

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)

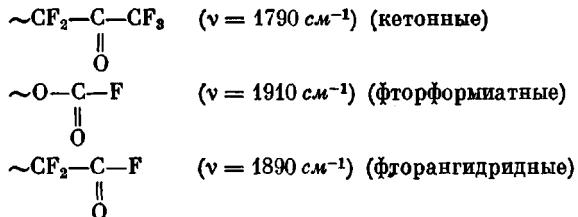
НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФОТОЛИЗА ПЕРФТОРИРОВАННЫХ ПОЛИЭФИРОВ

*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 кислорода 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.

Фотолиз ПФПО проводили при полном поглощении облучения через светофильтр лампой ДБ-30 в кварцевой кювете толщиной 1,3 см при постоянном перемешивании магнитной мешалкой. Для удаления низкомолекулярных продуктов, образующихся при фотолизе, процесс проводили в вакуме. Продукты идентифицировали методом газожидкостной хроматографии на приборе Цвет-100*. Светофильтром ($\lambda=254$ нм) служил водный раствор иода и иодида калия с концентрацией соответственно 0,394 и 0,843 моль/м³. Интенсивность облучения измеряли ферриоксалатным актинометром.

Кинетику фотолиза ПФПО при комнатной температуре изучали спектрофотометрически на приборе СФ-16 по расходованию кетонных групп ($\lambda_{\text{макс}}=300$ нм [9])

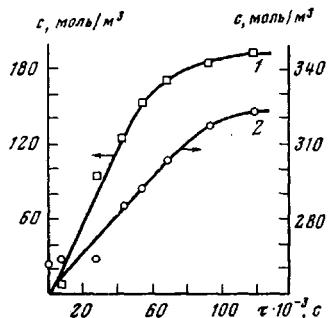


Рис. 1. Изменение концентрации кетонных (1) и фторангидридных (2) групп при термообработке ПФПО

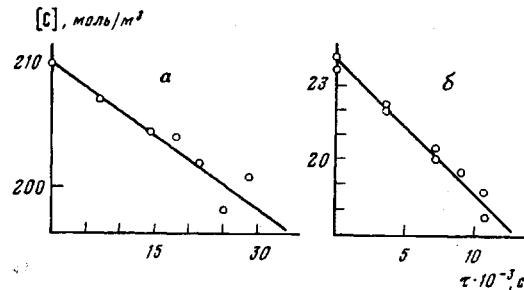
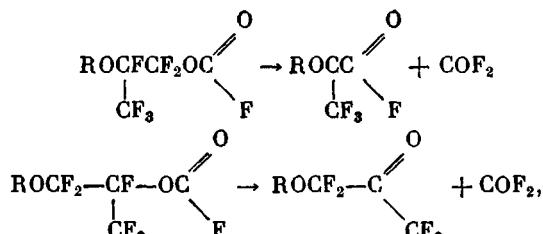


Рис. 2. Кинетика фотолиза концевых фторангидридных (а) и кетонных групп (б)

и фторангидридных групп ($\lambda_{\text{макс}}=212$ нм [9, 10]). Молекулярную массу ПФПО рассчитывали по уравнению [11]: $\eta=6,3 \cdot 10^{-7} M^{2,35}$, где η — кинематическая вязкость, $c \cdot C_r$, M — молекулярная масса.

При термообработке ПФПО, не имеющего перекисных групп, происходит разложение фторформиатных групп с образованием кетонных и фторангидридных групп, что подтверждается спектрофотометрическим анализом. Вязкость продукта при этом не изменяется. Возрастание концентрации кетонных и фторангидридных групп в ходе термообработки показано на рис. 1. Как видно, по истечении определенного времени наблюдается «запределивание» кривой расходования фторформиатных групп. Деструкция фторформиатных групп протекает в результате реакций [8]



где $\text{R}=\text{CF}_3(\text{OCF}_3)_n(\text{OCF})_l-(\text{OCF}_2)_m$; n, m, l — целые числа

(сумма $n+m+l$ — степень полимеризации, зависящая от условий фотоокислительной полимеризации; обычно средняя степень полимеризации не превышала 30).

Фотолиз продукта термической обработки приводит к уменьшению концентрации кетонных и фторангидридных концевых групп. Типичные кинетические кривые расходования фторангидридных и кетонных групп в процессе фотолиза при конверсии не более 20% представлены на рис. 2.

* Идентификация продуктов выполнена Н. К. Авдониной.

Поскольку свет с длиной волны $\lambda=254 \text{ нм}$ поглощают обе концевые группы, то скорость фотохимической реакции превращения каждой из них может быть выражена уравнением [12]

$$\frac{d[C]_i}{dt} = \gamma_i I_0 \cdot \frac{\epsilon_i [C_i]}{D} \cdot (1 - 10^{-D}), \quad (1)$$

где $[C]_i$ — концентрация соответствующих концевых кетонных, фторангидридных групп, моль/м³; γ_i — квантовый выход фотопреакции; D — сум-

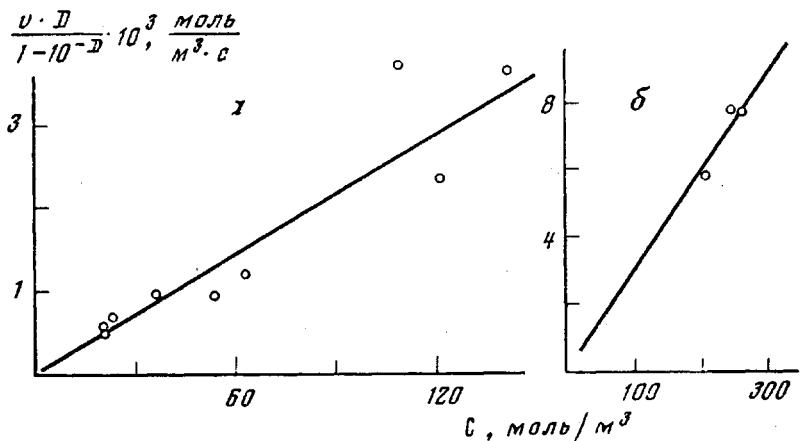


Рис. 3. Зависимость скорости фоторазложения от концентрации кетонных (а) и фторангидридных (б) групп ПФПО

марная оптическая плотность при $\lambda=254 \text{ нм}$; ϵ_i — мольный коэффициент экстинкции при $\lambda=254 \text{ нм}$, м²/моль; L — толщина облучаемого слоя, м; I_0 — интенсивность светового потока Эйнштейн/м²·с.

Мольный коэффициент экстинкции, определенный нами экспериментальным путем, составил 3,65 м²/моль при $\lambda_{\max}=300 \text{ нм}$ для кетонных

Влияние интенсивности облучения на фоторазложение ПФПО

Интенсивность облучения, $I_0 \cdot 10^{10}, \text{Эйнштейн}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$	Скорость фоторазложения, $v \cdot 10^4 \text{ моль}/\text{м}^3 \cdot \text{с}$		Квантовый выход фоторазложения	
	A *	B	A	B
5,54	27,2	4,92	1,08	0,15
3,80	14,5	2,56	0,84	0,11
1,86	11,3	2,02	0,96	0,13

* По кетонным (А) и фторангидридным (Б) группам.

групп и 6,10 м²/моль при $\lambda_{\max}=212 \text{ нм}$ для фторангидридных групп.

Преобразуя уравнение (1), получаем

$$\frac{-d[C]_i}{dt} \frac{D}{1 - 10^{-D}} = \gamma_i I_0 [C]_i \epsilon_i \quad (2)$$

Зависимость скорости реакции фоторазложения кетонных и фторангидридных групп от их концентрации в координатах уравнения (2) представлена на рис. 3. Вычисленный из наклона прямой квантовый выход составляет $0,86 \pm 0,20$ для ПФПО, содержащего кетонные группы, и $0,14 \pm 0,03$ для продукта, содержащего фторангидридные группы.

В таблице представлены данные по влиянию интенсивности облучения на квантовый выход и скорость фоторазложения. Как видно из таблицы, квантовый выход фоторазложения ПФПО практически не зависит от интенсивности облучения. Вычисленный из данных таблицы порядок скорости реакции равен единице как по фторангидридным, так и по кетонным группам.

Таким образом, реакция фотолиза ПФПО хорошо описывается кинетическим уравнением (2). Уменьшение концентрации кислотных групп сопровождается выделением низкомолекулярных соединений (фторфосгена, окиси углерода, гексафторэтана) и возрастанием вязкости и молекулярной массы продукта. На рис. 4 представлена зависимость молекулярной массы ПФПО от концентрации концевых групп, изменяющейся в процессе фотолиза.

Полученные данные позволяют предположить следующую схему реакции фотолиза ПФПО:

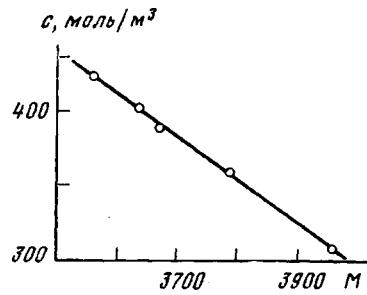
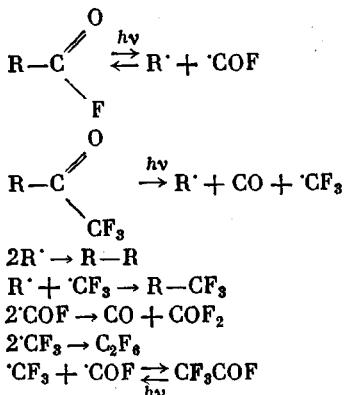


Рис. 4. Зависимость между молекулярной массой ПФПО и общей концентрацией концевых групп

Таким образом, фотооблучение ПФПО позволяет не только понизить количество реакционноспособных групп кислого характера, но и получить инертные стабильные продукты с повышенной молекулярной массой.

Авторы благодарят Г. П. Гладышева за полезные советы при обсуждении работы.

1-й Московский медицинский
институт им. И. М. Сеченова

Поступила в редакцию
28 I 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Nakagawa, H. Osani, J. Vacuum Soc. Japan, 20, 102, 1977.
2. Tribology, 4, 129, 1971.
3. В. А. Пономаренко, С. П. Круковский, А. Ю. Алыбина, Фторсодержащие гетероцепные полимеры, «Наука», 1973, стр. 93.
4. Франц. пат. 2289477, 1976.
5. Англ. пат. 1038365, 1966.
6. Пат. ФРГ 1755106, 1974.
7. D. Sianesi, A. Pasetti, R. Fontanelli, G. Bernardi, Chim. Industr., 55, 208, 1973.
8. Франц. пат. 1530862, 1968.
9. E. Z. Varetti, P. G. Aymonino, Anal. Asoc. Quim. Argentina, 59, 435, 1971.
10. G. F. Harris, J. Org. Chem., 30, 2182, 1965.
11. D. Sianesi, Chim. Industr., 50, 206, 1968.
12. Ю. А. Ершов, Г. Е. Кричевский, Успехи химии, 43, 537, 1974.