

## 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.

## Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены ИК-спектры поглощения пленок невулканизованных СКФ-32 и СКФ-26.

В спектре СКФ-32 имеются интенсивные полосы поглощения при  $3010$ ,  $2965$ ,  $1420$ ,  $1397$ ,  $1165$ ,  $920$ ,  $885 \text{ см}^{-1}$  и полоса малой интенсивности в области  $1720 \text{ см}^{-1}$ . Согласно [5, 6] полосы поглощения в области  $3010$ ,  $2965$  и  $1420$ ,  $1397 \text{ см}^{-1}$  относятся к валентным и деформационным колебаниям связ-

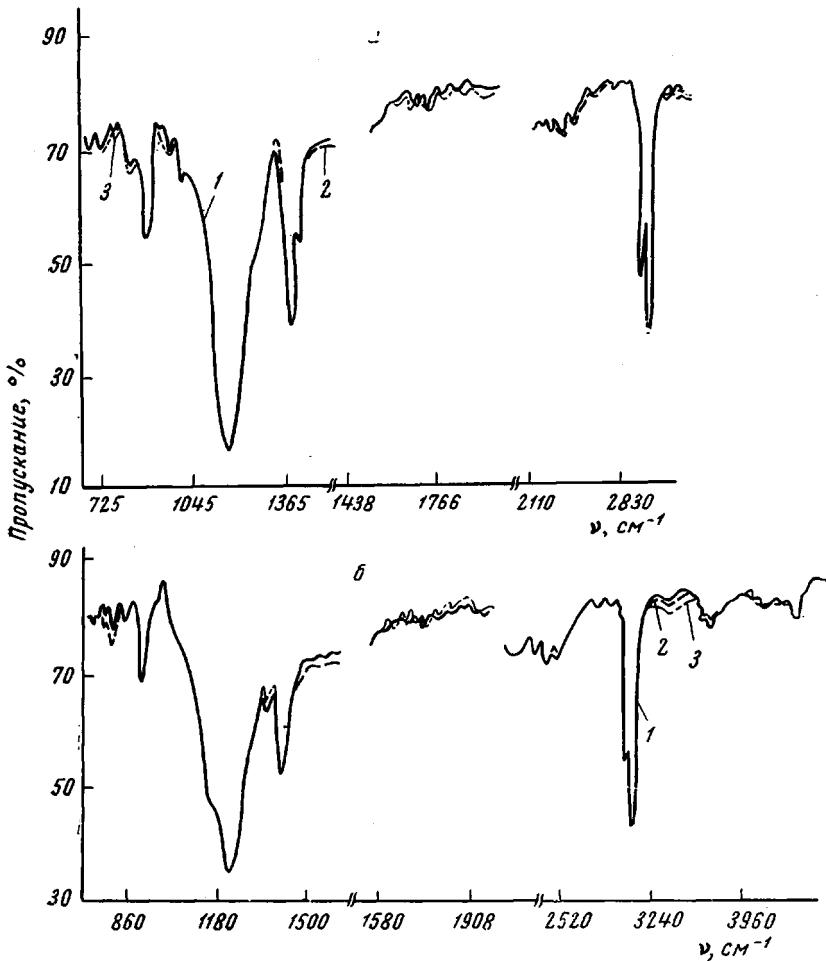


Рис. 1. ИК-спектры каучуков СКФ-32 (а) и СКФ-26 (б):  
1 — исходный образец; 2 — обработанный в течение 40 суток при  $20^\circ$ ; 3 — то же  
в течение 1 суток при  $50^\circ$

зи С—Н соответственно, очень широкая и интенсивная полоса в области  $1165 \text{ см}^{-1}$  обусловлена валентными колебаниями связи С—F, а полоса при  $920 \text{ см}^{-1}$  характерна для связи С—Cl. Полоса малой интенсивности при  $1720 \text{ см}^{-1}$  относится к концевым двойным связям или кислородсодержащим группам, которые в незначительном количестве имеются в полимере. В спектре каучука СКФ-26 имеются те же полосы поглощения (кроме полосы при  $920 \text{ см}^{-1}$ ), интерпретируемые аналогично спектрам СКФ-26.

После воздействия на каучуки азотной кислоты число, положение полос поглощения, характер и интенсивность последних не претерпевают никаких изменений. На основании полученных данных можно считать, что

в изученных температурных условиях химического взаимодействия фторкаукауков с азотной кислотой не происходит.

На рис. 2 представлены ИК-спектры поглощения пленок вулканизатов на основе СКФ-26. В спектре перекисного вулканизата, кроме полосы поглощения при  $3010\text{ cm}^{-1}$ , характерной для полимера, имеются полосы поглощения в области  $1615$  и  $1730\text{ cm}^{-1}$ , обусловленные, вероятно, присутствием остатков вулканизующего агента \*. Возможно также, полоса поглощения в области  $1730\text{ cm}^{-1}$  относится к кислородсодержащим связям, образующимся в полимере в процессе перекисной вулканизации [1].

После воздействия на перекисный вулканизат азотной кислоты полосы поглощения при  $1615$  и  $1730\text{ cm}^{-1}$  в спектре исчезают, и других изменений в области частот от  $4000$  до  $1400\text{ cm}^{-1}$  не наблюдается. Исчезновение полос поглощения при  $1615$  и  $1730\text{ cm}^{-1}$  следует объяснить вымыванием остатков перекиси бензоила и продуктов ее распада в процессе обработки вулканизата. Можно также предположить разрушение нестойких кислородсодержащих связей, обуславливающее исчезновение полосы поглощения в области  $1730\text{ cm}^{-1}$  \*\*.

По-видимому, вулканизационная сетка перекисного вулканизата, образованная поперечными связями  $\text{C}-\text{C}$ , не подвержена воздействию азотной кислоты; разрушается незначительное количество «случайных» нестойких связей, образовавшихся в результате побочных реакций при вулканизации.

В спектре аминного вулканизата имеется очень широкая и интенсивная полоса в области  $3300-2200\text{ cm}^{-1}$  с несколькими максимумами на ее фоне, а также три интенсивные полосы при  $1655$ ,  $1635$  и  $1575\text{ cm}^{-1}$ . Интерпретация ИК-спектра аминного вулканизата на основе каучука СКФ-26 дана в работе [9], согласно которой полоса поглощения при  $1635\text{ cm}^{-1}$  обусловлена поперечными связями  $\text{C}=\text{N}$  в группировке

\* Полосы поглощения при  $1615$ ,  $1700$  и  $1760\text{ cm}^{-1}$  имеются в спектре невулканизированной смеси каучука с перекисью бензоила. При нагревании смеси полосы при  $1700$  и  $1760\text{ cm}^{-1}$  постепенно уменьшаются, уступая место интенсивной полосе при  $1730\text{ cm}^{-1}$ . Полоса при  $1615\text{ cm}^{-1}$  остается при этом без изменений.

\*\* Методами физико-химического анализа [7, 8] показано, что концентрация поперечных связей перекисного вулканизата под влиянием азотной кислоты уменьшается, примерно, на  $10\%$ . При этом физико-механические свойства вулканизатов практически не изменяются.

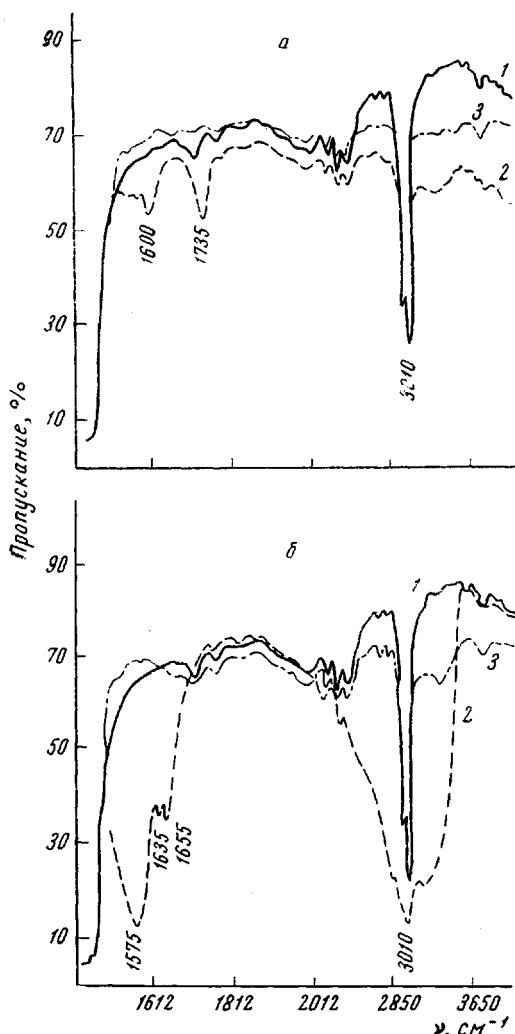
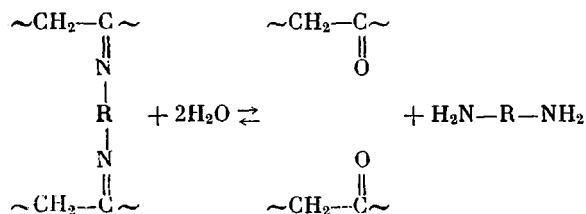


Рис. 2. ИК-спектры перекисного (а) и аминного (б) вулканизатов СКФ-26  
1 — невулканизированный каучук; 2 — вулканизат до воздействия и 3 — после воздействия кислоты

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 & & \text{CH}_2 \\ | & & | \\ \text{C}=\text{N}-\text{R}-\text{N}=\text{C} \\ \left. \right\} & & \left. \right\} \end{array}$$
, а полосы при  $1655$  и  $1575 \text{ см}^{-1}$ , а также поглощение в области  $3300-2200 \text{ см}^{-1}$  характерны для групп и связей гексаметилендиамина ( $3300 \text{ см}^{-1}$ ) и его фтористоводородной соли ( $2800-2200 \text{ см}^{-1}$ ). После воздействия азотной кислоты и удаления последней в спектре аминного вулканизата в области от  $3600$  до  $1500 \text{ см}^{-1}$  остается лишь интенсивная и узкая полоса поглощения при  $3010 \text{ см}^{-1}$ , характерная для полимера СКФ-26, а также полосы малой интенсивности в области  $1710$  и  $3400 \text{ см}^{-1}$ .

Исчезновение полос поглощения в области  $1655$ ,  $1575$ ,  $3300$  и  $2800-2200 \text{ см}^{-1}$  объясняется, очевидно, вымыванием из пленки вулканизата остатков вулканизующего агента. Отсутствие в спектре полосы при  $1635 \text{ см}^{-1}$  следует объяснить исчезновением связей  $\text{C}=\text{N}$ \*.

Разрушение пространственной структуры аминного вулканизата может произойти в результате гидролитического распада поперечной связи



Возможно, образующиеся при гидролизе группы  $\text{C}=\text{O}$  подвергаются дальнейшему окислению азотной кислотой. Этим объясняется отсутствие в ИК-спектре вулканизата после воздействия азотной кислоты достаточно интенсивной полосы поглощения, соответствующей группе  $\text{C}=\text{O}$  ( $1710 \text{ см}^{-1}$ ), и появление полосы, характерной для гидроксильной группы ( $3400 \text{ см}^{-1}$ ).

### Выводы

1. Методом ИК-спектроскопии показано отсутствие химических превращений фторкаучуков под влиянием азотной кислоты при температуре  $20-50^\circ$ .

2. В вулканизатах под влиянием азотной кислоты происходит распад поперечных связей  $\text{C}=\text{N}$  и кислородсодержащих связей.

3. Полученные результаты согласуются с данными по исследованию взаимодействия азотной кислоты с фторкаучуками и вулканизатами методами физико-химического анализа.

Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности

Поступила в редакцию  
21 VI 1968

### ЛИТЕРАТУРА

- Ф. А. Галил-Оглы, А. С. Новиков, З. Н. Нудельман, Фторкаучуки и резины на их основе, изд-во «Химия», 1966.
- Б. А. Догадкин, Химия и физика каучука, Госхимиздат, 1947, стр. 128, 147.
- А. С. Кузьминский, Е. В. Шемастина, Ж. прикл. химии, 30, 433, 1957.
- Ю. А. Клячко, С. А. Шапиро, Курс химического качественного анализа, Госхимиздат, 1960.
- Ивасаки, Аоки, Окухара, J. Polymer Sci., 26, 116, 1957.

\* Методами физико-химического анализа [7, 8] показано, что в аминном вулканизате при воздействии азотной кислоты произошел полный распад узлов пространственной сетки с превращением вулканизата в несплошный, растворимый полимер.

6. А. С. Новиков, В. Л. Карпов, Ф. А. Галил-Оглы, Н. А. Словохотова, Т. Н. Дюмаева, Высокомолек. соед., 2, 482, 1960.
  7. Н. С. Гилинская, Ф. А. Галил-Оглы, Г. А. Губай, А. С. Новиков, Каучук и резина, 1964, № 12, 7.
  8. Н. С. Гилинская, Ф. А. Галил-Оглы, А. С. Новиков, Каучук и резина, 1967, № 3, 9.
  9. А. С. Новиков, Ф. А. Галил-Оглы, Н. А. Словохотова, Т. Н. Дюмаева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 4, 1799, 1962.
- 

УДК 541.64:678.674

## СИНТЕЗ ПОЛИ-2,2,3,3,4,4,5,5-ОКТАФОРГЕКСАМЕТИЛЕНКАРБОНАТА

*Б. Ф. Маличенко, В. И. Феоктистова, А. Е. Нестеров*

Фторсодержащие полиэфиры представляют значительный интерес для производства масло-бензостойких каучуков, эксплуатируемых при низких температурах. Полиэфиры, у которых атомы фтора находятся в боковых цепях — поли-1,1-дигидроперфторбутилакрилат [1], поли-3-перфторметокси-1,1-дигидроперфторпропилакрилат [2] и сходные полимеры — получают полимеризацией соответствующих полифторалкилакрилатов. Полиэфиры, у которых атомы фтора находятся в главной полимерной цепи — полигексафторпентиленадипинат [3] и родственные полимеры, — получают поликонденсацией фторированных и нефторированных дикарбоновых кислот и фторированных или нефторированных диолов. Несмотря на малую гидролитическую стойкость, перечисленные полиэфиры вырабатываются в промышленном масштабе. Фторсодержащие полиэфиры на основе угольной кислоты (поликарбонаты) в литературе не описаны.

Представляло интерес синтезировать и изучить свойства фторсодержащих поликарбонатов, которые могут представлять интерес как самостоятельные продукты, так и в качестве составных частей для получения каучуков. В качестве объекта для исследования был выбран поликарбонат, синтезированный на основе 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторгександиола-1,6. Для сравнения физико-химических свойств из гександиола-1,6 (ГД) был синтезирован его нефторированный аналог.

### Экспериментальная часть

**Исходные вещества.** 2,2,3,3,4,4,5,5-Октафторгександиол-1,6 (ОФГД) получают по известному методу [4], очищают перекристаллизацией из бензола; применяют продукт с т. пл. 68° [4]. 2,2,3,3,4,4,5,5-Октафторгексаметилен-1,6-бис-(хлорформиат) (ОФБХ) получают из ОФГД и фосгена в среде безводного бензола при 5° в присутствии триэтиламина как акцептора хлористого водорода. Очищают фракционированием в вакууме, применяют продукт с т. кип. 67—68° / 1 мл [5]. Гександиол-1,6 (ГД) очищают перекристаллизацией; применяют продукт с т. пл. 42°. Гексаметилен-1,6-бис-(хлорформиат) (ГБХ) получают по известному способу [6], очищают фракционированием в вакууме; применяют продукт т. кип. 131—134° / 4 мл [6].

**Синтез поликарбоната.** В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, капельной воронкой и холодильником, защищенным от доступа влаги, помещают раствор 0,01 моля диола и 0,01 моля бис-хлорформиата в 30 мл безводного растворителя (при 10—25° применяют эфир, при температурах выше 25° применяют диоксан или диметиловый эфир этиленгликоля). При перемешивании в течение 0,5 часа прибавляют по каплям раствор 0,02 моля безводного пиридина в 10 мл того же растворителя. Реакционную массу перемешивают определенное время. Солянокислый пиридин отфильтровывают, фильтрат промывают водой до отсутствия ионов хлора. Растворитель отгоняют и остаток сушат в вакууме до постоянного веса. Величину характеристической вязкости определяют для 0,5%-ных растворов поликарбонатов в диметилформамиде при 30° (для поликарбонатов с молекулярными весами >3000 и >1800 для фторированных и нефторированных соответственно) и для 2%-ных растворов в том же растворителе и при той же температуре