

5. Л. М. Байдер, М. В. Воеводская, Н. И. Фок, Химия высоких энергий, 5, 422, 1971.
 6. В. В. Воеводский, Физика и химия элементарных химических процессов, «Наука», 1969, стр. 234.
 7. Г. С. Жданов, В. П. Осипов, В. Г. Скворцов, В. К. Милинчук, Высокомолек. соед., А21, 188, 1979.
 8. В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Высокомолек. соед., 6, 1605, 1964.
 9. В. А. Рогинский, В. С. Червоненко, Ф. П. Выбойщиков, Химия высоких энергий, 4, 364, 1970.
 10. С. Я. Пшежецкий, А. Г. Котов, В. К. Милинчук, В. А. Рогинский, В. И. Тупиков, ЭПР свободных радикалов в радиационной химии, «Химия», 1972, стр. 87.
 11. А. С. Давыдов, Н. И. Кислуха, ЖЭТФ, 71, 1090, 1976.
 12. А. С. Давыдов, В кн. Методологические и теоретические проблемы биофизики, «Наука», 1979, стр. 243.
-

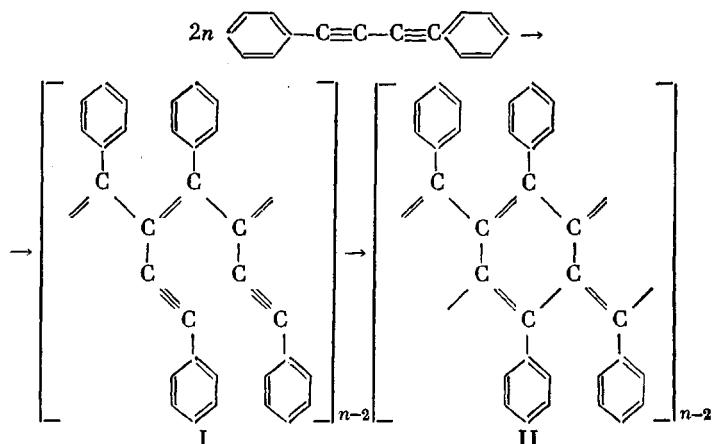
УДК 541.64:547.538.5

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИФЕНИЛЕНОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДИФЕНИЛБУТАДИИНОМ

Сергеев В. А., Черномордик Ю. А., Коршак В. В.

Цель настоящей работы — модификация свойств разветвленных полифениленов введением в их строение звеньев на основе дифенилбутадиена.

Известно, что в присутствии катализитической системы $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3 - \text{TiCl}_4$ (мольное соотношение $\text{Al} : \text{Ti} = 2,7 : 1$) 1,4-дифенилбутадиен-1,3 (ДФБД) способен образовывать растворимый полимер лестничного строения с небольшой молекулярной массой (820–1250) и невысокой температурой размягчения (185 – 260°) [1]



Исходный ДФБД получали по известной методике [2] окислительной конденсацией фенилацетилена. Продукт имел т. пл. 87° (лит. данные 88° [2]), выход 85%.

Нами был проведен синтез лестничного полимера в одну стадию и выделен продукт полидифенилбутадиин (ПДФБД), макромолекулы которого были построены из звеньев II.

В ИК-спектре ПДФБД (рис. 1) отсутствовала полоса поглощения в 2100 cm^{-1} , характерная для $\text{C}\equiv\text{C}$ -связи. Полимер имел молекулярную массу 1900, т. пл. 250 – 260° и содержал ~ 5 повторяющихся лестничных звеньев.

Используя в качестве исходных мономеров *n*-диэтилбензол (*n*-ДЭБ) или его смесь с фенилацетиленом (ФА), мы провели их совместную реакцию с ДФБД в присутствии в качестве катализатора $3\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3 - \text{TiCl}_4$.

Результаты опытов представлены в таблице.

Выход полимера изменяется от 61 до 98% (от суммы исходных мономеров), при этом только тройные сополимеры полностью растворимы.

Ранее было показано, что *n*-ДЭБ и ФА, взятые при мольных соотношениях, меньших 1:1,5, образуют нерастворимые полимеры [3]. Введе-

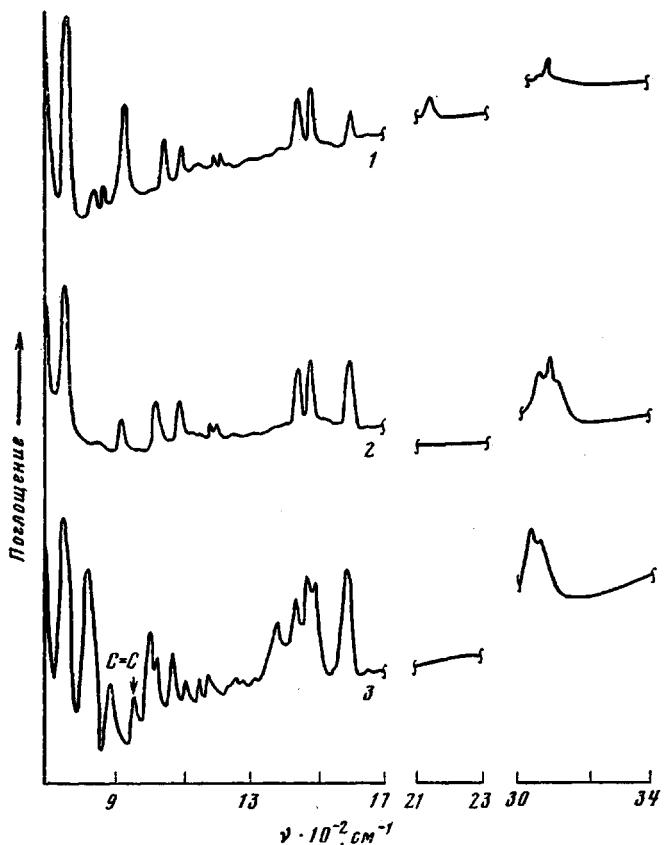
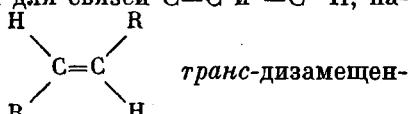


Рис. 1. ИК-спектры:
1 — исходный ДФБД, 2 — его полимер, 3 — тройной сополимер *n*-ДЭБ, ФА и
ДФБД (мольное соотношение 1:1, 5:1)

ние ДФБД в тройной сополимер, как видно из таблицы, повышает его растворимость. Образцы опытов 4 и 5 (таблица) полностью растворимы.

На рис. 1 представлен ИК-спектр продукта реакции (опыт 3). Характерной особенностью этого спектра является отсутствие полос поглощения в областях 2100 и 3300 cm^{-1} , характерных для связей $\text{C}\equiv\text{C}$ и $\equiv\text{C}-\text{H}$, на-

личие полосы 970 cm^{-1} , свойственной



ной двойной связи [4].

По-видимому, в процессе реакции происходит взаимодействие этинильных групп всех исходных мономеров, которое доходит до их полного исчерпания. ИК-спектры всех образцов продукта реакции аналогичны.

Как видно из рис. 2, на котором даны термомеханические кривые образцов полимеров, частично или полностью нерастворимые продукты (опыты 1 и 2) имеют практически одинаковый ход кривых, характерный для спицых полимеров,— монотонно-медленное возрастание относительной деформации [5] до температуры 500°, а затем резкое ее увеличение, по-видимому, вследствие деструктивных процессов.

Термомеханические кривые тройных сополимеров имеют область текучести в температурном интервале 150–300°, и относительная деформация

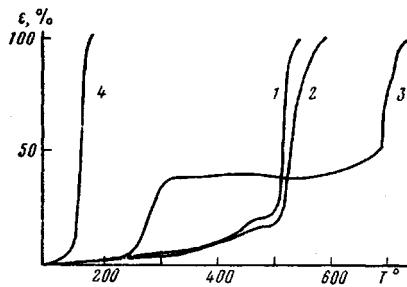


Рис. 2. Термомеханические кривые сополимеров *n*-ДЭБ и ДФБД при мольном соотношении 1:1 (1) и 1:2 (2), а также тройных сополимеров *n*-ДЭБ, ФА и ДФБД при мольном соотношении 1:1,5:1 (3) и 1:0,5:1 (4)

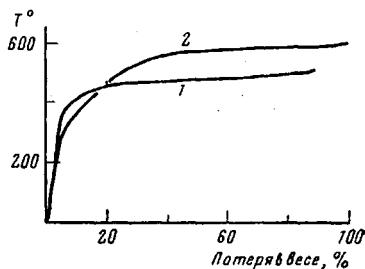


Рис. 3. Термогравиметрические кривые тройных сополимеров *n*-ДЭБ, ФА и ДФБД, полученных при мольных соотношениях 1:1,5:1 (1) и 1:0,5:1 (2)

образцов возрастает в этом температурном интервале от 40 до 100% в зависимости от доли введенного ДФБД.

Так, полимер опыта 3 сшивается вследствие раскрытия двойных связей в области текучести 260–300°, достигая при ~30%-ном содержании ДФБД в смеси исходных мономеров деформации 40%.

Условия получения и некоторые свойства модифицированного разветвленного полифенилена

Опыт, №	Мольное соотношение <i>n</i> -ДЭБ : ФА : ДФБД	Выход, %	Растворимость в бензоле *	Найдено, %	
				C	H
1	1:0:1	61,0	н. р	93,15	4,86
2	1:0:2	84,2	ч. р	91,43	5,27
3	1:1,5:1	72,0	р	93,22	5,14
4	1:1:1	97,6	р	91,48	5,55
5	1:0,5:1	98,0	р	92,56	5,44

* р — растворим, н. р — нерастворим, ч. р — частично растворим.

Полимер опыта 5 полностью протекает в интервале 150–180° (доля ДФБД в смеси исходных мономеров 40%). Подвергнутый предварительному прогреванию при 170° этот образец перешел в трехмерное состояние.

Молекулярная масса растворимого полимера, определенная эбулиоскопически в бензоле, равна 1000 (продукт опыта 5).

На рис. 3 представлены кривые ТГА, снятые в атмосфере воздуха на дериватографе.

Как видно из приведенных результатов, у образца 1 до высоких температур не наблюдается значительных потерь веса, однако образец 2 имеет более высокую температурную область термического разложения вследствие, по-видимому, уменьшения доли в нем монозамещенных фенильных ядер, хотя начало потери веса у него наблюдается при более низких температурах.

Таким образом, введение ДФБД в разветвленный сополифенилен приводит к некоторому улучшению его растворимости и плавкости, но при этом сохраняется способность к переходу его в трехмерное состояние.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
25 I 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ph. Teyssie, A. C. Korn-Girard, J. Polymer Sci., A-2, 2849, 1964.*
2. *В. Е. Давыдов, Г. Н. Демидова, Р. Н. Пирцкарова, Л. Д. Розеншлейн, Электрохимия, 1, 876, 1965.*
3. *В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Ю. А. Черномордик, Высокомолек. соед., B14, 886, 1972.*
4. *A. J. Chalk, A. R. Gilbert, J. Polymer Sci., A-1, 2033, 1972.*
5. *К. Душек, В. А. Сергеев, Ю. А. Черномордик, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A19, 1368, 1977.*

УДК 541(64+14)

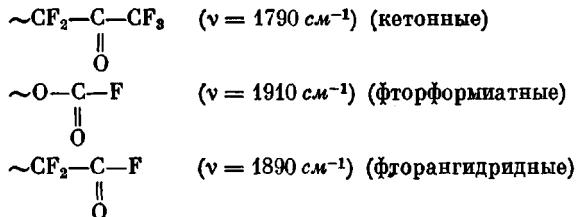
НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФОТОЛИЗА ПЕРФТОРИРОВАННЫХ ПОЛИЭФИРОВ

*Кравченко Н. Н., Попов В. А., Ершов Ю. А.,
Померанцева Э. Г.*

Простые перфторированные полиэфиры находят все более широкое применение в различных областях техники в качестве смазок, диэлектриков, инертных теплоносителей и т. п. [1, 2]. Получают перфторполиэфиры фотоокислительной полимеризацией перфторолефинов или ионной полимеризацией их оксидов [3]. Образующиеся в результате синтеза продукты содержат концевые реакционноспособные группы кислого характера, для удаления которых применяют различные методы: фторирование [4], фотооблучение [5], декарбонилирование [6] и другие [3].

В настоящей работе исследованы некоторые закономерности реакции фотолиза перфторполипропиленоксида (ПФПО), позволяющей получить инертный стабильный продукт с повышенной молекулярной массой.

ПФПО синтезировали путем фотоокислительной полимеризации гексафторпропилена [3]. Полученный продукт содержал, по данным ИК-спектроскопии, три типа концевых групп



Продукты синтеза подвергали термообработке в вакууме при 200–230° для разрушения перекисных и фторформиатных групп [7, 8]. Отсутствие активного кислотного определяли иодометрически. Концентрацию фторангидридных групп определяли по содержанию фторид-ионов при гидролизе ПФПО в нейтральной среде. Концентрацию кетонных групп определяли по разности между общей кислотностью при щелочном гидролизе и кислотностью при нейтральном гидролизе *.

* Методика определения кислотности ПФПО разработана Э. П. Кудрявцевой.