

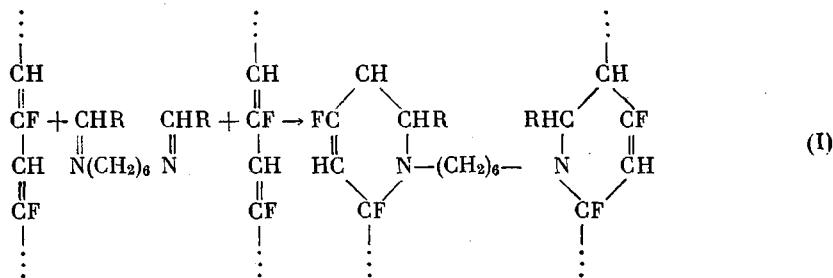
5. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., 4, 619, 1960.
 6. Ю. К. Кабалян, Диссертация, 1968.
 7. R. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc., 63, 378, 1941.
 8. Г. П. Михайлов, Б. И. Сажин, Высокомолек. соед., 1, 9, 1959.
 9. Ю. К. Кабалян, Е. А. Аматуни, Л. А. Петросян, И. С. Боняков, Л. Г. Мелконян, Изв. АН АрмССР, Физика, 2, 275, 1968.
 10. С. Глестон, К. Лейдер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, Изд-во иностр. лит., 1948.
 11. Y. Ishida, Kolloid-Z., 168, 29, 1960.
-

УДК 541.64:678.028

ВУЛКАНИЗАЦИЯ ФТОРСОПОЛИМЕРОВ ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА

A. A. Соколовский, Ю. И. Котов, В. Н. Фомин

Известно, что амины способны присоединяться к фторолефинам и вызывать их структурирование [1] по механизму, описанному в [2–5]. При использовании в качестве вулканизующего агента оснований Шиффа принятый является многоступенчатый механизм вулканизации, при котором на последней стадии происходит присоединение основания Шиффа по образующимся двойным связям фторсополимера, приводящее к возникновению сшивок между цепями. При этом наиболее вероятным считается присоединение основания Шиффа к сопряженным двойным связям полимера по типу диеновой конденсации



Структура вулканизатов некоторых фторсополимеров исследована методом ИК-спектроскопии [6], однако в литературе практически отсутствуют данные, подтверждающие существование поперечной связи $\text{C}-\text{N}$, характерной для указанного механизма вулканизации. В качестве доказательства образования шестичленных циклов типа I обычно ссылаются на полосу поглощения в области $1705-1715 \text{ см}^{-1}$ в ИК-спектрах соответствующих вулканизатов [1]. Однако известно, что и при радиационной вулканизации фторсополимеров появляется полоса поглощения в этой же области (1725 см^{-1}), которую обычно связывают с образованием двойных связей $-\text{CF}=\text{CH}-$ в цепи полимера при отщеплении HF. Таким образом, использование полосы поглощения в области $1705-1715 \text{ см}^{-1}$ у вулканизатов с основаниями Шиффа для доказательства образования циклических структур типа I по имеющимся в литературе данным в настоящее время является проблематичным. В этой связи представлялось интересным рассмотреть с помощью метода ИК-спектроскопии структуру сополимеров тетрафторэтилена (ТФЭ) с винилиденфторидом (ВФ) и ТФЭ с трифторэтиленом (криSTALLIZУЮЩИХСЯ ПЛАСТИКОВ) и их смесей с сополимером гексафторпропилена с ВФ (каучуком СКФ-26) в свете выяснения особенностей их вулканизации и совместной вулканизации.

Образцы для исследования готовили в виде пленок толщиной 0,1–0,2 мм из раствора в ацетоне и в прессе. Смеси готовили как из раствора в ацетоне, так и на лабораторных вальцах. В случае вулканизатов с основанием Шиффа на 100 вес. ч. фторсополимеров приходилось 5 вес. ч. бисфурилиденгексаметилендиимида (БФГМДИ) (основание Шиффа) и 15 вес. ч. MgO (для образцов, приготовленных на вальцах). Вулканизацию проводили в прессе при 150° в течение 30 мин. с последующим прогревом в термостате ряда образцов при 200, 250 и 300° в течение 24 час. Наряду с вулканизатами с основанием Шиффа были получены радиационные (доза 25 Мрад) и термические (200°, 1 час) вулканизаты. ИК-спектры снимали на спектрометре Hilger H-800 с призмой NaCl в области 1400–4000 см⁻¹.

ИК-спектры исходных фторсополимеров в исследованной нами области близки (рис. 1) и согласуются с имеющимися в литературе данными [6–8].

В области 1700 см⁻¹ наблюдаются очень слабые полосы, которые, очевидно, обусловлены поглощением кислородсодержащих или концевых групп ($-\text{CH}=\text{CF}_2$).

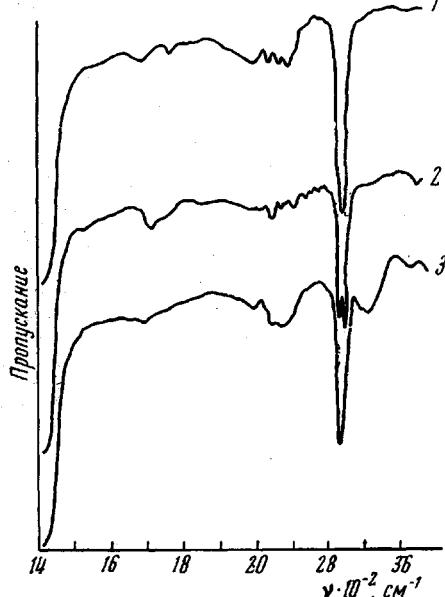


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектры каучука СКФ-26 (1), сополимера ТФЭ с ВФ (2), а также сополимера ТФЭ с трифтотрэтиленом (3)

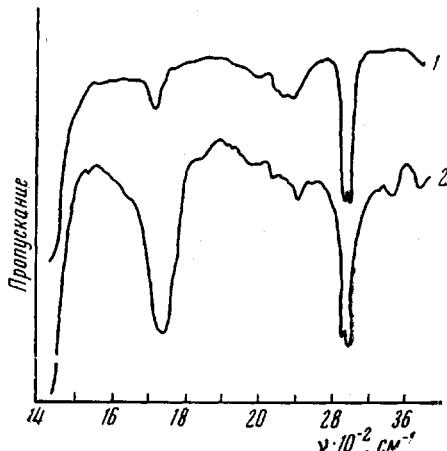


Рис. 2

Рис. 2. ИК-спектры термовулканизата смеси СКФ-26 и сополимера ТФЭ с ВФ (1 : 1) (1) и радиационного вулканизата смеси СКФ-26 и сополимера ТФЭ с трифтотрэтиленом (1 : 1) (2)

При термической и в особенности при радиационной вулканизации интенсивность поглощения в этой области сильно возрастает, тогда как в других исследованных областях спектров изменений не наблюдается (рис. 2). При вулканизации фторсополимеров и их смесей с помощью БФГМДИ наблюдаются значительные изменения в спектрах (рис. 3). В областях 1650 и 1705–1720 см⁻¹ появляются сильные полосы поглощения, возможное отнесение которых описано в [1]. В области 2820–2840 см⁻¹ появляется слабая полоса поглощения, которая сохраняется и после тщательного удаления (экстрагирование ацетоном, откачка в вакууме) остатков вулканизующего агента (рис. 4, кривая 1). Эту полосу поглощения, очевидно, можно отнести за счет образования структуры типа I. Ее следует приписать колебаниям С–Н при группировке ---C---N--- [9].

Полосы поглощения в области 1715 и 2820–2840 см⁻¹ наблюдаются также в спектрах образцов, приготовленных из раствора в ацетоне, но не

подвергнутых нагреванию в прессе (рис. 4, кривая 2). Однако в этом случае практически отсутствует полоса поглощения в области 1650 см^{-1} в отличие от вулканизатов, полученных в прессе. В свою очередь, в спектре БФГМДИ в области 1650 см^{-1} имеется сильная узкая полоса поглощения.

Отсюда видно, что и при вулканизации без нагревания образуются структуры типа I, но количество двойных связей, оставшихся вне цик-

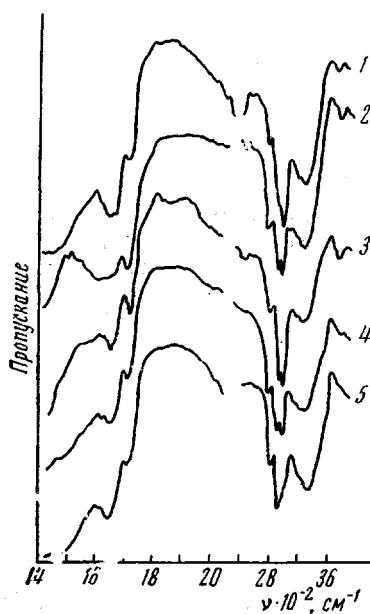


Рис. 3

Рис. 3. ИК-спектры вулканизатов фторсополимеров и их смесей, полученных с помощью БФГМДИ

Вулканизаты СКФ-26 (1), сополимера ТФЭ с ВФ (2) и с трифторэтиленом (3), смеси СКФ-26 и сополимера ТФЭ с ВФ (1 : 1) (4), то же с трифторэтиленом (1 : 1) (5)

Рис. 4. ИК-спектр вулканизата с БФГМДИ смеси СКФ-26 и сополимера ТФЭ с ВФ (1 : 1), приготовленной на вальцах, после экстрагирования ацетоном и вакуумирования (1), а также смеси СКФ-26 и сополимера ТФЭ с трифторэтиленом (1 : 1) в присутствии БФГМДИ, приготовленной в растворе в ацетоне (2)

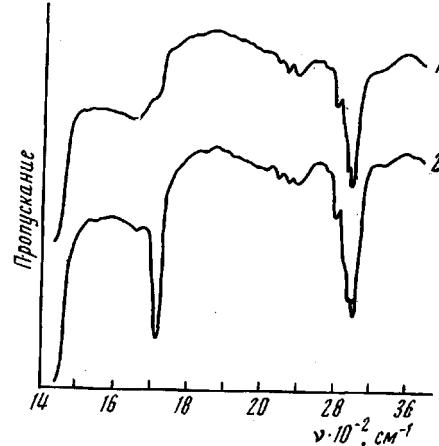


Рис. 4

лов, является незначительным (отсутствуют полосы поглощения в области 1650 см^{-1}). Действительно, приготовленные таким образом образцы содержали значительное количество геля.

Наблюдаемое ускорение реакции вулканизации с помощью нуклеофильного агента в растворе находится в соответствии с результатом работы [10], где методом ЯМР наблюдалось протекание совместной вулканизации в растворах смесей фторсополимеров.

Таким образом, при вулканизации фторсополимеров основанием Шиффа в их спектрах наряду с полосой 1715 см^{-1} присутствует полоса поглощения в области $2820-2840 \text{ см}^{-1}$, которая характерна для колебаний С—Н при группировке $\text{--C}=\text{N}--$, входящей в структуру типа I с шестичленными циклами. Стойкость к длительному прогреву (24 часа) вулканизатов в термостате при $200-300^\circ$ (термостатирование) характеризует теплостойкость поперечной связи $\text{--C}=\text{N}--$. Из рис. 5 видно, что полоса $2820-2840 \text{ см}^{-1}$ сохраняется вплоть до температуры термостатирования 250° . При увеличении температуры до 300° интенсивность этой полосы заметно ослабляется. Одновременно происходят изменения и в области $1600-1750 \text{ см}^{-1}$: увеличивается интенсивность полос и их ширина. Эти изменения свидетельствуют о том, что при термостатировании происходят структурные превращения, затрагивающие как поперечные связи, так и основную цепь полимеров.

Из полученных результатов видно, что вулканизация сополимеров ТФЭ с ВФ и ТФЭ с трифторэтиленом происходит аналогично вулканизации каучука СКФ-26. В случае вулканизации фторсополимеров основаниями

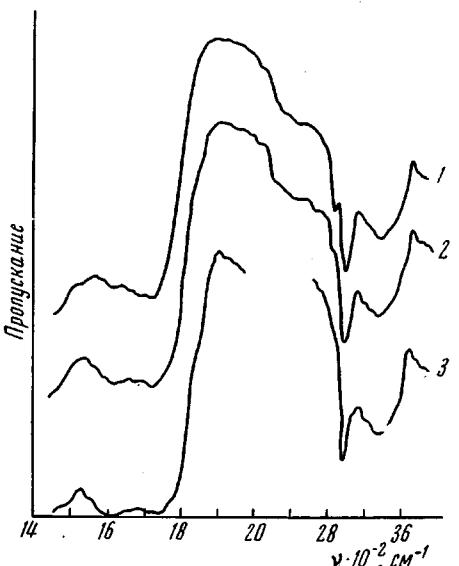


Рис. 5. ИК-спектры вулканизатов SKF-26 с БФГМДИ после термостатирования при 200 (1), 250 (2) и 300° (3)

Шиффа образуются структуры типа I с шестичленными циклами. Это же имеет место и при совместной вулканизации каучука и пластиков, что подтверждает возможность совместной вулканизации в этих системах.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
4 V 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. А. Галил-Оглы, А. С. Новиков, З. Н. Нудельман, Фторкаучуки и резины на их основе, «Химия», 1966.
2. А. С. Новиков, Ф. А. Галил-Оглы, Н. С. Гилинская, З. Н. Нудельман, Каучук и резина, 1962, № 3, 4.
3. R. D. Chambers, Tetrahedron Letters, 1963, 619.
4. J. F. Smith, G. T. Perkins, Rubber and Plast. Age, 42, 59, 1961; Rubber Age, 88, 313, 1960.
5. А. С. Новиков, Ф. А. Галил-Оглы, Т. Н. Дюмаева, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, «Наука», 1964.
6. Т. Н. Дюмаева, Диссертация, 1971.
7. Н. И. Макаревич, Высокомолек. соед., 8, 1428, 1966.
8. Л. И. Тарутина, Ж. аналит. химии, 14, 504, 1959.
9. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, «Мир», 1965.
10. А. С. Шашков, В. Н. Фомин, Высокомолек. соед., A15, 2766, 1973.