

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. A. C. 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- β -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.

Анализ результатов испытания резин показал, что все вулканизаты характеризуются высоким уровнем упругопрочных свойств (табл. 1). Однако в условиях термоокислительного воздействия в наибольшей степени сохраняются прочностные свойства резин, защищенных II, VII и VI. Высокая стабилизирующая активность этих производных С-НА проявляется и в резинах, предварительно экстрагированных ацетоном.

Сопоставительный анализ структур изучаемых С-НА показал, что введение алкильных, арильных заместителей в 3,5-положения ароматического кольца или присоединение нафтильного радикала у аминогруппы

Таблица 1
Технические свойства резин на основе СКИ-3 с производными С-НА

Показатели	Без добавок	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Исходные резины										
Напряжение при 300%-ном удлинении, МПа	5,8	7,1	7,2	6,8	6,4	6,4	7,4	6,7	7,1	7,8
Сопротивление разрыву, МПа	20,8	25,6	21,0	23,6	27,8	28,4	25,1	21,4	24,6	25,5
Относительное удлинение, %	615	605	520	570	650	650	580	560	580	590
Термоокислительное старение исходных резин, 100°, 168 час										
Напряжение при 300%-ном удлинении, МПа	—	—	7,8	4,5	—	—	9,5	6,7	—	—
Сопротивление разрыву, МПа	2,7	3,5	11,5	5,7	2,8	2,6	16,3	10,3	1,4	6,1
Относительное удлинение, %	300	290	400	350	260	203	440	410	115	360
Термоокислительное старение экстрагированных резин, 100°, 72 час										
Напряжение при 300%-ном удлинении, МПа	—	—	9,7	—	—	—	10,1	6,7	—	—
Сопротивление разрыву, МПа	—	2,9	14,7	1,3	2,3	2,0	18,9	10,3	1,0	1,8
Относительное удлинение, %	—	20	420	210	160	190	470	410	100	230

I — диафен ФП, II — *n*-нитрозодифениламин, III — 3,5-диметил-N-циклогексил-4-нитрозоанилин, IV — 3-метил-5-фенил-N-циклогексил-4-нитрозоанилин, V — 3,5-дифенил-N-циклогексил-4-нитрозоанилин, VI — N-диметил-4-нитрозоанилин, VII — N-диэтил-4-нитрозоанилин, VIII — 3,5-диметил-N-диэтил-4-нитрозоанилин, IX — N-нафтил-4-нитрозоанилин.

резко снижает ингибирующую способность С-НА. Все исходные С-НА являются слабыми антиоксидантами вследствие сильных электроноакцепторных свойств нитрозогруппы, находящейся в сопряжении с аминогруппой. При взаимодействии С-НА с каучуком через нитрозогруппу ослабевает или исчезает электроноакцепторное влияние нитрозогруппы и продукт присоединения обладает ярко выраженными свойствами антиоксиданта.

С целью выяснения причин низкой стабилизирующей способности производных С-НА, аралкилированных в 3,5-положениях ароматического кольца, изучали реакционную способность различных С-НА по отношению к изопреновому каучуку. Эффективность взаимодействия оценивали по кинетике исчезновения нитрозогруппы. С этой целью методом УФ-спектроскопии изучали исходные С-НА и экстракты продуктов взаимодействия С-НА с каучуком. Предварительно очищенный каучук смешивали на вальцах с С-НА и полученные смеси прогревали в прессе при температурах

143, 163° в течение различного времени. Прогретую смесь подвергали экстракции этиловым спиртом в аппаратах Сокслетта в течение 15 час. Спектры С-НА до и после 15-часового кипячения в этиловом спирте идентичны, что свидетельствует о стабильности изучаемых С-НА в этих условиях.

В спектрах экстрактов продуктов взаимодействия II, VII, IV и V с каучуком уже через 5–15 мин прогревания при 143° полностью исчезает полоса поглощения при 430 нм, характерная для соединений, имеющих сопряжение между нитрозо- и аминогруппами. Одновременно исчезает максимум поглощения в области 660–680 нм, характерный для

Таблица 2

Влияние структуры С-НА на их термостойкость

Показатели	II	III	IV	V	VII	VIII
Температура начала разложения, °С	175	165	145	130	185	157
Потери веса до начала разложения (сублимация), %	2,0	0,5	1,3	1,5	2,0	1,0
Температура максимальной скорости разложения, °С	195	175	165	160	215	177
Потери веса при температуре максимальной скорости разложения, %	4,0	3,0	5,0	5,0	9,0	2,5

нитрозогруппы [7]. Увеличение температуры и времени прогревания практически не изменяет вида спектров. Гораздо меньшей реакционной способностью характеризуются нитрозогруппы VIII и III. Спектры исходных продуктов и экстрактов продуктов взаимодействия VIII и III с каучуком практически не изменяются при малых временах прогревания при 143°. Уменьшение эффекта сопряжения в связи с расходом нитрозогруппы (полоса при 418 нм) и снижение максимума полосы поглощения в области 700 нм, характерной для нитрозогруппы, наблюдаются лишь при больших временах прогревания (143°60') или при увеличении температуры прогревания (рисунок).

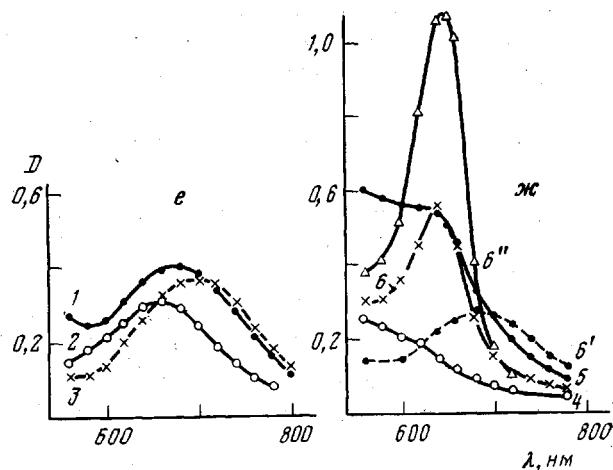
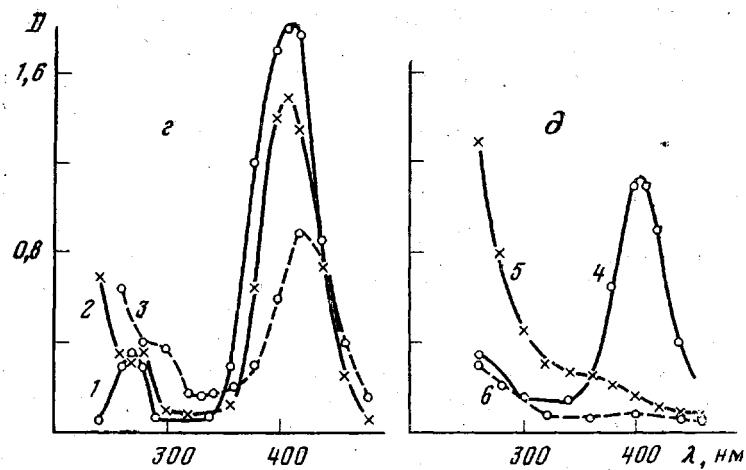
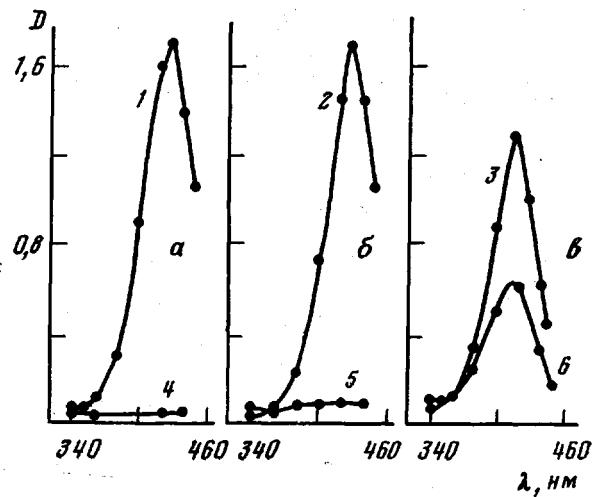
Таким образом, отсутствие антиокислительной активности у таких соединений может быть следствием малой реакционной способности нитрозогруппы по отношению к каучку в результате стерической стабилизации нитрозогруппы при введении метильных радикалов в 3,5-положения ароматического кольца. Отсутствие стабилизирующей способности у С-НА с высокореакционноспособными нитрозогруппами (IV, V) может быть следствием их непроизводительного расхода при прогревании резиновой смеси. Для подтверждения этого предположения было проведено термогравиметрическое изучение исходных С-НА *. Анализ полученных дериватограмм показал, что наличие аралкильных и арильных заместителей значительно понижает термическую стойкость С-НА, что сопровождается их разложением в условиях прогревания смесей. Это является основной причиной отсутствия стабилизирующей активности у таких С-НА (табл. 2). Наиболее эффективными призывающими антиоксидантами из числа изученных являются II, VI, VII. Взаимодействие их с каучуком протекает через нитрозогруппу (исчезновение полосы при 430 нм, 660–700 нм) и сопровождается образованием ряда производных дифениламина (появление полосы поглощения при 285 нм и плеча при 540–660 нм).

Сибирский технологический
институт

Поступила в редакцию
1 X 1979

Ярославский политехнический
институт

* Динамический ТГА проводили при нагревании на воздухе со скоростью 3 град/мин.



УФ-спектры:

а—е: II (1), VII (2), VIII в этаноле (3) при $c=0,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л и продуктах экстракции смесей СКИ-3 с II (4), VII (5), VIII (6), прогретых при 143° в течение 60 мин при концентрации веществ в исходных смесях 10^{-4} моль/л; г, д: III (1), IV (2), V (3) при $c=0,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л и продуктах экстракции смесей СКИ-3 с III (4), IV (5), V (6), прогретых при 143° в течение 15 мин при концентрации веществ в исходных смесях $0,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л; е, ж: II (1), VII (2), VIII (3) при $c=0,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л и продуктах экстракции смесей СКИ-3 с II (4), VII (5), VIII (6—6''), прогретых при 143° в течение 60 мин (4—6), $143^\circ - 5$ мин (6'), $163^\circ - 60$ мин (6'') при концентрации веществ в исходных смесях $0,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Литература

1. Ю. Н. Никитин, Р. Л. Гаева, Полимерные противостарители для каучуков и резин, Москва, ЦНИИТЭНефтехим, 1975, стр. 30.
2. С. М. Кавун, Т. В. Федорова, А. С. Лыкин, М. Н. Малеев, Каучук и резина, 1972, № 9, 44.
3. Т. Р. Гендлер, Д. Б. Богуславский, Г. М. Левит, В. А. Сапронов, Каучук и резина, 1972, № 1, 11.
4. З. Н. Тарасова, Старение и стабилизация полимеров, Московский ин-т тонкой химич. технологии, 1972, стр. 65.
5. С. М. Кавун, Т. В. Федорова, Г. И. Акиньшина, З. Н. Тарасова, И. В. Ходжаева, Высокомолек. соед., A15, 2378, 1973.
6. Е. Ю. Беляев, Г. А. Субоч, А. В. Ельцов, Ж. органич. химии, 14, 1506, 1978.
7. K. Tabei, S. Nagakura, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 965, 1965.

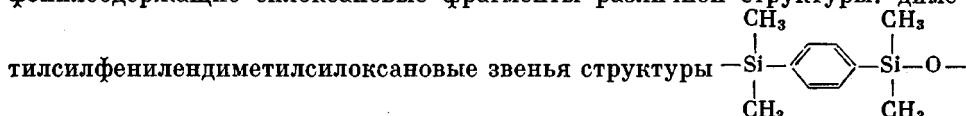
УДК 541.64 : 547.1'128

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ФЕНИЛЬНЫХ ГРУПП В ПОЛИСИЛОКСАНАХ ПРИ ИХ СТАТИСТИЧЕСКОМ И БЛОЧНОМ РАСПОЛОЖЕНИИ

Голдовский Е. А., Коротких Л. А., Панкратова Г. М.,
Долгоплоск С. Б., Донцов А. А., Милешкевич В. П.

Термоокислительная стабильность полиорганосилоксанов повышается при замещении метильных групп на ароматические и при включении их в основную цепь [1–3]. Одна из основных причин этого явления — ингибирующее действие ароматических заместителей на окисление метильных групп полимера [3]. До сих пор не изучен вопрос о том, как изменяется ингибирующая активность ароматических групп при переходе от статистического их расположения к блочному. Вместе с тем такие данные представляют не только теоретический, но и практический интерес, так как при блочном расположении указанных групп, в отличие от статистического, может сохраняться низкая температура стеклования полимера [4].

В настоящей работе этот вопрос рассмотрен на примере полимеров, в состав которых наряду с диметилсилоксановыми звеньями (А) входят фенилсодержащие силоксановые фрагменты различной структуры: диме-



(Б), метилфенилсилоксановые звенья (В), расположенные блоками и статистически, и блоки на основе силоксановой смолы с фенильными группами у атомов кремния (Г).

Термоокислительную стабильность полимеров оценивали на дериватографе в токе кислорода при скорости подъема температуры $\sim 2,5$ град/мин по методике, описанной в работе [5]. О стабильности к окислению метильных групп полимера судили по начальным участкам кривых ДТА [3, 5]. Данные ТГА фенилсодержащих полимеров отражают в основном процесс циклической деполимеризации основных цепей.

Можно было ожидать меньшую термоокислительную стабильность полимеров при блочном расположении фенилсодержащих звеньев, чем при их статистическом распределении, в частности, вследствие того, что величина отрезков диметилсилоксановых цепей между ингибирующими группами в первом случае больше, чем во втором. Однако проведенные исследования показали, что фенильные и фениленовые группы в исследованных полимерах при блочном расположении оказывают не меньшее ингиби-