

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА СТРУКТУРИРОВАНИЯ  
СОПОЛИМЕРОВ БУТАДИЕНА И НИТРИЛА АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ  
N-1-ОКСИ-2,2,2-ТРИХЛОРЭТИЛМЕТАКРИЛАМИДОМ**

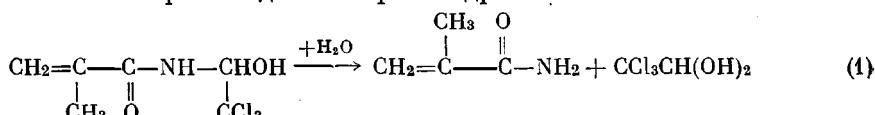
*И. М. Соцкая, А. А. Чеканова, Г. И. Кострыкина,  
М. А. Поляк, Н. Д. Захаров, Л. А. Лисицына*

Новое направление в области модификации эластомеров — применение в их смесях непредельных соединений, вызывающих спивание молекулярных цепей. Одним из таких структурирующих веществ является метакриламид [1], активность которого можно значительно повысить введением вместо водорода аминной группы заместителя, содержащего атом хлора [2]. Ранее было показано, что к соединениям такого типа относится N-1-окси-2,2,2-трихлорэтилметакриламид (TXЭМА) — активный структурирующий агент бутадиен-нитрильного каучука. Получающиеся продукты сочетают повышенное сопротивление тепловому старению с высокими прочностными и динамическими свойствами [3]. Однако механизм процесса структурирования каучуков TXЭМА не изучен, что затрудняет решение ряда практических вопросов.

В настоящей работе методами ИК-спектроскопии и химико-аналитическими исследован механизм процесса структурирования бутадиен-нитрильного каучука N-1-окси-2,2,2-трихлорэтилметакриламидом.

Изменения, наблюдающиеся в результате прогрева, в ИК-спектрах продукта и системы СКН-26М — TXЭМА в области 4000—600  $\text{см}^{-1}$  определяли на спектрофотометре ИКС-22. ИК-спектры TXЭМА снимали в вазелиновом масле. Образцы в виде пленок готовили из 3%-ных растворов в  $\text{ж}$ -ксилоле соответствующих смесей, предварительно изготовленных на микровальцах. Пленку, отлитую на пластинке КВг, закрывали другой такой же пластинкой и помещали в держатель. Прогрев пленки осуществляли в вакуумном термостате при 140° в течение различного времени. Интерпретацию ИК-спектров проводили в соответствии с корреляционными таблицами [4]. Расчет оптической плотности полос в ИК-спектрах производили по методу базовой линии [5].

Прогрев TXЭМА в течение 60 мин. при 140° приводит к существенным изменениям в ИК-спектре: уменьшается поглощение в области, характерной для вторичных амидов (1670, 1630, 1530  $\text{см}^{-1}$ ), уменьшается интенсивность полосы 1100  $\text{см}^{-1}$  (ОН) и полос, характерных для  $\text{CH}_2$ -групп (1010 и 938  $\text{см}^{-1}$ ), снижается поглощение, обусловленное наличием группы  $\text{CCl}_3$  ( $\sim 800 \text{ см}^{-1}$ ). Кроме того, в ИК-спектре прогретого продукта появляется полоса при 1780 и 1680  $\text{см}^{-1}$ . Это свидетельствует о том, что при высоких температурах TXЭМА претерпевает химические изменения. Для дополнительного выяснения характера этих изменений TXЭМА прогревали при 140° в стеклянной пробирке с отводом, погруженным в раствор  $\text{AgNO}_3$ , и идентифицировали продукты распада. Оказалось, что продукт возгонки, появляющийся на стенках отвода, имеет ИК-спектр, идентичный хлоральгидрату (рис. 1). Образование хлоральгидрата подтверждается также качественной реакцией (б. с. 550). Оставшийся в пробирке после прогревания продукт в отличие от исходного TXЭМА, легко растворяющегося в  $\text{ДМСО}$ , только набухает в этом растворителе, образуя вязкую студенистую массу, по всей видимости, представляющую собой заполимеризовавшийся метакриламид. Выделяющийся при прогреве TXЭМА газ, барботируя через раствор  $\text{AgNO}_3$ , вызывает его помутнение, и образующийся при этом осадок идентифицировали как  $\text{AgCl}$ , что указывает на присутствие хлористого водорода. На основании этого анализа и ИК-спектров можно предположить, что при прогреве TXЭМА происходит его распад, приводящий к образованию метакриламида и хлоральгидрата по схеме



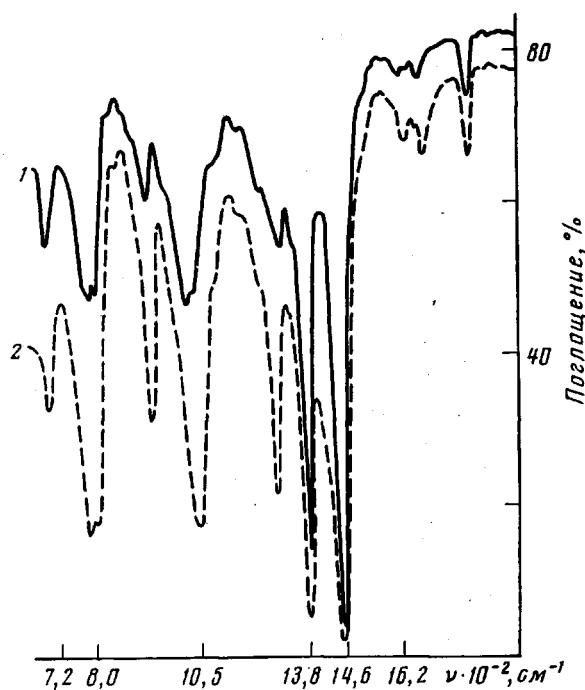
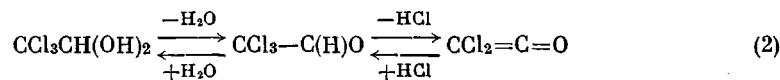


Рис. 1. ИК-спектры поглощения (в вазелиновом масле) продукта разложения ТХЭМА (1) и хлоральгидрата (2)

Образующийся хлоральгидрат при температуре вулканизации может легко переходить в хлораль и далее в 1,1-дихлоркетен



Одновременно идет полимеризация метакриламида. На основании представленной схемы реакции становятся понятными те изменения, которые наблюдаются в ИК-спектрах продукта при его прогреве. Уменьшение полосы поглощения, характерной для NHCO-группы, с одновременным появлением полосы 1680 см<sup>-1</sup> (NH<sub>2</sub>-группы) подтверждает протекание реакции (1). Снижение содержания OH-группы (1100 см<sup>-1</sup>) и появление группировок C=O (1780 см<sup>-1</sup>) свидетельствуют о возможности перехода хлоральгидрата в хлораль и 1,1-дихлоркетен. При прогреве системы бутадиен-нитрильный каучук — ТХЭМА (15 вес. ч.) изменения полос поглощения, характерных для структурирующего агента, аналогичны изменениям, имеющим место при прогреве только последнего. Наблюдаются также отчетливые изменения в ИК-спектрах каучука: уменьшается поглощение в области двойной углерод-углеродной связи 1,4-транс (967 см<sup>-1</sup>), уменьшается интенсивность полосы 1340 см<sup>-1</sup>, которую некоторые авторы относят к CH-группе [4], несколько падает интенсивность полос в области поглощения CH<sub>2</sub>-групп (1450 и 1310 см<sup>-1</sup>). Прогрев в этих условиях бутадиен-нитрильного каучука без добавок не приводит к изменению в ИК-спектрах. Эти данные позволяют предположить, что взаимодействие ТХЭМА или продуктов его распада с каучуком может протекать как по двойной связи в положении 1—4, так и по третичному углеродному атому в группах —CH<sub>2</sub>CH(CN)— или —CH<sub>2</sub>—CH—CH=CH<sub>2</sub>. Однако нельзя не учитывать возможность участия в реакции водорода у  $\alpha$ -углеродного атома каучука. Сопоставление изменения при прогреве смеси каучук—ТХЭМА оптических полос поглощения, характерных для CCl<sub>3</sub>--, CH<sub>2</sub>=CH-групп продукта и вторич-

ных амидов с кинетикой сшивания полимера показывает, что в первый момент при прогревании наблюдается распад ТХЭМА: при этом процесс структурирования еще не имеет места. Только после 60 мин. прогревания начинается присоединение ТХЭМА или образованного в результате распада метакриламида к эластомеру с образованием пространственной сетки за счет интенсивного раскрытия двойных связей (рис. 2).

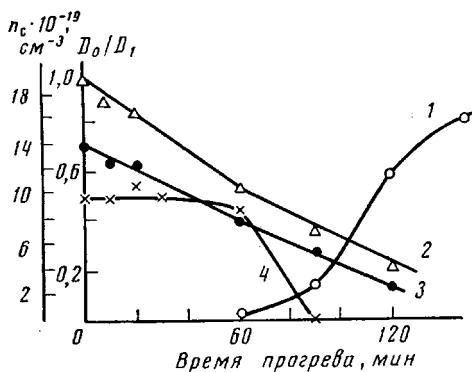
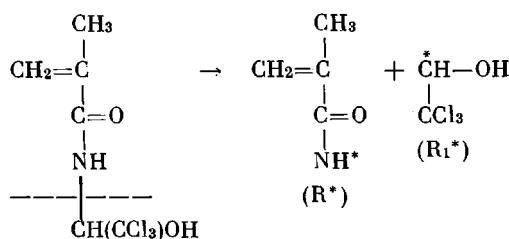


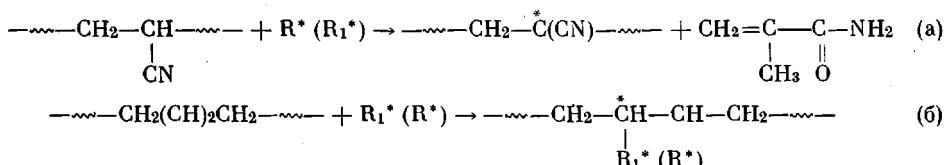
Рис. 2. Изменение молекулярной структуры и степени сшивания каучука при прогреве системы СКН-26М — ТХЭМА при 140°

1 — число поперечных связей  $n_c$ , 2 — полоса 1530, 3 — полоса 815, 4 — полоса 938 см<sup>-1</sup> ( $D_0$  и  $D_1$  — оптические плотности полос до и после прогрева)

Таким образом, реакции между каучуками и ТХЭМА схематически могут быть представлены следующим образом. Распад ТХЭМА на радикалы



Активация молекул каучука, которая может происходить по третичному,  $\alpha$ -углеродному атомам (а) или по двойной связи (б):



Образование поперечных связей может происходить в результате взаимодействия свободных радикалов, а также за счет взаимодействия образованного метакриламида или самого продукта с двумя свободными радикалами каучука. В подобных реакциях также может принимать участие заполимеризованный метакриламид.

О взаимодействии продукта с каучуком свидетельствуют данные химического анализа: содержание азота в смеси каучук — ТХЭМА, прогретой при 143° в течение 150 мин. и экстрагированной от непрореагировавшего продукта, составляет 98,5% введенного в смесь. Наличием связей такого типа наряду с прочными углерод-углеродными, очевидно, объясняется высокий комплекс прочностных и динамических свойств полученных вулканизаторов.

## ЛИТЕРАТУРА

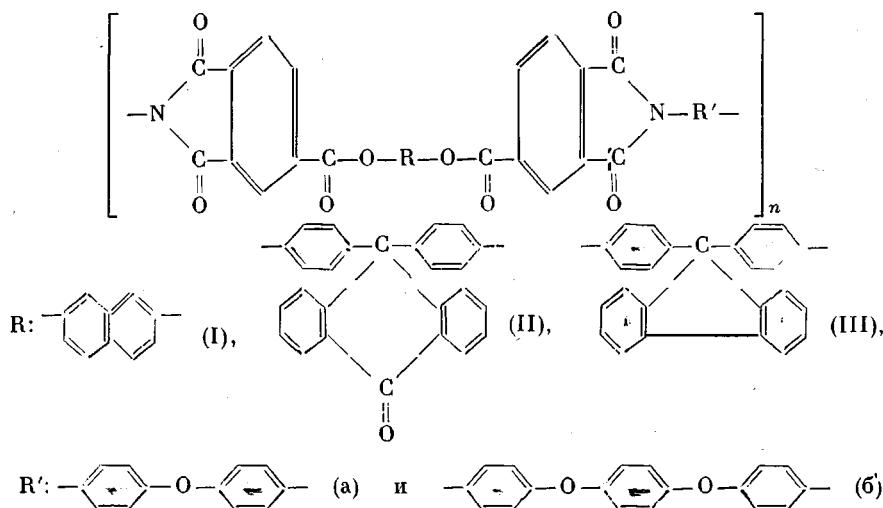
1. В. И. Колесник, Г. А. Блох, Л. М. Миргородская, Каучук и резина, 1970, № 10, 13..
2. И. М. Соцкая, А. А. Чеканова, М. А. Поляк, Н. Д. Захаров, Каучук и резина, 1975, № 6, 15.
3. М. А. Поляк, А. А. Чеканова, Н. Д. Захаров, И. М. Соцкая, Н. Н. Корчагина, Б. Ф. Усташников, В. А. Подгорнова, Ю. Н. Нейенкирхен, Авт. свид. 447410, 1972.
4. Л. Беллами, Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул, «Мир», 1971, стр. 243.
5. И. Кесслер, Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе, «Мир», 1964, стр. 270.
6. Химические реагенты и препараты, Справочник, Госхимиздат, 1953.

УДК 541.64 : 542.954

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРИМИДОВ

**[Н. А. Адррова], М. М. Котон, Т. А. Маричева,  
Е. Н. Александрова**

Среди новых термостойких гетероциклических полимеров интерес представляют полизифириимины (ПЭИ), обладающие ценными техническими свойствами [1]. Эти свойства зависят от подвижности макроцепей, а также от внутримолекулярных взаимодействий функциональных групп. Нами синтезированы новые полимеры, содержащие в диангидридной компоненте сложные ароматические циклы: 2,7-нафталиновые (I), 9,9-дифенилантроновые (II) и 9,9-дифенилфлуореновые (III); наличие этих циклов в макромолекулах ПЭИ должно способствовать повышению их термической стабильности



ПЭИ синтезировали двухстадийным методом [2]; полизифирамидокислоты (ПЭАК) получали в растворе в ДМФ, их растворы имели значение  $[\eta]$  от 0,82 до 1,45 дL/g в зависимости от природы заместителей. Из растворов ПЭАК получены прозрачные, окрашенные в желто-зеленый цвет эластичные пленки. Превращение пленок ПЭАК в ПЭИ осуществляли термическим методом при постепенном повышении температуры до 300° в вакууме. Деформационно-прочностные свойства, температуры размягчения и термические характеристики пленок ПЭИ представлены ниже.