667 (1969).
92. Яп. пат. 23246 (1968); С. А., 69, 44327 (1968).
93. К. Сапарниязов, А. Х. Гафуров, А. А. Юльчибаев, Х. У. Усманов, II Конференция молодых ученых, Тезисы докладов, Уфа, 1971, стр. 28.
94. Яп. пат. 7018463 (1970); С. А., 73, 99406 (1970).
95. A. K. Trobridge, K. R. Jennings, Trans. Faraday Soc., 61, 2168 (1965).
96. Франц. пат. 1485420 (1967); С. А., 68, 57909 (1968).
97. Г. С. Дорджин, Канд. дисс., ТашГУ им. В. И. Ленина, Ташкент, 1966.
98. А. А. Юльчибаев, Докт. дисс., ТашГУ им. В. И. Ленина, Ташкент, 1968.
99. Х. У. Усманов, А. А. Юльчибаев, Р. Мухамеджанов, Г. С. Дорджин, А. А. Гордиенко, в сб. Физика и химия природных и синтетических полимеров, вып. 1, Ташкент, 1962, стр. 205.
100. Х. У. Усманов, А. А. Юльчибаев, Р. Мухамеджанов, Г. С. Дорджин, А. Валиев, Высокомол. соед., 5, 1277 (1963).
101. Е. В. Волкова, А. В. Фокин, А. И. Шекотихин, О. К. Денисов, Авт. свид. СССР № 147762 (1960) Бюлл. изобр., 1962, № 11.
102. Р. J. Manno, J. Am. Chem. Soc., 4, 79 (1963).
103. Х. У. Усманов, А. А. Юльчибаев, Г. С. Дорджин, в сб. Синтез и исследование полимеров, «ФАН», Ташкент, 1971, стр. 3.
104. Бельг. пат. 615568 (1962); С. А., 57, 15368 (1962).
105. Англ. пат. 919683 (1963); С. А., 58, 14146 (1963).
106. Франц. пат. 1394584 (1965); С. А., 63, 13449 (1965).
107. R. J. Manno, Nucleonics, 22, 72 (1964).
108. Е. В. Волкова, П. В. Зимаков, А. В. Фокин, ДАН СССР, 167, 1057 (1966).
109. Пат. ФРГ 850668 (1952); С. А., 52, 10644 (1958).
110. Е. В. Волкова, П. В. Зимаков, А. В. Фокин, А. Д. Сорокин, В. М. Беликов, в сб. Радиационная химия полимеров «Наука», М., 1966, стр. 109.
111. Л. А. Булыгина, Е. В. Волкова, Там же, стр. 122.
112. Х. У. Усманов, А. А. Юльчибаев, Т. С. Сирлибаев, Пластич. массы, 1968, № 8, 8.
113. Т. С. Сирлибаев, Канд. дисс., ТашГУ им. В. И. Ленина, Ташкент, 1968.
114. Х. У. Усманов, А. А. Юльчибаев, Т. С. Сирлибаев, Л. Л. Губарева, Труды ТашГУ, вып. 419, 1972, стр. 303.
115. Л. Л. Губарева, Г. С. Дорджин, А. А. Юльчибаев, Х. У. Усманов, Изв. ВУЗов, химия и хим. технол., 1971, № 14, 1252.
116. L. F. Thomson, K. G. Mauhan, J. Appl. Polymer Sci., 16, 2291 (1972).
117. A. Chapiro, J. Chem. Phys., 47, 747 (1950).
118. Пат. США 3437618 (1969); С. А., 70, 995 (1969).
119. Л. Белами, ИК-спектры молекул, ИЛ, М., 1957.
120. Яп. пат. 10063 (1968); РЖХим., 1973, 10C318.
121. C. E. Schildknecht, A. O. Zoss, Ind. Eng. Chem., 41, 1998 (1949).
122. V. L. Simril, B. A. Curry, J. Appl. Polymer Sci., 4, 10, 62 (1960).
123. R. S. Golike, J. Polymer Sci., 42, 583 (1960).
124. G. Natta, J. Bassi, G. Allegra, Atti Acad. dei lincei, Red., Ci. Sci. fis., mat. e natur., 31, 350 (1961).
125. J. M. Robertson, Organic Crystals and Molecules, Cornell Univ. Press, Ithaca, 1953, p. 4.
126. Р. Хувинк, Л. Ставерман, Химия и технология полимеров, «Химия», М.—Л., 1965, стр. 445.
127. I. R. Dyer, Application of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds, Rencice-Hall, Englewood Cliffs, 1965, p. 58.
128. F. A. Bovey, E. W. Anderson, D. C. Douglass, J. Chem. Phys., 39, 1199 (1963).
129. C. W. Willson, Fourth OCEANS Conference, Pittsburgh, 1963.
130. C. W. Willson, E. R. Santel, J. Polymer Sci., C8, 97 (1965).
131. Ch. E. Welr, J. Res. Natl. Bur. Stand., 53, 245 (1954).
132. L. F. Thomson, J. Polymer Sci., 55, 555 (1961).
133. Х. У. Усманов, А. А. Юльчибаев, Г. С. Дорджин, в сб. Синтез и исследование полимеров, «ФАН», Ташкент, 1971, стр. 14.
134. C. Schnieder, K. Wolf, Kolloid. Z., 134, 149 (1953).
135. J. M. Andre, J. Delhalie, Chem. Phys. Letters, 17, 145 (1972).
136. Л. Йолл, Фторполимеры, «Мир», М., 1975, стр. 409.
137. H. B. Klevens, S. R. Platt, J. Am. Chem. Soc., 69, 3055 (1947).

138. Пат. ФРГ 1137219 (1960); С. А., 58, 8104 (1963).
139. Пат. США 3018209 (1962); С. А., 57, 6147 (1962).
140. Бельг. пат. 629480 (1963); С. А., 61, 8465 (1964).
141. Пат. США 31333042 (1964); С. А., 61, 3267 (1964).
142. Пат. США 3330884 (1967); С. А., 68, 96546 (1968).
143. Нидерл. пат. 6410524 (1965); С. А., 63, 584 (1965).
144. Пат. США 3175024 (1965); С. А., 63, 7176 (1966).
145. Бельг. пат. 625357 (1963); С. А., 60, 14707 (1964).
146. Пат. США 3297462 (1967); С. А., 66, 388 (1967).
147. Пат. США 3288880 (1966); С. А., 66, 29601 (1967).
148. Пат. США 2917402 (1959); С. А., 54, 8150 (1960).
149. Англ. пат. 872421 (1958); С. А., 56, 3654 (1962).
150. Пат. США 2970066 (1961); С. А., 55, 12925 (1961).
151. Пат. США 3385910 (1968); С. А., 69, 20060 (1968).
152. Бельг. пат. 638252 (1964); С. А., 62, 10637 (1965).
153. Du Pont, Tedlar, PVF-film, Technic. Inform. Bull., TD-2, 1965.
154. R. R. Irving, Iron. Age, 188, 7, 95 (1961).
155. X. Хаяси, Коге дзайре, 8, 110 (1960); РЖХИМ., 1961, 23П42.
156. G. Houle, Paper. Am. Soc. Mech. Eng., № WA-354, 3 (1962).
157. O. Jonsson, Plastvärdens, 12, 58, 60 (1962).
158. V. L. Simril, B. A. Curri, Mod. Plast., 36, № 11, 121 (1959).
159. R. C. Bowers, W. C. Clinton, W. A. Zisman, J. Appl. Phys., 24, 1066 (1953).
160. H. W. Fox, W. A. Zisman, J. Coll. Sci., 5, 514 (1950).
161. Пат. США 3139470 (1964); С. А., 61, 7203 (1964).
162. M. J. Bro, J. Appl. Polymer Sci., 1, 310 (1959).
163. Англ. пат. 895619 (1962); С. А., 57, 3635 (1962).
164. Пат. США 3162623 (1964); С. А., 62, 7942 (1965).
165. R. Bacskai, L. P. Lindeman, J. Polymer Sci., A1, 2129 (1972).
166. H. Shinovara, M. Iwasaki, S. Okazaki, Там же, A1, 991 (1972).
167. Пат. США 3000843 (1959); С. А., 56, 564 (1962).
168. Англ. пат. 923846 (1963); С. А., 58, 14257 (1963).
169. Пат. США 2996478 (1958); С. А., 56, 596 (1962).
170. Пат. США 3234172 (1966); С. А., 64, 11414 (1966).
171. K. U. Usmanov, A. A. Vulchibaev, T. Sirlibaev, J. Polymer Sci., A1, 1779 (1971).
172. X. У. Усманов, А. А. Юльчибаев, Л. Л. Губарева, Деп. ВИНИТИ, № 5785-73 (1973); РЖХИМ., 1974, 3С625.
173. M. L. Wallach, M. A. Kabayama, J. Polymer Sci., 4, 26, 6774 (1966).
174. A. H. Ellison, W. A. Zisman, J. Phys. Chem., 58, 3, 260 (1954).
175. Пат. ФРГ 1139474 (1962); С. А., 58, 6474 (1963).
176. S. A. Stern, T. F. Sinclair, J. Garies, Mod. Plast., 36, № 11, 121, 124 (1959).
177. E. G. Davies, M. Karel, D. E. Proctor, Mod. Packaging, 33, № 7, 208, 283 (1964).
178. Du Pont, Tedlar PVF-film, Technical Inform. Bull., TD-5, 1966.
179. J. Sivadjan, D. Ribeiro, J. Appl. Polymer Sci., 8, 3, 1403 (1964).
180. M. Levine, G. Ilkka, P. Weiss, J. Polymer Sci., 2, 915 (1964).
181. R. M. Mantell, W. L. Ormand, Ind. Eng. Chem., 56, 3, 4, 300 (1964).
182. Нидерл. пат. 6612815 (1967); С. А., 66, 64975 (1967).
183. Пат. США 3122445 (1964); С. А., 60, 12191 (1964).
184. Пат. ФРГ 1238204 (1957); С. А., 67, 65753 (1967).
185. Бельг. пат. 610318 (1962); С. А., 57, 11398 (1962).
186. Бельг. пат. 635086 (1964); С. А., 61, 13502 (1964).
187. J. R. Hall, A. L. Caralyn, A. T. Devine, J. Appl. Polymer Sci., 13, 2085 (1969).
188. Пат. США 337627 (1968); С. А., 68, 10574 (1968).
189. Бельг. пат. 635087 (1964); С. А., 61, 13502 (1964).
190. Пат. ФРГ 1017308 (1957); С. А., 54, 11581 (1960).
191. Англ. пат. 834196 (1960); С. А., 54, 25975 (1960).
192. J. Delmont, Adhes. Age, 11, 27 (1968).
193. Нидерл. пат. 6604144 (1966); С. А., 66, 66863 (1967).
194. Франц. пат. 144393 (1966); С. А., 66, 86746 (1967).
195. X. У. Усманов, А. А. Юльчибаев, К. Р. Халиков, ДАН УзССР, 1969, № 12, 30.
196. X. У. Усманов, А. А. Юльчибаев, К. Р. Халиков, Узб. хим. журн., 1969, № 2, 51.
197. X. У. Усманов, А. А. Юльчибаев, К. Р. Халиков, Высокомолек. соед., 12, 1636 (1970).
198. К. Р. Халиков, Канд. дисс., ТашГУ им. В. И. Ленина, Ташкент, 1971.
199. С. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, «Мир», М., 1967, стр. 157.
200. S. H. Madorsky, W. E. Hart, J. Res. Natl. Bur. Stand., 51, 327 (1953).
201. C. J. Knight, W. W. Wright, J. Appl. Polymer Sci., 16, 683 (1972).
202. A. R. McGhie, E. J. Stanley, Polymer, 13, 371 (1972).
203. Modern Plastics Encyclopedia, 43, 442 (1966).

204. Пат. США 2476606 (1949); С. А., 43, 8740 (1949).
205. Пат. Дании 64136 (1949); С. А., 44, 1279 (1950).
206. Ам. пат. 2999838 (1961); С. А., 55, 27968 (1961).
207. Англ. пат. 898182 (1962); С. А., 57, 8743 (1962).
208. Пат. США 2457035 (1948); С. А., 43, 2037 (1949).
209. Пат. США 2406837 (1946); С. А., 40, 7703 (1946).
210. Яп. пат. 5417 (1968); РЖХим., 1973, 6C507.
211. Яп. пат. 4137 (1968); РЖХим., 1973, 9C506.
212. Яп. пат. 16059 (1968); РЖХим., 1973, 11C528.
213. Пат. США 3627854 (1971); РЖХим., 1972, 18C465.
214. Пат. США 3294767 (1966); С. А., 66, 38500 (1967).
215. Франц. пат. 1428790 (1966); С. А., 65, 9175 (1966).
216. Франц. пат. 1513705 (1968); С. А., 70, 79233 (1969).
217. Яп. пат. 5416 (1968); РЖХим., 1973, 5C614.
218. R. Timmerman, W. Greyson, J. Appl. Polymer Sci., 6, 22, 456 (1962).
219. L. A. Wall, S. Straus, J. Polymer Sci., A114, 349 (1966).
220. Г. С. Дорджин, Ф. Исаумхамедова, Совещание по радиационному модифицированию полимеров, Тезисы докладов, М., 1968, стр. 26.
221. З. Ибрагимова, Труды аспирантов ТашГУ, вып. 403, 1971, стр. 92.
222. З. Ибрагимова, А. А. Юльчибаев, Ю. В. Зеленов, Х. У. Усманов, Высокомол. соед., 15, 1831 (1973).
223. З. Ибрагимова, Канд. дисс. ТашГУ им. В. И. Ленина, Ташкент, 1974.
224. H. Robiner, W. Jawils, J. Appl. Polymer Sci., 9, 1193 (1965).
225. V. E. Shashona, J. Polymer Sci., 33, 65 (1958).
226. Нидерл. пат. 6607739 (1966); С. А., 66, 105434 (1967).
227. M. Kryczewski, S. Patlora, A. Szymanski, Polymery, 12, 459 (1967).
228. Y. Ishida, K. Yamafuji, Kolloid. Z., 200, 50 (1964).
229. Д. Шуман, Химия и технология полимеров, 4, 81 (1957).
230. Зарубежные промышленные материалы и их компоненты. М., 1963, стр. 223.
231. Du Pont, Tedlar PVF-film Techn. Inform. Bull. TD-4A, 1966.
232. C. Schmieder, K. Wolf, Kolloid. Z., 134, 149 (1953).
233. W. P. Slichter, J. Polymer Sci., 24, 173 (1957).
234. G. R. Weff, NASA Accession № 64-19613, Rept. NASA CR-5385.
235. Пат. США 2419009 (1947); С. А., 41, 4964 (1947).
236. Англ. пат. 583482 (1946); С. А., 41, 2939 (1947).
237. Пат. США 2497323 (1950); С. А., 44, 4722 (1950).
238. R. D. Burkhardt, N. L. Zutti, J. Polymer Sci., A1, 1137 (1963).
239. Франц. пат. 1478785 (1967); С. А., 67, 9161 (1967).
240. Бельг. пат. 635081 (1963); С. А., 62, 663 (1965).
241. Пат. США 2479367 (1949); С. А., 44, 4923 (1950).
242. Бельг. пат. 56270 (1958); С. А., 53, 10845 (1959).
243. Англ. пат. 949752 (1964); С. А., 60, 15524 (1964).
244. Англ. пат. 1046132 (1965); С. А., 66, 3378 (1967).
245. Пат. США 3277419 (1966); С. А., 66, 3420 (1967).
246. Бельг. пат. 645617 (1964); 63, 8566 (1965).
247. D. Sianesi, G. Coporiccio, J. Polymer Sci., A1, 2, 335 (1968).
248. Пат. США 2917473 (1959); РЖХим., 1961, 24П245.
249. Яп. пат. 3390 (1961); С. А., 55, 21675 (1961).
250. Яп. пат. 3995 (1961); С. А., 55, 25276 (1961).
251. Англ. пат. 946050 (1964); С. А., 60, 12132 (1964).
252. Яп. пат. 3996 (1961); РЖХим., 1962, 14П1452.
253. Яп. пат. 8581 (1956); С. А., 52, 9642 (1958).
254. Бельг. пат. 611530 (1961); С. А., 57, 6125 (1962).
255. Пат. США 2548504 (1946); С. А., 45, 7312 (1951).
256. К. Н. Усманов, А. А. Юльчибаев, G. S. Dorgeen, H. Yuldasheva, Intern. Symposium on Macromolec. Chem., Будапешт, 1967, 511.
257. Х. У. Усманов, А. А. Юльчибаев, О. Ш. Халикова, Пластич. массы, 1973, № 1, 50.
258. О. Ш. Халикова, Труды аспирантов ТашГУ, вып. 379, 1970, стр. 86.
259. О. Ш. Халикова, Там же, вып. 403, 1971, стр. 54.
260. Х. Юлдашева, Х. У. Усманов, А. А. Юльчибаев, Труды ТашГУ, вып. 302, 1971, стр. 19.
261. Х. У. Усманов, А. А. Юльчибаев, О. Ш. Халикова, Узб. хим. журн., 1972, № 5, 41.
262. C. A. Kraus, A. B. Conciatori, J. Am. Chem. Soc., 72, 2283 (1950).
263. Х. Кузнецова, Канд. дисс., ТашГУ, им. В. И. Ленина, Ташкент, 1968.
264. Пат. США 2479367 (1949); С. А., 44, 1754 (1950).
265. Пат. США 2468664 (1949); С. А., 43, 5410 (1949).
266. P. L. Sbrolli, L. Lucchetti, Materie Plast., 27, 801 (1961).
267. Пат. США 2460573 (1949); С. А., 43, 2818 (1949).
268. Пат. США 2866721 (1958); С. А., 53, 6650 (1959).

269. Англ. пат. 593605 (1947); С. А., 42, 2139 (1948).
270. Пат. США 2513312 (1950); С. А., 44, 9731 (1950).
271. Пат. США 2847401 (1958); С. А., 52, 21251 (1958).
272. Пат. ФРГ 1114279 (1960); С. А., 56, 4980 (1962).
273. Пат. США 2956988 (1960); С. А., 55, 26479 (1961).
274. Пат. США 2468054 (1949); С. А., 43, 5638 (1949).
275. Яп. пат. 6908740 (1969); С. А., 71, 125455 (1969).
276. Яп. пат. 6902579 (1969); С. А., 71, 82780 (1969).
277. Ф. З. Исамухамедова, Труды аспирантов ТашГУ, вып. 403, 1971, стр. 59.
278. Пат. США 3423378 (1969); С. А., 70, 58572 (1969).
279. Пат. США 2992211 (1961); С. А., 55, 26479 (1961).
280. Пат. США 298556 (1961); С. А., 55, 22890 (1961).
281. Нидерл. пат. 6413124 (1965); С. А., 64, 12837 (1966).
282. Англ. пат. 1020678 (1966); С. А., 64, 17740 (1966).
283. Пат. США 3413275 (1968); С. А., 70, 3830 (1969).
284. Англ. пат. 979428 (1965); С. А., 62, 11934 (1965).
285. Англ. пат. 608807 (1948); С. А., 44, 1753 (1950).
286. Англ. пат. 592113 (1947); С. А., 42, 794 (1968).
287. Пат. США 2792423 (1957); С. А., 51, 15583 (1957).
288. Пат. США 2406717 (1946); С. А., 40, 7702 (1946).
289. Пат. США 2499097 (1950); С. А., 44, 4723 (1950).
290. Х. У. Усманов, А. А. Юльчибаев, Х. Юлдашева, Изв. ВУЗов, Химия и хим. технол., 1968, № 2, 201.
291. A. Nishioka, R. Koyma, J. Polymer Sci., 19, 207 (1956).
292. А. Матъякубов, Труды аспирантов ТашГУ, вып. 379, 1970, стр. 93.
293. А. Матъякубов, Там же, вып. 403, 1971, стр. 43.
294. Х. У. Усманов, А. А. Юльчибаев, А. Матъякубов, Х. Кузиева, Изв. ВУЗов, химия и хим. технол., 1972, вып. 8, 1265.
295. А. А. Матъякубов, Х. Кузиева, Х. У. Усманов, А. А. Юльчибаев, Труды ТашГУ, вып. 419, 1972, стр. 283.
296. A. A. Julchibayev, K. H. Usmanov, M. K. Asamov, III Internat. Symp. in Radiation Chemistri, Hungary, 1971, p. 1025.
297. Х. У. Усманов, А. А. Юльчибаев, А. А. Матъякубов, ДАН УзССР, 1972, № 6, 37.
298. Х. У. Усманов, А. А. Юльчибаев, А. А. Матъякубов, Там же, 1972, № 12, 24.
299. Пат. США 3407247 (1968); С. А., 70, 12751 (1969).
300. М. Хакимжанова, Труды аспирантов ТашГУ, вып. 403, 1971.
301. Пат. США 3666810 (1969); РЖХим., 1973, 7C324.
302. Х. У. Усманов, А. А. Юльчибаев, Х. Юлдашева, Узб. хим. журн., 1967, № 2, 27.
303. Пат. США 2579061 (1951); С. А., 46, 3327 (1952).
304. Пат. США 2466395 (1949); С. А., 43, 4897 (1949).
305. Пат. США 2592248 (1952); С. А., 47, 4362 (1953).
306. Пат. США 2472811 (1949); С. А., 43, 6465 (1949).
307. Пат. США 2396713 (1946); С. А., 40, 3936 (1946).
308. Пат. США 2409948 (1946), С. А., 41, 4005 (1947).
309. Франц. пат. 1504866 (1967), С. А., 69, 1075675 (1968).
310. Нидерл. пат. 6507105 (1965), С. А., 64, 17839 (1966).
311. Пат. США 3451978 (1969), С. А., 71, 62382 (1969).
312. Х. У. Усманов, А. А. Юльчибаев, Р. Асланова, Изв. ВУЗов, химия и хим. технол., 1970, вып. 8, 1034.
313. Х. У. Усманов, А. А. Юльчибаев, Р. Асланова, Узб. хим. журн., 1971, № 6, 46.
314. Х. У. Усманов, А. А. Юльчибаев, Р. Асланова, Труды ТашГУ, вып. 419, 1972, стр. 267.
315. Х. У. Усманов, Р. Асланова, А. А. Юльчибаев, ДАН УзССР, 1972, № 3, 33.
316. Р. Асланова, А. А. Юльчибаев, Х. У. Усманов, Узб. хим. журн., 1973, № 3, 31.
317. Х. У. Усманов, А. А. Юльчибаев, Т. С. Сирлибаев, Хим. волокна, 1967, 6, 32.
318. Пат. США 3423163 (1969), С. А., 70, 58842 (1969).
319. Т. С. Сирлибаев, Х. У. Усманов, С. Г. Юльчибаева, А. А. Юльчибаев, Совещание по радиационному модифицированию полимеров. Тезисы докладов, «Наука», М., 1968, стр. 46.
320. Х. У. Усманов, А. А. Юльчибаев, М. К. Асамов, Узб. хим. журн., 1968, № 4, 56.
321. Х. У. Усманов, А. А. Юльчибаев, М. К. Асамов, ДАН УзССР, 1968, № 4, 24.
322. K. H. Usmanov, A. A. Yulchibayev, M. K. Asamov, A. Valiyev, Kinetics and mechanism of polyreactions, Budapest, 1969, 251.
323. Х. У. Усманов, А. А. Юльчибаев, Т. С. Сирлибаев, Изв. ВУЗов, химия и хим. технол., 3, 319 (1969).
324. Х. У. Усманов, А. А. Юльчибаев, К. Р. Халиков, М. К. Асамов, ДАН УзССР (1970), № 9, 31.
325. А. Валиев, Канд. дисс., ТашГУ им. В. И. Ленина, Ташкент, 1968.
326. Р. М. Юсупалиев, Труды аспирантов ТашГУ, вып. 403, 1971, стр. 79.

327. Н. А. Цагараева, Там же, стр. 79.
328. С. Г. Юльчибаева, Н. Рахимова, Р. Урнова, Х. У. Усманов, Узб. хим. журн., 1971, № 5, 75.
329. К. Н. Usmanov, A. A. Yulchibaev, M. K. Asamov, A. Valiyev, J. Polymer Sci., A1, 1459 (1971).
330. Х. У. Усманов, А. А. Юльчибаев, Г. С. Дорджин, А. Валиев, Хим. волокна, 1971, № 3, 46.
331. Х. У. Усманов, А. А. Юльчибаев, А. Валиев, в сб. Синтез и исследование полимеров, «ФАН», Ташкент, 1971, стр. 84.
332. Х. У. Усманов, А. А. Юльчибаев, А. Валиев, Там же, стр. 43.
333. К. Н. Usmanov, A. A. Yulchibaev, A. Valiyev, S. C. Yulchibaeva, Buletinul Institutului politehnic Din Iasi, Tomul, 16, 279 (1970).
334. S. L. Kocing, J. J. Monnion, J. Polymer Sci., A2, 401 (1966).
335. Х. У. Усманов, А. А. Юльчибаев, А. Муратов, А. Валиев, Шелк, 1972, № 4, 20.
336. Х. У. Усманов, А. А. Юльчибаев, Т. С. Сирлибаев, Р. Юсупалиев, С. Г. Юльчибаева, Хим. волокна, 1972, № 5, 75.
337. М. Салихова, Труды аспирантов ТашГУ, вып. 403, 1971, стр. 70.
338. М. К. Асамов, Канд. дисс., ТашГУ им. В. И. Ленина, Ташкент, 1968.
339. М. К. Асамов, Материалы научн. конф. аспирантов ТашГУ, 1966, стр. 35.
340. М. К. Асамов, Там же, 1967, стр. 51.
341. А. Муратов, Там же, 1971, стр. 104.
342. К. Р. Халиков, Труды аспирантов ТашГУ, вып. 403, 1971, стр. 39.
343. С. М. Мусаканова, М. К. Асамов, А. А. Юльчибаев, В. И. Лукьянов, Узб. хим. журн., 1973, № 2, 66.
344. Пат. США 2907675 (1960); РЖХим., 1962, 2C427.
345. М. С. Акутин, Trans. Plast. Inst., London, 28, 216 (1960).
346. Т. Латипов, Канд. дисс., ТашГУ им. В. И. Ленина, Ташкент, 1970.
347. Х. У. Усманов, А. А. Юльчибаев, Т. Латипов, Совещание по радиационному модифицированию полимеров, Тезисы докладов, «Наука», М., 1968, стр. 45.
348. Т. Латипов, А. А. Юльчибаев, Х. У. Усманов, С. З. Росина, Научные труды ТашГУ, вып. 349, 1969, стр. 3.
349. Пат. США 3714117 (1973); РЖХим., 1975, 2C22.
350. Англ. пат. 862853 (1961); С. А., 55, 17098 (1961).
351. Пат. США 2963340 (1960); РЖХим., 1962, 2C424.
352. Англ. пат. 837839 (1960); С. А., 54, 21866 (1960).
353. Пат. США 3000844 (1959); С. А., 56, 564 (1962).
354. Пат. США 3594458 (1967); РЖХим., 1972, 8C684.
355. Яп. пат. 32507 (1967); РЖХим., 1972, 10C482.
356. Пат. США 3666541 (1970); РЖХим., 1973, 4C914.
357. Н. В. Дьяконова, Г. В. Базанова, Т. А. Васильева, В. Б. Амигуд, Пластич. массы, 1974, № 8, 33.
358. Англ. пат. 862853 (1961); С. А., 55, 17098 (1961).
359. Пат. США 3096299 (1963); С. А., 59, 8949 (1963).
360. Пат. США 2976446 (1961); С. А., 55, 11109 (1961).
361. Пат. США 2953818 (1960); С. А., 55, 4052 (1961).
362. Яп. пат. 49-8513 (1974); РЖХим., 1974, 21C765.
363. Пат. США 3110692 (1963); С. А., 60, 4313 (1964).
364. Яп. пат. 49-8712 (1974); РЖХим., 1974, 20C739.
365. Яп. пат. 49-8512 (1974); РЖХим., 1974, 20C740.
366. Франц. пат. 1536035 (1968); С. А., 71, 3931 (1969).
367. Ам. пат. 3326739 (1967); С. А., 68, 22794 (1968).
368. Нидерл. пат. 6601864 (1966); С. А., 65, 12378 (1966).
369. D. Martin, Paint Manuf., 44, № 6, 30 (1974).
370. Пат. США 3779970 (1973); РЖХим., 1974, 23c1122.
371. Яп. пат. 48-34373 (1973); РЖХим., 1974, 18c178.
372. Пат. ФРГ 2209286 (1973); РЖХим., 1974, 19c664.
373. Яп. пат. 48-42474 (1973); РЖХим., 1974, 20c996.
374. Франц. пат. 1388580 (1965); С. А., 63, 10148 (1965).
375. Нидерл. пат. 6601315 (1966); С. А., 65, 9133 (1966).
376. Пат. США 3364049 (1963); С. А., 68, 51052 (1968).
377. Пат. США 3300927 (1967); С. А., 66, 66297 (1967).
378. Mod. Plast., 40, 582 (1962).
379. И. Л. Кнунянц, М. А. Дмитриев, Авт. свид. СССР № 113592 (1958); С. А., 53, 6641 (1959).
380. Пат. США 2824780 (1958); С. А., 52, 8577 (1958).
381. Нидерл. пат. 6505677 (1965); С. А., 64, 17775 (1966).
382. J. J. Dietrich, T. E. Hedol, M. E. Kuesma, Paint and Varnish Production, 56, № 11, 75 (1966).
383. J. A. Mock, Mater. Eng., 74, 5, 47 (1971).

384. R. Reiter, Plaste und Kautschuk, 9, 405 (1962).
 385. Яп. пат. 22456 (1968); РЖХим., 1973, 1973, 4C914.
 386. Нидерл. пат. 6410926 (1965); С. А., 63, 5903 (1965).
 387. Яп. пат. 4950 (1967); РЖХим., 1973, 6C971.
 388. Du Pont, Tedlar PVF-film, Technic. Inform. Bull. TD-14, 1966.
 389. J. K. Baker, Mech. Design, 33, 9, 102 (1961).
 390. Пат. США 3265556 (1965); С. А., 65, 20324 (1966).
 391. Пат. США 1020878 (1966); С. А., 64, 14370 (1966).
 392. Нидерл. пат. 6508349 (1965); С. А., 64, 17813 (1966).
 393. Пат. США 3284277 (1965); С. А., 66, 19382 (1967).
 394. Пат. США 3284967 (1966); С. А., 66, 66962 (1967).
 395. Канад. пат. 786303 (1968); С. А., 69, 44423 (1968).
 396. Пат. США 3616192 (1970); РЖХим., 1972, 15C745.
 397. Яп. пат. 1588 (1967); РЖХим., 1971, 21C635.
 398. Пат. США 3676290 (1969); РЖХим., 1973, 10C647.
 399. Пат. США 3676289 (1970); РЖХим., 1973, 10C706.
 400. Пат. США 3369959 (1968); С. А., 68, 69870 (1968).
 401. Пат. США 3454461 (1969); С. А., 71, 71591 (1969).
 402. Mod. Plast., 42, № 8, 116 (1965).
 403. Chem. Week, 96, № 13, 71 (1964).
 404. Appl. Plast., 9, № 5, 20 (1966).
 405. Plastics, 30, 338, 91 (1965).
 406. Plastics, 31, 340, 178 (1966).
 407. Chem. Age, 95, 2426, 52 (1966).
 408. A. Sieder, N. Everett, U. S. Office Soline Water, Progr. Rep., № 345, 35 (1968).
 409. Пат. США 3353999 (1967); С. А., 68, 45616 (1968).
 410. Франц. пат. 1462661 (1966); С. А., 67, 54905 (1967).
 411. Пат. США 3307090 (1967); С. А., 67 (1967).
 412. Пат. США 2944956 (1960); С. А., 54, 19234 (1960).
 413. Пат. США 3107198 (1963); С. А., 60, 737 (1964).
 414. Нидерл. пат. 6506632 (1965); С. А., 64, 17869 (1966).
 415. Нидерл. пат. 6407314 (1964); С. А., 63, 799 (1965).
 416. A. Кудо, Коге дзайре. Engng. Mater., 10, № 1, 44 (1962).
 417. Бельг. пат. 610317 (1962); С. А., 57, 10054 (1962).
 418. Ю. М. Кошелевский, Р. А. Жунев, Авт. свид. СССР № 160668 (1964), Бюл. изобр. 1964, № 4, 60.
 419. J. Schweinichen, Mat. Plast., 28, 221 (1962).
 420. Пат. США 3322344 (1967); С. А., 67, 65029 (1967).
 421. SPE Journal, 28, № 3, 27 (1972).
 422. Полимерные покрытия в атомной технике, Атомиздат, М., 1965, стр. 105.
 423. W. C. Windley, T. S. Elleman, J. Nucl. Energy, 21, 10, 803 (1967).
 424. H. Mark, F. Firick, Fed. Sci. Tech. Inform. AD 665442, 28 (1967).
 425. A. B. Indith, B. P. Dean, NASA Accession № 65-231059, Rept. NASA-CR-64350.
 426. G. D. Peddie, AEC Accession № 36349, Rept. № 66-18473, 21 (1964).
 427. Ж. В. Кириллов, А. В. Дравин, сб. научных работ ВНИИ полиграфической промышленности, вып. 14, 1962, стр. 125.
 428. Пат. США 2423749 (1947); С. А., 41, 7288 (1947).
 429. W. L. Walloch, M. A. Kabayama, J. Polymer Sci., A1, 2667 (1964).
 430. R. W. Miller, T. Padnar, Package Eng., 12, 94 (1967).
 431. T. Catokaba, Karaky Kore, Chem. Ind., 11, 1073 (1960).
 432. Chem. Eng., 72, № 7, 51 (1965).
 433. M. Stuart, Soc. Plast Eng., 22, 31 (1966); С. А., 66, 38524 (1967).
 434. Яп. пат. 8581 (1956); С. А., 52, 9642 (1958).
 435. Пат. ФРГ 1067598 (1959); С. А., 55, 10959 (19061).