



## Экспериментальная часть

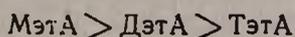
Полихлоропрен марки «Наирит-П» синтезирован методом эмульсионной полимеризации в атмосфере воздуха при 40°. Инициатор—персульфат калия, регулятор—трет. додецилмеркаптан, эмульгатор—алкилсульфонат натрия.

Чистота исходного хлоропрена контролировалась хроматографически. Конверсия выделенного полимера составляла 97% ( $M_n = 3,5 \cdot 10^5$ ). Антиоксидант (АН) вводили в полимер перед изготовлением пленок, методика получения которых подробно описана в [10]. Образцы, исследуемые на термостойкость, готовились на пластинках из NaCl и KBr. Соедин АН выбирались в отношении 1%:1%. Термостарение проводили в шкафу при 100°.

Опыты проводились в атмосфере воздуха. Методика УФ облучения описана в [10]. Измерения проводились на ИКС-22 с призмой из NaCl в области 700—3500  $см^{-1}$ . Термо- и фотоокисление изучалось по изменению полосы поглощения в области 1720  $см^{-1}$ , соответствующей колебаниям карбонильной группы.

## Результаты и их обсуждение

Для оценки ингибирующей активности АН пользовались периодами индукции. На рис. 1 приведены кинетические кривые накопления карбонильных групп (1720  $см^{-1}$ ) в молекуле полихлоропрена (ПХП), подвергнутого термической обработке и содержащего 1% АН. При одинаковых процентных концентрациях и условиях внешнего воздействия относительная эффективность аминоспиртов растет в следующей последовательности:



Периоды индукции для них составляют соответственно 5,6; 4,7; 2,5 часа. По ингибирующей активности стабильный радикал ( $R\cdot$ ) занимает промежуточное положение между ди- и триэтанолaminaми. Скорость термоокислительной деструкции для вышеуказанных соединений, определяемая тангесом угла наклона кинетических кривых окисления, после окончания периода индукции изменяется в таком же порядке, что и периоды индукции (рис. 1). Испытание этих же АН в качестве светостабилизаторов ПХП показало, что используемые добавки аминоспиртов и ( $R$ ) обладают менее выраженными светозащитными свойствами. Значения индукционных периодов окисления в присутствии 1% аминоспиртов и  $R$  приведены в таблице. Следует отметить, что величина периода индукции для нестабилизированного ПХП при УФ облучении составляет 3 мин. Изменение скорости накопления карбонильных групп при фотодеструкции ПХП в присутствии АН показано на рис. 2.

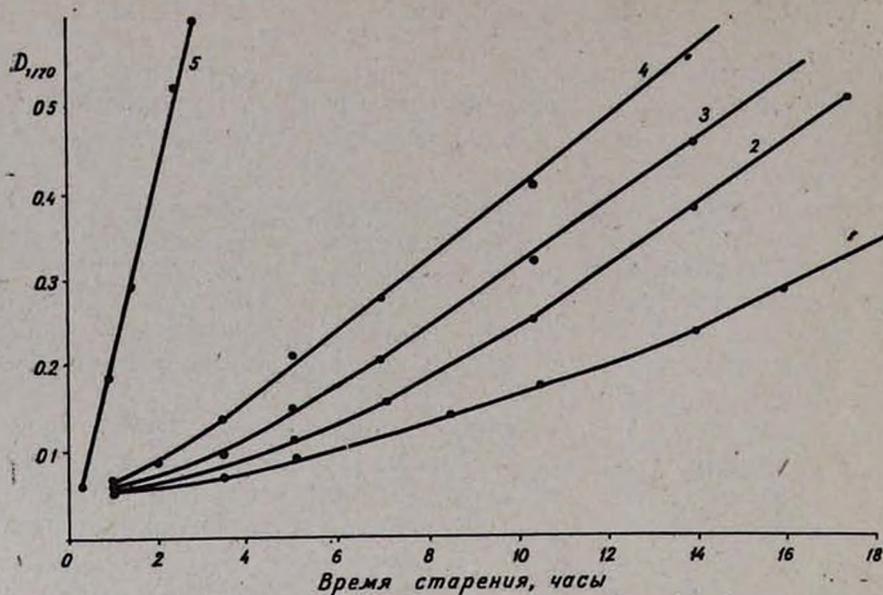


Рис. 1. Изменение оптической плотности полосы  $1720 \text{ см}^{-1}$  со временем термостарения ПХП в присутствии антиоксидантов: 1 — МэТА; 2 — ДэТА; 3 — R; 4 — ТэТА; 5 — без стабилизатора.

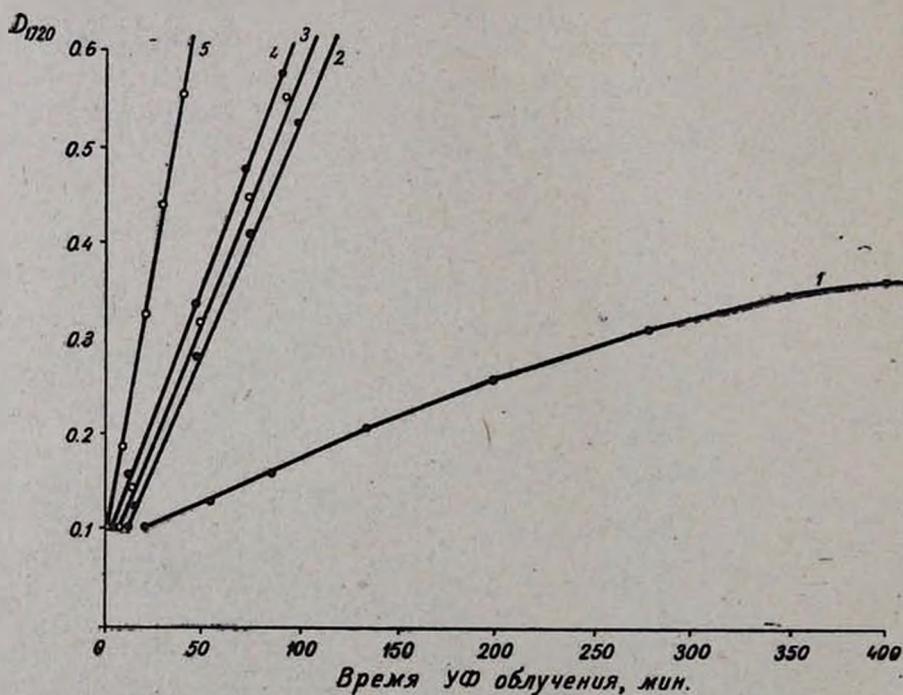


Рис. 2. Изменение оптической плотности полосы  $1720 \text{ см}^{-1}$  со временем УФ облучения ПХП в присутствии антиоксидантов: 1 — МэТА; 2 — ДэТА; 3 — R; 4 — ТэТА; 5 — без стабилизатора.

Полученные экспериментальные данные указывают на специфическое поведение аминоспиртов при термо- и фотоокислении ПХП, причем с увеличением числа гидроксильных групп в молекуле аминоспирта его стабилизирующая активность уменьшается. Возможно, что в общем эффекте стабилизации аминоспиртами немаловажную роль играет и число незамещенных водородных атомов у азота. Максимальный эффект стабилизации МэтА обеспечивается при оптимальном соотношении указанных групп. К сожалению, спектральные данные не дали возможности оценить характер структурных превращений аминоспиртов в ПХП при старении, поскольку полосы поглощения полимера перекрываются полосами поглощения стабилизирующих добавок.

Таблица

Добавки стабилизатора, вес. %	Период индукции	
	термостарение, часы	УФ облучение, мин
1% МэтА + 1% R <sup>·</sup>	6	3
1% ДэтА + 1% R <sup>·</sup>	6,6	30
1% ТэтА + 1% R <sup>·</sup>	4	10
0,5% ТэтА + 0,5% R <sup>·</sup>	1,25	—
0,5% ТэтА + 1,5% R <sup>·</sup>	0,75	—
0,5% R <sup>·</sup> + 1,5% ТэтА	1,76	—
0,5% ТэтА + 2% R <sup>·</sup>	1,2	—
1% МэтА	5,6	20
1% ДэтА	4,7	8
1% R <sup>·</sup>	3,5	6
1% ТэтА	2,5	5

Интересно было исследовать ингибирующие свойства бинарных смесей антиоксидантов, составленных на основе аминоспиртов со стабильным иминоксильным радикалом (R<sup>·</sup>). Из приведенных в таблице данных следует, что ни в одной из этих смесей не наблюдалось эффекта взаимного усиления, более того, для всех композиций имел место эффект, обратный синергизму—антагонизм. Возможно, что взаимодействие аминоспиртов с R<sup>·</sup> приводит к изменению реакционного центра в молекуле аминоспирта и, в конечном счете, к снижению его защитных свойств. Нами было замечено также, что увеличение концентрации радикалов в смеси ухудшает антиокислительные свойства составляющих композицию добавок. В частности это отчетливо проявляется для смесей ТэтА с R<sup>·</sup>, взятых в различных процентных соотношениях (таб.).

Полученная закономерность хорошо отражается на кривой зависимости  $\tau=f(\text{АН})$  для стабильного радикала R<sup>·</sup> (рис. 3, кр. 3). В отличие от кривых для аминоспиртов кривая 3 проходит через максимум. Мак-

симальная величина периода индукции соответствует концентрации радикала, составляющей 1% от весовой доли полимера. Понижение периода индукции с дальнейшим увеличением концентрации радикала от 1,5 до 3% объясняется, по-видимому, тем, что его избыток сверх оптимальной концентрации приводит к увеличению скорости окисления ПХП. Величина оптимальной концентрации для аминоспиртов приблизительно одного порядка с  $R^{\cdot}$  ( $\approx 1\%$ ). Выход на плато в области больших концентраций определяется, возможно, установлением концентрации насыщения, которая практически не приводит к росту индукционных периодов.

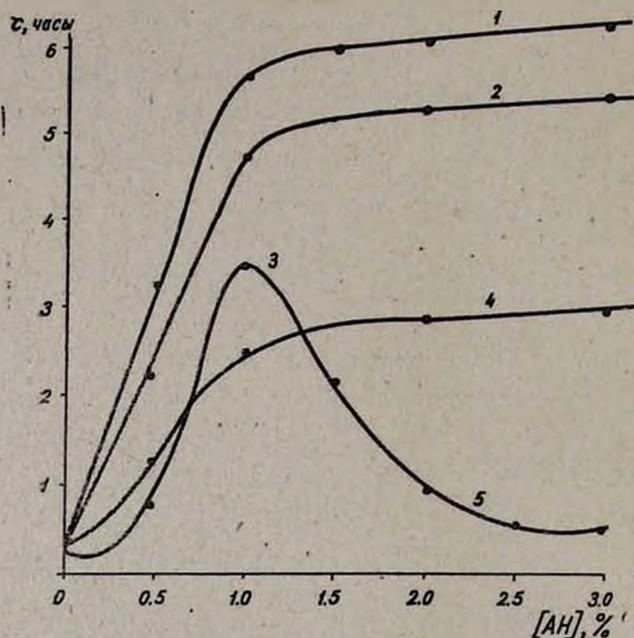


Рис. 3. Зависимость периода индукции от концентрации антиоксидантов: 1 — МэтА; 2 — ДэтА; 3 —  $R^{\cdot}$ ; 4 — ТэтА при термостарении полихлоропрена,  $T = 100^{\circ}$ .

Из приведенных исследований следует, что аминоспирты целесообразнее применять при ингибировании термоокислительной деструкции полихлоропрена. По всей вероятности, они приводят к увеличению скорости фотоокисления полимера.

ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ՖՈՏՈ ԵՎ ԹԵՐՄԻԿ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ  
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ ՄՈՆՈ-, ԴԻ-, ՏՐԻԷԹԱՆՈԼԱՄԻՆՆԵՐԻ  
ԵՎ 2,2,6,6-ՏԵՏՐԱՄԵԹԻԼ-4-ՕՔՍՈՊԵՐԻԴԻՆ-1-ՕՔՍԻԼԻ  
ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Լ. Գ. ՄԵԼԻԶ-ՕՂԱՆՋԱՆՅԱՆ, Ռ. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ,  
Կ. Ա. ՕՐԴՈՒԽԱՆՅԱՆ և Ռ. Վ. ԲԱԳԴԱՍՏԱՐՅԱՆ

Իկ սպեկտրոսկոպիայի մեթոդով ուսումնասիրված է պոլիքլորոպրենի թերմիկ և ֆոտո օքսիդացումը, մոնո-, դի-, տրիէթանոլամինների և 2,2,6,6-տետրամեթիլ-4-օքսոպիպերիդին-1-օքսիլի ներկայությամբ:

Ցույց է տրված, որ պոլիքլորոպրենի թերմիկ օքսիդացումը կանխելու համար ավելի նպատակահարմար է ամինոսպիրտների կիրառումը, ընդ որում ամենամեծ կայունացնող ակտիվությունը ցուցաբերում է մոնոէթանոլամինը:

Ցույց է տրված, որ անտիօքսիդանտների բինար խառնուրդներ օգտագործելիս (ամինոսպիրտ-ազդիկալ) սիներգիզմի երևույթ չի դիտվում:

PHOTO AND THERMODEGRADATION OF POLYCHLOROPRENE  
IN THE PRESENCE OF MONO, DI AND TRIETHANOLAMINES  
AND 2,6,6-TETRAMETHYL 4-OXOPIPERIDINE-1-OXYL

L. G. MELIK-OHANJANIAN, R. A. PETROSSIAN, N. M. BEYLERIAN,  
K. A. ORDOUKHANIAN and R. V. BAGHDASSARIAN

Photo and thermodegradation of polychloroprene by the IR spectroscopical method has been investigated in the presence of the title compounds.

It has been shown that aminoalcohols may be used as the most preferable thermal antioxidants, the most effective among them being monoethanolamine.

No synergism was observed on using aminoalcohol-stable free radical binar mixtures.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. СМА, № 628 131. 7. 2 (1963)
2. Англ. пат., № 909 103, 13. 9 (1960).
3. Пат. США, № 608 340, 20. 9 (1961).
4. К. Б. Пиотровский, ЖВХО, 11, 279 (1966).
5. Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов, Высокомол. соед., А16, 2313 (1974).
6. А. Б. Шапиро, Л. П. Лебедева, В. И. Сускина, Г. Н. Антипина, Л. Н. Смирнов, П. И. Левин, Э. Г. Розанцев, Высокомол. соед., А15, 2673 (1973).
7. Р. И. Жданов, Иминвоксальные радикалы в химии в биологии, Изд. «Знание», М., 7, 48 (1973).
8. Н. М. Бейлерян, Л. Г. Мелик-Оганджанян, О. А. Чалтыкян, Кин. и кат., 13, 485 (1972).
9. Н. М. Бейлерян, Ф. О. Карапетян, О. А. Чалтыкян, Уч. зап. ЕГУ, 1, 45 (1972).
10. Р. А. Петросян, К. А. Ордуханян, Р. В. Багдасарян, Высокомол. соед., А18, 1831 (1975).