

тери веса замедляется до 0,63 мг/мин, хотя в этом интервале температур наблюдается тепловыделение, а начиная с 450°, опять происходит увеличение скорости потери веса до 1,25 мг/мин, сопровождаемое сильным экзотермическим эффектом. Форма кривых ДТА свидетельствует о протекании в интервале температур от 250 до 550° нескольких взаимоналагающихся процессов.

Введение в смолу соли Mn<sup>+2</sup> изменяет ход термоокислительной деструкции. Происходит смещение температуры начала разложения на 80–100° в область более низких температур. Потеря веса наблюдается уже при 160° и сопровождается сильным экзотермическим эффектом, максимум которого также смещен на 100° в область более низких температур. Однако начало разложения в отличие от исходной смолы, которая на начальной стадии характеризуется резкой потерей веса, протекает сравнительно медленно, со средней скоростью 0,25 мг/мин. Кривая ДТГ имеет слаженный характер вплоть до 350°. Затем происходит сильное ускорение потери веса, причем в интервале температур 350–570° видны две четкие стадии потери веса, чего нет у исходного ДГЭБА. При этом первая из этих двух стадий в интервале температур 350–530° сопровождается сильным экзотермическим эффектом с максимумом при 490°. Аналогичные результаты получены при введении в эпоксидную композицию солей Ce<sup>+3</sup>, Cr<sup>+3</sup>. Введение же в смолу такой добавки, как соли Ni<sup>+2</sup>, практически не влияет на термоокислительную деструкцию изучаемой эпоксидной смолы.

Таким образом, можно сделать вывод, что антиприреновые добавки солей Mn<sup>+2</sup>, Ce<sup>+3</sup>, Cr<sup>+3</sup> не влияют на термическую деструкцию эпоксидной композиции на основе диглицидилового эфира дифенилолпропана, а влияют только на термоокислительную деструкцию, а именно понижают термоокислительную стабильность отверженного ДГЭБА, сдвигают температуру начала разложения на 80–100° в область более низких температур и изменяют ход начальной (до глубины разложения 40 вес. %) и конечной (от 70 до 100 вес. %) стадий процесса.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
28 IX 1979

#### Литература

1. Flame Retardancy of Polymeric Materials, Ed. by M. Dekker, v. 1, N. Y., 1973.
2. Аннотированный указатель описаний отечественных и зарубежных изобретений «Огнезащищенные полимерные материалы», Минмонтажспецстрой, 1978.
3. Патент США, № 3734877, 1971.
4. Ингибирование цепных газовых реакций, под ред. К. Ксандопуло, Изд-во Казахского гос. ун-та, 1971.
5. Аналитическая химия полимеров, т. 2, «Мир», 1962.
6. К. Невилл, Х. Ли, Справочное руководство по эпоксидным смолам, «Энергия», 1973.

---

УДК 541.64:547 (39+462)

## СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА С АДДУКТОМ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА И ЦИКЛОГЕНТАРИЕНА

*Панунцева Т. Б., Савицкая А. Н., Стоцкий А. А.*

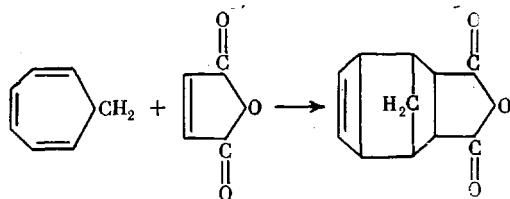
Как известно, реакция Дильса – Альдера является распространенным способом получения циклических соединений [1]. На основе этой реакции открывается перспектива синтеза новых мономеров, которые в дальнейшем могут быть использованы для получения высокомолекулярных соединений, обладающих специфическими свойствами.

Интерес к ценным биологическим и химическим свойствам производных циклогептатриена-1,3,5 (ЦГТ), в частности трополонов, входящих в состав молекул целого ряда алкалоидов, вызвал быстрое развитие работ в этой области химии.

Сам ЦГТ используется для получения многих ароматических семичленных соединений [2]. Весьма перспективным в практическом отношении является использование ЦГТ в качестве исходного сырья для синтеза высококачественного искусственного волокна полизантолактама по следующей схеме: циклопентадиен (ЦПД) + ацетилен → ЦГТ → циклогептаноноксим → энантолактам → полизантолактам. Что же касается сведений относительно использования этого продукта при сополимеризации с винильными мономерами, то они вообще отсутствуют. Между тем существенное значение имеет разработка новых методов получения винильных сополимеров, в частности на основе акрилонитрила (АН), содержащих высокореакционноспособные ангидридные группы, которые обеспечивают ряд возможностей для модификации сополимеров. В связи с этим, в качестве сомономеров при сополимеризации нами были выбраны АН и аддукт ЦГТ с малеиновым ангидридом (МА).

Синтез аддукта ЦГТ с МА проводили в среде ксиола при кипячении в течение 5 час при соотношении ЦГТ : МА = 1,00 : 0,65.

Образование продукта протекает по схеме



Полученный аддукт затем перекристаллизовывали из уайт-спирита и высушивали при 40–50° под вакуумом до постоянного веса (т. пл. 56–72°).

Сополимеризацию АН с аддуктом проводили по радикальному механизму в гомогенной среде с использованием в качестве растворителя ДМФ, количество которого составляло 240% от суммарного веса мономеров. Инициатором реакции служил ДАК, содержание которого в системе варьировали от 0,65 до 1,3 мол. %. Сополимеризацию проводили при температурах 65 и 70° в течение времени от 10 мин до 3 час в зависимости от содержания аддукта. Состав полученного сополимера определяли по данным элементного анализа.

#### Зависимость состава сополимера от состава исходной мономерной смеси

Соотношение мономеров, мол. %	Выход		Содержание азота, %	Состав сополимеров, мол. %		Время сополимеризации, мин
	АН	аддукт		АН	аддукт	
97	3	0,0521	5,21	23,0	87,1	12,9
95	5	0,0638	6,38	20,0	76,4	25,6
90	10	0,0649	6,49	14,3	60,2	39,8
85	15	0,0712	7,12	12,9	49,0	51,0
50	50	0,0745	7,45	3,25	12,5	87,5
40	60	0,0820	8,2	2,12	8,0	92,0
20	80	0,0860	8,6	0,93	3,5	96,5
						10

ризацию проводили при температурах 65 и 70° в течение времени от 10 мин до 3 час в зависимости от содержания аддукта. Состав полученного сополимера определяли по данным элементного анализа.

Очистку АН от воды и ингибитора проводили при помощи цеолита марки БА. Мономер обрабатывали предварительно прокаленным при 350° цеолитом (10% от веса АН) при комнатной температуре и перемешивали в течение 6–8 час. Далее цеолит отделяли и продукт перегоняли из колбы с дефлегматором длиной 50–60 см; т. кип. 77,3°,  $d_4^{20}$  0,806 Г/см<sup>3</sup> при 20°,  $n_D^{20}$  1,3912.

ДМФ марки х.ч. перегоняли с дефлегматором  $d_4^{20}$  0,9485;  $n_D^{20}$  1,4252.

ДАК очищали перекристаллизацией технического продукта из этанола, т. кип. 105°.

В таблице приведены экспериментальные данные, характеризующие зависимость состава сополимера от состава исходной мономерной смеси.

Из экспериментальных данных следует, что образующийся сополимер при любом соотношении компонентов в исходной смеси всегда обогащен аддуктом. Это указывает на значительно большую реакционную способность аддукта при его сополимеризации с АН ( $M_1$ ). Для расчета  $r_1$  и  $r_2$  использованы методы Файнемана и Росса [3], Майо и Льюиса [4], оба метода дали сходимые результаты; константы относительных активностей имеют следующие значения:  $r_1=0,27$ ;  $r_2=11,00$ .

При изучении влияния соотношения исходных мономеров на выход сополимера установлено, что даже незначительное добавление к АН аддукта приводит к резкому увеличению конверсии. Так, например, за одно и то же

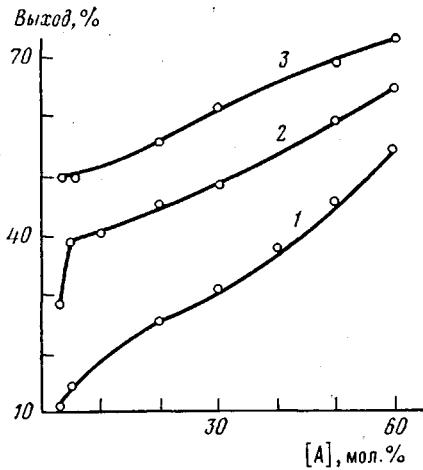


Рис. 1

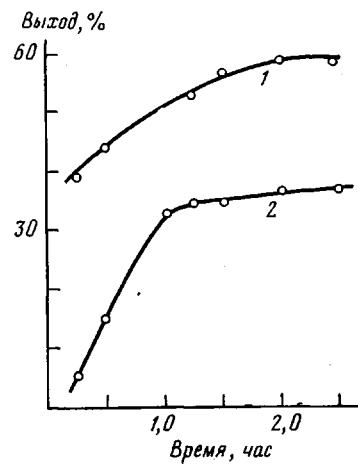


Рис. 2

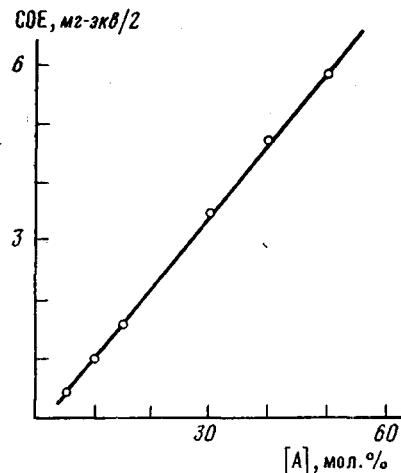


Рис. 3

время 0,5 час увеличение содержания аддукта в исходной реакционной смеси с 5 до 30 мол.% приводит к увеличению выхода продукта с 12 до 30% (рис. 1).

На рис. 2 представлена зависимость выхода сополимера от продолжительности сополимеризации. Как видно из приведенных данных, реакция практически заканчивается в течение 3 час, замедление реакции в последующем можно объяснить тем, что в процессе сополимеризации происходит обогащение мономерной смеси менее реакционноспособным сополимером АН. Полученный сополимер обладает высокой катионнообменной способностью. Как следует из рис. 3, с увеличением содержания аддукта в

Рис. 1. Зависимость выхода сополимера от содержания аддукта в исходной мономерной смеси. Время реакции 0,5 (1), 1,5 (2) и 6 час (3)

Рис. 2. Зависимость выхода сополимера от времени сополимеризации:  
1 - АН: аддукт = 50 : 50;  
2 - АН 100%

Рис. 3. Зависимость статической обменной емкости (СОЕ) от содержания аддукта в исходной смеси

сополимере статическая обменная емкость последнего увеличивается от 0,5 до 6 мг-экв/г.

С целью выяснения строения аддукта ЦГТ и МА и его сополимера с АН были проведены ИК-спектроскопические исследования.

Образцы готовили в виде таблеток с КВг. Спектры снимали на двулучевом спектрофотометре UR-20 в области 700–2300  $\text{cm}^{-1}$ .

На рис. 4 приведен спектр поглощения аддукта ЦГТ и МА. В спектре аддукта выявлены полосы, соответствующие колебаниям функциональных

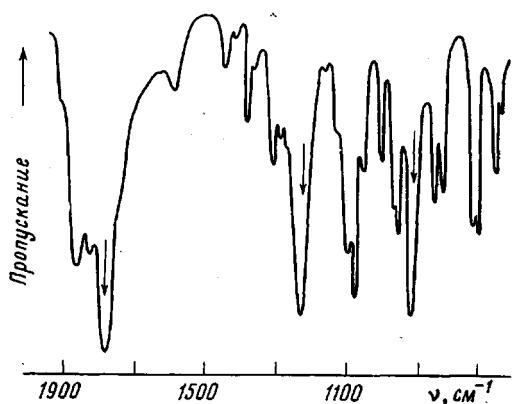


Рис. 4. ИК-спектр аддукта ЦГТ и МА

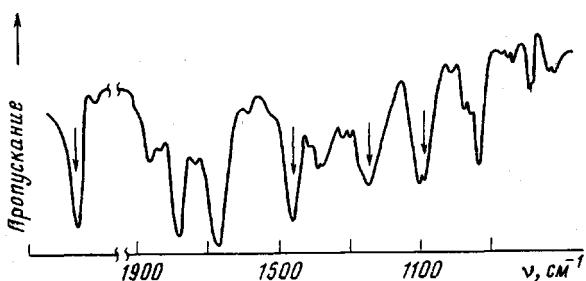


Рис. 5. ИК-спектр сополимера АН с аддуктом

групп малеинового ангидрида ( $1830, 1785, 1590, 1295, 1270, 850 \text{ см}^{-1}$ ) и циклогептатриена ( $1445, 1395, 1340, 1080, 1050, 955, 920 \text{ см}^{-1}$ ). Кроме того, появляется ряд новых полос. Полоса  $1870 \text{ см}^{-1}$  может быть обусловлена изомеризацией карбонильных групп, а остальные ( $1230, 1095, 1000, 970, 830 \text{ см}^{-1}$ ) — колебаниями вновь образовавшегося семичленного кольца [5].

На рис. 5 приведен спектр сополимера АН с аддуктом. Проявление в его спектре полос  $1870, 1230, 1095, 1000, 970, 830 \text{ см}^{-1}$ , отнесенных нами к колебаниям пятичленного ангидридного кольца, свидетельствует о том, что в процессе сополимеризации это кольцо не раскрывается. Полосы  $2240, 1460 \text{ см}^{-1}$  соответствуют колебаниям звеньев с нитрильной группой. Остальные полосы обусловлены колебаниями звеньев аддукта или наложением этих колебаний на колебания звеньев нитрильной группы и остатков ДМФ. Обращает на себя внимание перераспределение интенсивности полос поглощения карбонильных групп, в частности, практически полное исчезновение полосы  $1830 \text{ см}^{-1}$ . Возможно, это связано с изменением пространственного расположения карбонильных групп по сравнению с аддуктом после сополимеризации.

У полученного сополимера были проверены волокнообразующие свойства, для чего были приготовлены прядильные растворы, содержащие максимально в сополимере до 25 мол.% аддукта. Полученные волокна обладают катионообменной способностью.

Ленинградский институт  
текстильной и легкой  
промышленности им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
28 IX 1979

#### Литература

1. А. С. Онищенко, Диеновый синтез, Изд-во АН СССР, 1963.
2. Г. В. Головин, Кандидатская диссертация, Москва, ИОХ им. Н. Д. Зелинского, 1969.
3. M. I. Finemann, Ross, J. Polimer Sci., 5, 259, 1950.
4. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
5. Физические методы в химии гетероциклических соединений, под ред. А. Р. Катрицкого, «Химия», 496, 1966.

УДК 541.64 : 547.556

### ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ С-НИТРОЗОАНИЛИНОВ НА ИХ СТАБИЛИЗИРУЮЩУЮ АКТИВНОСТЬ

Щерба В. П., Ильин И. А., Захаров Н. Д., Субоч Г. А.,  
Шеин В. Д., Гаврикова Т. Ж.

Производные С-нитрозоанилинов (С-НА) являются ингредиентами полифункционального действия. Использование их в рецептуре резиновых смесей позволяет существенно улучшить ряд технологических и технических свойств смесей и резин. Значительный интерес вызывает применение производных С-НА в качестве нелетучих и невымывающихся стабилизаторов, привитых к полимеру на стадии его получения или переработки. С этой целью в промышленности используется *n*-нитрозодифениламин и N-диэтил-*n*-нитрозоанилин [1–3].

В то же время известно, что ингибирующая активность аминных антиоксидантов зависит от  $\sigma - \pi$ -сопряжения в молекуле и увеличивается с введением электронодонорных заместителей в ароматическое кольцо [4]. Особый интерес вызывают С-НА, содержащие алкильные и арильные заместители в ароматическом кольце. Учитывая радикальный характер взаимодействия С-НА с каучуками [5], наличие заместителей в орто-положении по отношению к нитрозогруппе должно увеличивать ее реакционную активность из-за нарушения копланарности системы, уменьшения эффекта сопряжения нитрозогруппы с аминогруппой и снижать эффект передачи цепи вследствие достаточной стерической защиты образующегося азотокислого радикала.

С-НА \*, содержащие различные заместители в орто-положении по отношению к нитрозогруппе, синтезировали конденсацией енаминов с изо-нитрозо- $\beta$ -дикарбонильными соединениями. На основании того, что енамины легко образуются из аминов и кетонов, использовали смесь амина и кетона без выделения енамина. Данный метод синтеза технологически прост и протекает при комнатной температуре [6].

Использованные в работе продукты представлены в табл. 1. Эталонами сравнения служили диафен ФП I, II и смесь, не содержащая стабилизатор. Стабилизирующую способность изучаемых веществ оценивали в наполненных смесях на основе каучука СКИ-3 \*\* и характеризовали степенью сохранения технических свойств резин в условиях термоокислительного старения. Каучук предварительно очищали от промышленных антиоксидантов дробной экстракцией ацетоном. С целью установления эффективности защитного действия химически связанных с каучуком С-НА тепловому старению подвергали исходные резины и образцы резин, предварительно экстрагированные в течение 48 час ацетоном.

\* С-НА синтезированы под руководством Е. Ю. Беляева.

\*\* Состав смесей, вес. ч: каучук — 100, стеариновая кислота — 1, оксид цинка — 5, альтакс — 0,6, дифенилгуанидин — 3, сера — 1, технический углерод ПМ-100 — 40.