

4. В. В. Коршак, Химическое строение и температурные характеристики полимеров, «Наука», 1970, стр. 223.
  5. L. H. Sommer, N. S. Marans, G. M. Goldberg, J. Rockett, R. P. Pioch, J. Amer. Chem. Soc., 73, 882, 1951.
  6. Г. С. Смирнова, Д. Н. Андреев, И. М. Върбатова, Ж. общ. химии, 37, 1676, 1967.
  7. Д. Н. Андреев, Г. С. Афанасьева, Ж. общ. химии, 36, 1628, 1966.
  8. С. К. Захаров, Е. В. Кувшинский, Заводск. лаб., 30, 1399, 1964.
  9. H. H. Horowitz, G. Metzger, Analyt. Chem., 35, 1464, 1963.
- 

УДК 541.64:547.313

## ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 3-ОКСАПЕРФТОРБУТЕНА

**В. А. Новиков, Е. А. Мануйлова, Л. Ф. Соколов,  
С. В. Соколов**

Имеется ряд сообщений о фотополимеризации фторолефинов в жидкой фазе в присутствии кислорода с образованием перфторполиэфиров общей формулы  $\text{---}(\text{OC(R)F---CF}_2\text{---})_n\text{---}$  [1—3].

Данная работа посвящена дальнейшему изучению процесса окислительной фотополимеризации 3-оксаперфторбутена.

3-Оксаперфторбутил (3-ОПФБ), 3-окса-1-перфторгексен (3-ОПФГ) и гексафторпропен (ГФП) очищали, пропуская через ловушки, заполненные 15%-ным KOH и  $\text{CaCl}_2$ . Содержание основного вещества в мономерах 99,4—99,6%. Чистоту продуктов контролировали хроматографически. Характеристическую вязкость полимеров определяли в растворе фреона-113 при 20°.

Температуру стеклования определяли по началу эластичной деформации при размораживании застеклованного образца (нагрузка 5 кг/см<sup>2</sup>, ГОСТ 12254-66). Количества перекисных групп в полимерах определяли иодометрически и по данным элементного анализа.

Суммарный квантовый выход процесса определяли ферриоксалатным методом.

Фотополимеризацию проводили в стеклянном реакторе, снабженном пропеллерной мешалкой, обратным холодильником и окошком из оптического кварца, через которое жидкий мономер облучали УФ-светом лампы ПРК-2. Через слой жидкого мономера барботировали осущенный кислород или воздух. В конденсаторе устанавливали температуру — 78°. Температуру реакционной смеси поддерживали с точностью  $\pm 1^\circ$  ультратермостатом.

После выключения лампы незаполимеризовавшийся мономер отгоняли, а полимер обрабатывали метанолом (для этерификации концевых фторангидридных групп, наличие которых подтверждено ИК-спектроскопии, поглощение в области 1900 см<sup>-1</sup>). Полученный полимер сушили при 30° в вакууме до постоянного веса. Воспроизводимость результатов по выходу полимера  $\pm 0,3\%$ .

Изучена кинетика окислительной фотополимеризации 3-ОПФБ при интенсивности УФ-излучения  $1,46 \cdot 10^{17}$  квант/сек и скорости подачи кислорода 0,4 мл/мин в расчете на 1 г олефина. Результаты приведены в табл. 1.

Скорость окислительной фотополимеризации 3-ОПФБ значительно превышает скорость окислительной фотополимеризации ГФП. Так, при —75° она на порядок выше скорости ГФП, при более высоких температурах разница уменьшается. Эти результаты хорошо согласуются с известными данными о большей реакционной способности 3-ОПФБ в радикальных реакциях по сравнению с ГФП [4].

Определены значения эффективной энергии активации окислительной фотополимеризации, составляющие для 3-ОПФБ — 1,0, 3-ОПФП — 0,45 и ГФП — 4,8 ккал/моль.

Таким образом, энергия активации окислительной фотополимеризации перфторированных алкилвиниловых эфиров значительно ниже энергии

активации для ГФП, чем, по-видимому, и объясняется большая скорость процесса в первом случае и больший молекулярный вес образующегося полимера.

Скорость окислительной фотополимеризации 3-ОПФБ не зависит от скорости подачи кислорода (увеличение скорости подачи кислорода в 10 раз

Таблица 1  
Окислительная фотополимеризация фтормономеров

Температура полимеризации, °C	Время полимеризации, часы	Выход полимера, вес. %	[η], дЛ/г
$\text{CF}_3\text{OCF}=\text{CF}_2$			
-78	0,75	1	0,111
-78	5	13	0,089
-78	9	20	0,044
-78	20	40	0,108
-70	5	16	0,080
-60	2	6	0,083
-60	3	10	0,079
-60	5	17	0,073
-60	9	26	0,059
-60	17	40	0,076
-50	5	18	0,050
-40	1,5	4	0,055
-40	3	12	0,041
-40	5	20	0,025
$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$			
-78	5	1	0,022
-60	5	3	0,016
-50	5	5	0,010
-40	5	8	0,004

Таблица 2  
Влияние температуры полимеризации на структуру и свойства полимера 3-ОПФБ

Темпера- тура по- лимери- зации, °C	Данные элементного анализа, вес. %				Состав элементарного звена	$[\eta]$ , дЛ/г	$T_c$ , °C
	C	F	O	H			
-78	18,42	58,39	22,42	0,77	—(—CFCF <sub>2</sub> O <sub>1,7</sub> ) <sub>n</sub> —	0,452	-69
	18,12	57,40	23,96	0,52	 OCF <sub>3</sub>		
-60	18,87	59,66	21,06	0,41	—(—CFCF <sub>2</sub> O <sub>1,4</sub> ) <sub>n</sub> —	0,129	-80
	18,78	59,46	21,06	0,46	 OCF <sub>3</sub>		
-40	19,31	61,01	19,58	0,10	—(—CFCF <sub>2</sub> O <sub>1,3</sub> ) <sub>n</sub> —	0,090	-88
	19,08	61,05	20,08	0,06	 OCF		

не приводит к повышению выхода полимера), что объясняется насыщением слоя фторированного мономера кислородом при барботировании последнего через слой мономера. Скорость окислительной фотополимеризации практически одинакова при подаче как чистого кислорода, так и воздуха.

Скорость окислительной фотополимеризации пропорциональна корню квадратному из интенсивности УФ-излучения.

Таблица 3

Влияние УФ-облучения на  $[\eta]$  и  $T_c$  полимера З-ОПФБ при 50°

Время облучения, часы	$[\eta]$ , дл/г	$T_c$ , °С	Время облучения, часы	$[\eta]$ , дл/г	$T_c$ , °С
0	0,066	-68	17	0,038	-91
7	0,043	-88	25	0,036	-92
11	0,039	-90			

Из табл. 1 следует, что с увеличением времени полимеризации характеристическая вязкость полимера З-ОПФБ сначала уменьшается, а затем начинает расти, что свидетельствует о наличии двух конкурирующих процессов, ответственных за длину полимерной цепи.

Образующиеся при окислительной фотополимеризации З-ОПФБ полимеры содержат в основной цепи наряду с окисными перекисные группы, причем с повышением температуры полимеризации количество перекисных групп падает и одновременно снижается температура стеклования (табл. 2). При нагревании или под воздействием УФ-излучения перекисные группы в полимере частично превращаются в окисные, частично разрушаются. В этом случае также наблюдали снижение температуры стеклования (табл. 3).

Суммарный квантовый выход процесса окислительной фотополимеризации З-ОПФБ составляет  $85 \pm 5$  вес. % (для ГФП, по данным [2], квантовый выход равен 10—60 вес. %).

Всесоюзный  
научно-исследовательский институт  
синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
2 VIII 1973

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Пономаренко, С. П. Круковский, А. Ю. Алыбина, Фторсодержащие гетероцепные полимеры, «Наука», 1973.
2. D. Sianesi, Polymer Preprints, 12, 411, 1971.
3. D. Sianesi, A. Pasetti, R. Fontanelli, G. C. Bernardi, G. Coporiccio, Chimica e industria, 50, 208, 1973.
4. В. П. Сас, Л. С. Бреслер, С. В. Соколов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 17, 459, 1972.

УДК 541.64 : 542.954

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИФЕНИЛЕНОВ  
С АРИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ В ЦЕПИ

В. В. Коршак, М. М. Тепляков, И. А. Хотина,  
В. П. Чеботарев

Метод синтеза полифениленов, заключающийся в совместной поликликлоконденсации кетала я ацетофенона с кеталами различных диацетилариленов [1, 2], приводит к полимерам, содержащим 1,3,5-замещенные бензольные циклы общей формулы

