

**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ  $\alpha$ ,  $\beta$ -ДИФТОР- $\beta$ -ХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ  
СТИРОЛОВ И  $n$ -ДИВИНИЛБЕНЗОЛОВ  
С ВИНИЛЬНЫМИ МОНОМЕРАМИ**

*И. А. Горшкова, А. Ф. Докукина*

Ранее сообщалось, что  $\alpha$ , $\beta$ -дифтор- $\beta$ -хлорзамещенные стиролы и дивинилбензолы не полимеризуются по радикальному механизму, но активны в реакциях сополимеризации со стиролом [1—3]. Были определены относительные активности  $\alpha$ , $\beta$ -дифтор- $\beta$ -хлорстирола,  $n$ -метил- и  $n$ -фенил- $\alpha$ , $\beta$ -дифтор- $\beta$ -хлорстиролов при сополимеризации со стиролом [1, 3].

Данная работа посвящена изучению сополимеризации следующих систем:  $\alpha$ , $\beta$ -дифтор- $\beta$ -хлорстирол (I) — метилметакрилат (ММА); I — метилакрилат (МА);  $n$ -фенил- $\alpha$ , $\beta$ -дифтор- $\beta$ -хлорстирол (II) — MMA;  $n$ -окси- $n$ -фенил- $\alpha$ , $\beta$ -дифтор- $\beta$ -хлорстирол (III) — стирол (СТ);  $n$ -бис-( $\alpha$ , $\beta$ -дифтор- $\beta$ -хлорвинил) бензол (IV) — стирол;  $n$ -изопропенил- $\alpha$ , $\beta$ -дифтор- $\beta$ -хлорстирол (V) — стирол.

Сополимеризацию проводили в массе при 60° в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты в качестве инициатора (0,5% от массы мономеров) в вакуумированных дегазированных ампулах. Непосредственно перед проведением сополимеризации мономеры подвергались очистке от ингибиторов и перегонке. Чистоту использованных в работе веществ контролировали по указанным в табл. 1 характеристикам.

Таблица 1  
Характеристика используемых мономеров

Мономер	Т. кип., °C	$n_D^{20}$
$\alpha$ , $\beta$ -Дифтор- $\beta$ -хлорстирол	57/10	1,5220
$n$ -Фенил- $\alpha$ , $\beta$ -дифтор- $\beta$ -хлорстирол	137/7	—
$n$ -Фенокси- $\alpha$ , $\beta$ -дифтор- $\beta$ -хлорстирол	140/7	1,5740
$n$ -бис-( $\alpha$ , $\beta$ -дифтор- $\beta$ -хлорвинил) бензол	102—103/5	1,5430
$n$ -Изопренил- $\alpha$ , $\beta$ -дифтор- $\beta$ -хлорстирол	69—70/2	1,5550
Стирол	70,5/60	1,5462
Метилметакрилат	100/760	1,4162
Мегилакрилат	79/760	1,3984

кам, а также по ИК- и УФ-спектрам поглощения. Состав сополимеров определяли химическим анализом по содержанию фтора [4] и спектроскопически по поглощению в области 230—280 мк. Для регистрации УФ-спектров применяли спектрофотометр СФ-4А. В качестве растворителей использовали: для сополимеров с МА и MMA — тетрагидрофуран, для сополимеров со стиролом — тетрагидрофуран и циклогексан, для мономеров и инициатора — циклогексан и этанол. Поглощение мономеров, растворов мономеров и сополимеров в СCl<sub>4</sub> в ИК-области фиксировали с помощью спектрофотометра ИКС-14. При определении относительных активностей для каждой системы проводили по 3—5 опытов с различным составом исходной смеси мономеров. Относительные активности (см. ниже) рассчитывали по интегральному уравнению состава сополимеров Майо и Льюиса [5] графическим методом и методом Штрайхмана [6].

Сомономеры      I—МА I—MMA II—MMA III—СТ IV—СТ V—СТ

Относительные  
активности  
мономеров:

$$\begin{array}{ccccccccc} r_1 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 \\ r_2 & & 39 & & 350 & & 100 & & 12,4 \end{array}$$

$$\begin{array}{cc} 0 & 0 \\ 7,1 & 0,48 \end{array}$$

Как и следовало ожидать, судя по отрицательным результатам опытов при гомополимеризации  $\alpha$ , $\beta$ -дифтор- $\beta$ -хлорзамещенных стиролов и  $n$ -дивинилбензолов, относительные активности этих мономеров ( $r_1^{I-V}$ ) при сопо-

лимеризации равны нулю, т. е. их молекулы не склонны присоединяться к «своим» радикалам,  $r_2$  увеличивается по мере возрастания активности ( $k_p / k_0$ ) второго мономера при его гомополимеризации. Макромолекулы рассматриваемых сополимеров, очевидно, состоят из более или менее длинных цепочек мономерных звеньев второго компонента, разделенных одиночными мономерными звеньями первого, т. е. фторхлорсодержащего, компонента. Средняя длина вышенназванных цепочек  $\bar{L}_{M_2}$ , тем больше, чем активнее молекулы второго сомономера присоединяются к «своему» радикалу. По мере расхода этого мономера в процессе сополимеризации реак-

Таблица 2

Средняя длина цепочек мономерных звеньев второго компонента  
( $\bar{L}_{M_2}$ ), вычисленная по экспериментальным данным и по [7, 8]

Сомономеры	Содержание фторхлоркомпонента, мол. %		Конверсия, %	$\bar{L}_{M_2}$	
	в исходной смеси	в сополимере		по [7, 8]	найдено
I — MA	29,50	1,37	23,6	94,2	72,0
	44,26	2,52	16,4	50,0	35,8
	69,18	7,00	13,8	18,3	13,3
II — MMA	47,50	1,50	28,4	106	65,6
	60,89	2,34	10,5	63,5	41,7
	47,79	1,10	12,6	110	89,9
III — СТ	9,84	1,00	23,8	117	99
	30,45	4,35	22,5	29	16
	44,71	7,52	18,5	16	12

ционная смесь обогащается фторхлоркомпонентом, его включения в цепь становятся чаще, а цепочки мономера  $M_2$  — короче. Макромолекулы сополимера имеют неоднородное строение, причем неоднородность увеличивается с возрастанием конверсии сомономеров. Действительно, средняя длина цепочек второго компонента  $\bar{L}_{M_2}$ , рассчитанная в предположении однородной структуры (по формулам, выведенным Уоллом [7], Абкиным и Медведевым [8]) для всех сополимеров больше  $\bar{L}_{M_2}$ , определенной по составу сополимера (табл. 2).

Для мономеров IV и V, имеющих по две реакционноспособные при сополимеризации группы, применяемый метод расчета не позволяет определить относительную активность каждой из этих групп. Однако, если считать, что реакционная способность дифторхлорвинильных групп мономеров IV и V одинакова, то сопоставление величины  $r_2$  для стирола при сополимеризации с этими мономерами показывает, что присоединение мономера V к радикалу стирола изопренильной группой в 28,6 раза вероятнее, чем дифторхлорвинильной. Как показал анализ ИК-спектра, в сополимере V со стиролом, выделенном при 5%-ной конверсии и содержащем 27,2 мол. % V, практически все  $-CF=CFCl$ -группы были «свободными», не включенными в цепь сополимера.

$\alpha,\beta$ -Дифтор- $\beta$ -хлорстиролы не сополимеризовались с бутадиеном и изопреном. Однако при введении в систему в качестве третьего компонента стирола происходило образование сополимера, содержащего все компоненты: стирол, бутадиен (изопрен), фторхлорстиrol в количестве, зависящем от состава исходной смеси мономеров. Очевидно, в молекулах этих сополимеров как бутадиеновые, так и дифторхлорвинильные звенья соединены со стирольными.

Авторы выражают благодарность чл.-корр. АН СССР К. А. Кочешкову, в лаборатории которого были синтезированы исследованные мономеры.

## Выводы

Исследована сополимеризация  $\alpha,\beta$ -дифтор- $\beta$ -хлорзамещенных стиролов и  $n$ -дивинилбензолов с винильными мономерами. Определены относительные активности мономеров при сополимеризации.

Ленинградский политехнический институт  
им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию  
20 VI 1968

## ЛИТЕРАТУРА

1. Е. И. Егорова, А. Ф. Докукина, Сб. Карбоцепные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 40.
2. М. М. Котон, К. А. Кочешков, И. А. Горшкова, А. Ф. Докукина, Е. М. Панов, Докл. АН СССР, 158, 5, 1964.
3. Н. С. Гаштольд, А. Ф. Докукина, Е. И. Егорова, М. М. Котон, К. А. Кочешков, З. А. Смирнова, Т. В. Талалаева, Высокомолек. соед., Б9, 240, 1967.
4. А. И. Лебедева, Н. А. Николаева, В. А. Орестова, Ж. аналит. химии, 26, 469, 1961.
5. F. Mayo, F. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
6. Г. А. Штрайхман, А. А. Ваншайдт, Г. А. Петрова, Ж. физ. химии, 32, 512, 1958.
7. F. T. Wall, J. Amer. Chem. Soc., 66, 2050, 1944.
8. А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 56, 117, 1947.

УДК 678.01:(53+54):678.743

## СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ФТОРКАУЧУКОВ И ИХ ВУЛКАНИЗАТОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

*Н. С. Гилинская, Т. Н. Дюмаева, Ф. А. Галил-Оглы*

Фторкаучуки отличаются исключительно высокой устойчивостью к действию химических реагентов, в частности концентрированных минеральных кислот. Резины на основе фторэластомеров сохраняют работоспособность в контакте с наиболее агрессивной из минеральных кислот — концентрированной азотной кислотой [1]. В подобных условиях углеводородные каучуки подвергаются глубокой окислительной деструкции [2, 3].

Представляло интерес исследовать характер структурных изменений, происходящих в фторкаучуках, а также и в их вулканизатах, подвергнутых воздействию азотной кислоты. Подобные сведения в литературе отсутствуют.

### Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали фторкаучуки марок СКФ-32 и СКФ-26 и два типа вулканизатов на основе СКФ-26 — перекисный и аминный. Состав вулканизующей группы первого: 100 вес. ч. каучука; 1,5 вес. ч. перекиси бензоила и 2 вес. ч. окиси цинка. Второй вулканизат получен с помощью гексаметилендиамина (ГМДА) (1,5 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука). Режим вулканизации — 10 мин. при 150° в прессе. Образцы каучуков и вулканизатов в виде пленок толщиной около 80  $\mu\text{m}$  погружали в концентрированную азотную кислоту при 20 и 50°.

По истечении срока воздействия кислоты образцы извлекали и подвергали тщательному промыванию холодной проточной водой до полного удаления следов азотной кислоты. Полноту удаления кислоты контролировали с помощью чувствительной качественной реакции экстракта на нитрат-ион (реакция с дифениламином в присутствии концентрированной серной кислоты) [4]. Очищенные образцы сушили в вакууме при 25—30°.

Анализ структурных превращений каучуков и вулканизатов проводили методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры поглощения в области 600—4000  $\text{см}^{-1}$  снимали на приборе ИКС-14 с призмами из NaCl и LiF и на приборе Н-800 с призмой из NaCl. Толщина пленок составляла около 80  $\mu\text{m}$ , в области 600—1500  $\text{см}^{-1}$  образцы приготавливали в виде таблеток с KBr.