

УДК 541.64:547.539.1

**О СТРУКТУРИРОВАНИИ ФТОРКАУЧУКА СКФ-26
ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ГИДРОХИНОНА**

*Карасев Л. П., Букалов В. П., Вальдман А. И.,
Нифантьев Э. Е., Тусеев А. П.*

Показано, что фторкаучук СКФ-26, реагируя с бисфосфорилированными производными гидрохинона, структурируется, образуя вулканизаты с ценным комплексом свойств. Структурирование проходит в результате алкилирования фторкаучуком фосфитов с образованием фосфор-углеродной связи по механизму реакции Арбузова. Методом высокотемпературной непрерывной химической релаксации напряжения исследован процесс термоокислительной деструкции полученных сетчатых структур.

Существующие способы структурирования фторкаучуков, в том числе СКФ-26, далеко не в полной мере удовлетворяют возросшим требованиям техники к резинам, способным выдержать действие высоких температур, сильноагрессивных сред и других факторов. В этом отношении богатые возможности открывает использование некоторых производных фосфористой кислоты [1, 2].

Как известно [3], фторкаучук СКФ-26 в процессе структурирования нуклеофилами, например аминами, диолами и дитиолами, проявляет свойства системы галоидных алкилов с подвижными атомами фтора при третичных атомах углерода, связанных с электроотрицательными радикалами CF_3 , и в образующихся при дегидрофторировании каучука аллильных фрагментах, где связь $C-F$ ослаблена эффектом сопряжения. Взаимодействуя с фосфитами подобно фторированным олефинам [4], фторкаучук подвергается модификации с образованием «подвесок» — звеньев квазифосфониевого типа или фрагментов производных алкилфосфоновой кислоты. Использование в этих случаях соединений с двумя и более реакционными центрами приводит к образованию трехмерной структуры вулканизата.

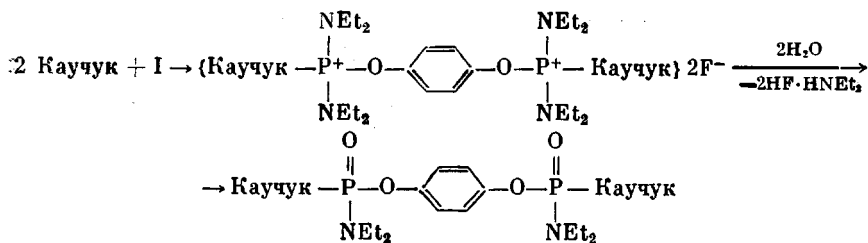
В настоящей работе исследованы структурирующие свойства фосфорсодержащих амидоэфиров и эфиров гидрохинона общей формулы



где $R = -N(C_2H_5)_2$ (I), $-OC_4H_9$ (II), $-OC_6H_5$ (III).

Полученные данные показали, что эти соединения структурируют СКФ-26, при этом получаются резины, устойчивость поперечных связей и физико-механические свойства которых зависят от химического строения веществ и условий вулканизации.

Структурирование СКФ-26 амидофосфитом I можно представить как алкилирование по фосфору с образованием квазифосфониевого комплекса, который, реагируя с водой, выделяющейся при дегидрофторировании каучука вследствие взаимодействия окислов металлов с HF или десорбции из вводимых добавок, после отщепления диэтиламина переходит в алкилфосфонат



Предложенную схему подтверждают полученные спектральные данные. Так, в ИК-спектре пленки каучука, прогретой в условиях вулканизации с продуктом I, идентифицированы следующие полосы поглощения: 1470 и 1505 (фенилен), 1200 (P—O—арил), 1245 (P=O), 1225 (C—F), 3340 см^{-1} (NH). Переход фосфора в пятивалентное состояние

Таблица 1

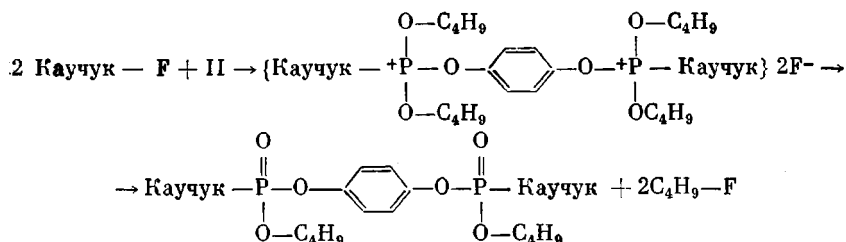
Структурирующие свойства фосфорсодержащих производных гидрохинона

Соединение	Физико-химические свойства веществ		Физико-механические свойства ненаполненных вулканизатов *							
	n_D^{20}	d_4^{20}	вулканизация в прессе (150°, 60 мин.)				термостатирование (200°, 24 часа)			
			1/Q	σ_p	$L_{\text{отн}}$	$L_{\text{ост}}$	1/Q	σ_p	$L_{\text{отн}}$	$l_{\text{ост}}$
I	1,5115	0,996	0,19	9,5	250	8	0,45	14,5	65	3
II	1,4809	1,024	0,17	8,5	310	15	0,30	12,0	180	7

* 1/Q — Степень структурирования, оцененная величиной обратного набухания в ацетоне; σ_p — напряжение при разрыве, МПа; $L_{\text{отн}}$ и $l_{\text{ост}}$ — относительное и остаточное удлинения, %

установлен также аналитически и методом ЯМР на модельной реакции СКФ-26 с бис-диэтиламидом фенилфосфористой кислоты — $\text{C}_6\text{H}_5\text{OP} \times [\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ (IV), который характеризуется сигналом ЯМР $^{31}\text{P}\delta$ — —131 м.д. [5]. В продукте реакции (СКФ-26+соединение IV) появляется новый сигнал, δ — 23,5 м.д., соответствующий пентавалентному фосфору.

Структурирование СКФ-26 фосфитом II, по данным спектроскопии и газожидкостной хроматографии, проходит по механизму реакции Арбузова



В частности, в ИК-спектре структурированной пленки (СКФ-26+фосфит II) обнаружены следующие полосы поглощения: 1470 и 1505 (фенилен), 1035 (P—O—алкил), 1205 (P—O—арил), 1225 и 1395 см^{-1} (C—F и C—H каучука). В газовыделениях вулканизата идентифицирован фтористый бутил (хроматограф АХМ-8МД с колонкой длиной 3 и диаметром 4 мм, адсорбент — молекулярные сита 5 А, скорость газа-носителя гелия 50 л/мин, температура 50°, время выхода 195 сек).

Фосфит III, реагирующий с иодистыми алкилами при 130° [6], взаимодействует с СКФ-26 с образованием соединений фосфониевого типа только в результате длительного нагревания при температуре выше 220°.

При использовании соединений I и II ($1,5 \cdot 10^{-2}$ г-моль на 100 г каучука) в процессе двухстадийной вулканизации получены резины с достаточ-

по высокими физико-механическими показателями (табл. 1). Степень структурирования полученных вулканизатов различна. В связи с тем, что диэтиламин, выделяющийся при взаимодействии СКФ-26 с амидофосфитом I, участвует в дополнительном структурировании каучука, у вулканизата заметно возрастает густота пространственной сетки.

Химическую стойкость поперечных связей исследовали по результатам воздействия на резины концентрированной азотной кислоты, которая, как известно [7], не затрагивает молекулярных цепей фторполимера, но разрушает связи C-N и C=N в вулканизатах аминного типа. Установлено,

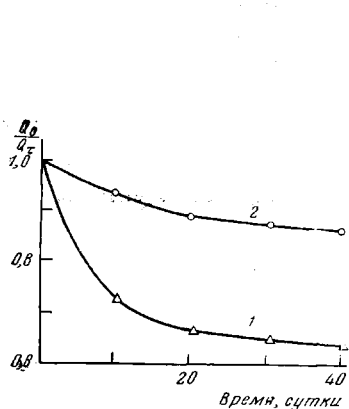


Рис. 1

Рис. 1. Изменение густоты пространственной сетки вулканизатов на основе СКФ-26 при набухании в 57%-ной азотной кислоте:

1 — с продуктом I; 2 — с продуктом II; Q_0 — набухание исходного вулканизата в ацетоне, %; Q_{τ} — набухание вулканизата в ацетоне после воздействия азотной кислоты, промывки водой и высушивания, %

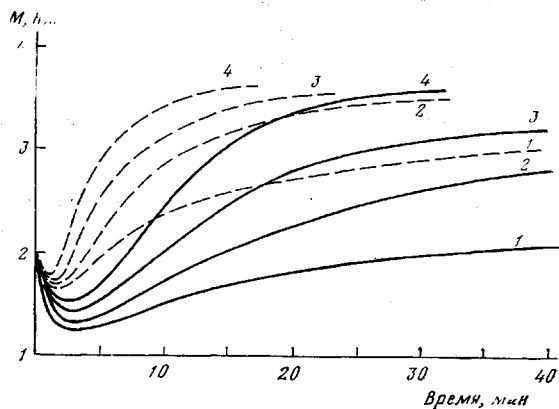


Рис. 2

Рис. 2. Кинетические кривые вулканизации СКФ-26 фосфитом II без добавки (сплошные линии) и с использованием ускорителя (пунктир) при 150° (1), 160° (2), 170° (3) и 180° (4). M — крутящий момент

что степень разрушения кислотой поперечных связей образцов различна (рис. 1). Наилучшая химстойкость достигается при использовании в качестве структурирующего агента фосфита II. Вулканизаты с этим продуктом по стойкости к воздействию азотной кислоты равноценны перекисным [7]. Связи, образованные амидофосфитом I, химически менее стойки. Во всех случаях коэффициенты деструкции вулканизатов коррелируют с изменением их физико-механических показателей.

Кинетика структурирования СКФ-26 изучена на примере использования продукта II без добавки и в смеси с ускорителем вулканизации — 2-метил-5-этилпиридиний-метилсульфатом ($0,5 \cdot 10^{-5}$ г-моль на 100 г каучука). Обработка кинетических кривых рис. 2, полученных на реометре «Монсанто», по методу [8] показала, что их восходящие участки могут быть аппроксимированы экспоненциальной функцией, а процесс вулканизации носит характер квазипервого порядка с индукционным периодом, длительность которого убывает с повышением температуры. Из уравнений Аррениуса и теории абсолютных скоростей реакций найдены активационные параметры структурирования. Для смеси без ускорителя эффективная энергия активации $E_{\text{акт}} = 16,5$ ккал/моль, предэкспонент $\lg A = 5,50$ [сек $^{-1}$], энтропия активации $\Delta S^{\ddagger} = -35,4$ э.ед, свободная энергия активации $\Delta G^{\ddagger} = 26,4$ ккал/моль, для смеси с ускорителем $E_{\text{акт}} = 11,3$ ккал/моль, $\lg A = 2,0$ [сек $^{-1}$], $\Delta S^{\ddagger} = -46,8$ э.ед, $\Delta G^{\ddagger} = 24,7$ ккал/моль. Значения активационных параметров ускоренной вулканизации свидетельствуют о более легком образовании пространственных структур под влиянием четвертичного аммонийного комплекса. Роль последнего, вероятнее всего, проявляется

ся в ускорении процесса дегидрофторирования каучука и, следовательно, в увеличении доли фтораллильных участков, обладающих лучшими алкилирующими свойствами по сравнению с звеном $\text{CF}_3-\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}-\text{F}$.

Одним из показателей, характеризующих теплостойкость фтористых резин, является их сопротивление термоокислению в условиях высокотемпературной химической релаксации напряжения. Термоокислительная деструкция вулканизата в воздушной среде обусловлена, во-первых, распадом поперечных сшивок узлов сетки и, во-вторых, деструкцией основной цепи

Таблица 2

Кинетические и активационные параметры химической релаксации напряжения при растяжении на 50% ненаполненных вулканизатов на основе СКФ-25 *

Элементарный процесс	210°			230°			250°			270°			$E_{\text{акт}}$	$\lg A$	$-\Delta S^\ddagger$	ΔG^\ddagger
	τ	$\Delta\sigma$	$\kappa \cdot 10^4$	τ	$\Delta\sigma$	$\kappa \cdot 10^4$	τ	$\Delta\sigma$	$\kappa \cdot 10^4$	τ	$\Delta\sigma$	$\kappa \cdot 10^4$				
Вулканизаты с амидофосфитом I																
1	1,1	0,12	12,9	0,5	0,14	17,6	0,2	0,15	22,9	0,1	0,15	30,2	7,2	0,37	58,8	24,1
2	14	0,32	0,52	8,5	0,30	1,24	5,5	0,33	2,45	1,5	0,34	5,55	20,5	5,01	37,7	31,1
3	50	0,28	0,08	32	0,32	0,23	16	0,31	0,68	5,5	0,31	1,70	26,0	6,72	30,0	34,3
4	96	0,28	0,01	65	0,24	0,02	23,5	0,21	0,03	15	0,21	0,07	30,5	7,14	28,1	38,3
Вулканизаты с фосфитом II																
1	1,3	0,14	10,6	0,9	0,16	15,1	0,3	0,17	18,6	0,2	0,18	23,4	6,9	0,15	59,8	24,1
2	16	0,24	0,37	12	0,22	0,85	7,5	0,26	1,41	2,1	0,28	3,63	19,5	4,40	40,4	30,9
3	68	0,31	0,04	39	0,29	0,15	20	0,26	0,27	12	0,26	0,70	27,2	6,80	29,4	35,4
4	116	0,31	0,01	65	0,33	0,02	27	0,31	0,27	16	0,29	0,22	31,2	7,90	24,4	37,9

* τ — время релаксации, часы; $\Delta\sigma$ — доля потери исходного напряжения; κ — константа скорости реакции, сек⁻¹; размерности активационных параметров указаны в тексте.

дегидрофторированного полимера [9]. Природа связей, образованных СКФ-26 с исследованными соединениями, имеет различия, поэтому представлялось интересным изучить характер и скорость разрушения полученных структур и установить температурные интервалы работоспособности вулканизатов с целью определения возможности их практического использования.

Показатели термоокислительного старения вулканизатов в интервале температур 210–270° получены по результатам изменения непрерывной химической релаксации напряжения при растяжении на 50%. Эти зависимости не являются экспоненциальными, поэтому кривые релаксации разлагали по методу Брюханова — Тобольского [10] на процессы, соответствующие элементарным термоокислительным актам. Для каждого из них найдены кинетические и активационные параметры, значения которых представлены в табл. 2.

Анализ процесса деструкции фтористых резин позволяет выделить в нем четыре стадии. Первая — кратковременная и наиболее быстрая — характеризуется малыми значениями $E_{\text{акт}}$ и наиболее благоприятными ΔS^\ddagger и, по-видимому, связана с разрывом межмолекулярных ионных и водородных связей. На второй стадии $E_{\text{акт}}$ близка к энергии активации термоокислительной деструкции ненасыщенных каучуков (~21 ккал/моль) [11]. Эта стадия, по всей вероятности, свойственна процессу разрушения привитых к фторкаучуку карбоцепных систем, в том числе сложноэфирных связей фосфорорганических соединений. На третьей и четвертой стадиях, которые протекают с различной скоростью и характеризуются наибольшими значениями $E_{\text{акт}}$, очевидно, происходит распад узлов сетки и главных цепей фторполимера. Полученные значения $E_{\text{акт}}$ близки к таковым для термоокислительной деструкции фторэластомеров при пиролизе (~30 ккал/моль) [12]. В процессе постадийной релаксации значения ΔG^\ddagger

и $\lg A$ возрастают, а между $E_{\text{акт}}$ и $\lg A$ наблюдается прямая компенсационная зависимость. Выделенные уровни энергии активации удовлетворительно согласуются с данными, полученными Кузьминским с сотр. [9]. Из рассмотренных параметров с учетом постадийной скорости и общего времени химической релаксации следует, что лучшей теплостойкостью обладают резины, полученные с использованием фосфита II.

Таким образом, применение метода непрерывной химической релаксации позволяет объективно оценивать теплостойкость пространственных структур с различными типами связей и возможность практического использования разрабатываемых рецептур с новыми вулканизирующими агентами.

Всесоюзный научно-исследовательский
и конструкторско-технологический
институт резиновой промышленности

Поступила в редакцию
18 X 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Букалов, Л. П. Карасев, А. П. Тусеев, С. Ю. Сизов, А. М. Огрель, Г. С. Бабаева, Авт. свид. 438661, 1973; Бюлл. изобретений, 1974, № 29.
2. В. П. Букалов, А. П. Тусеев, Л. П. Карасев, В. П. Мельников, Авт. свид. 537095, 1975; Бюлл. изобретений, 1976, № 44.
3. Ф. А. Галил-оглы, А. С. Новиков, З. Н. Нудельман, Фторкаучуки и резины на их основе, «Химия», 1966.
4. И. Л. Кнуляц, В. В. Тюленева, Е. Я. Первова, Р. Н. Стерлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, № 1797.
5. Ю. Ю. Самитов, Т. В. Зыкова, В сб. Химия и применение фосфорорганических соединений, «Наука», 1972, стр. 49.
6. Н. А. Мукменева, П. А. Кирпичников, А. Н. Пудовик, Ж. общ. химии, 33, 3192, 1963.
7. Н. С. Гилинская, Ф. А. Галил-оглы, Г. А. Губай, А. С. Новиков, Каучук и резина, 1964, № 12, 7.
8. С. М. Марков, А. М. Полежаин, Н. А. Лошадкин, Г. А. Костенко, З. В. Морозова, М. М. Якубович, Ж. общ. химии, 36, 1098, 1966.
9. Ф. А. Махлис, Л. Я. Никитин, А. С. Кузьминский, А. Б. Крюкова, Высокомолек. соед., А18, 101, 1976.
10. Г. М. Баргенов, Релаксационные явления в полимерах, «Химия», 1972, стр. 249.
11. А. С. Кузьминский, Л. И. Любчанская, Л. Г. Ангерт, Г. К. Михайлова, В сб. Достижения науки и технологии в области резины, «Химия», 1969, стр. 96.
12. Г. Г. Дегтева, А. С. Кузьминский, В сб. Химические свойства и модификация полимеров, «Наука», 1964, стр. 110.

ON THE STRUCTURIZATION OF THE FLUORINE RUBBER SKF-26 BY PHOSPHOROUS-CONTAINING DERIVATIVES OF HYDROQUINONE

*Karasev L. P., Bukalov V. P., Val'dman A. I.,
Nifant'ev E. E., Tuseev A. P.*

Summary

The structurization of the fluorine rubber SKF-26 during the reaction with *bis*-phosphorylated derivatives of hydroquinone and the formation of the vulcanizates with usefull properties have been proved. The structurization is a result of the alkylation of phosphites by fluorine rubber, accompanied by the formation of the phosphorous-carbon bond by the Arbuzov reaction. The process of the thermal-oxidative degradation of the networks structures obtained was studied by the method of high-temperature continuous chemical stress relaxation.