

5. Пат. 2818395 (1978), ФРГ—С. А., 1979, vol. 90, 152246f).
 6. Аветисян А. Х., Овсепян Т. Р., Степанян Н. О., Салонджян Л. Г.—Хим.-фарм. ж., 1981, т. 15, № 6, с. 69.
 7. Овсепян Т. Р., Аветисян А. Х., Енгоян А. П.—Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 5, с. 309.
 8. Ароян А. А., Овсепян Т. Р., Акопян П. Р.—Арм. хим. ж., 1969, т. 22, № 6, с. 493.
 9. Овсепян Т. Р., Петросян А. С., Ароян А. А.—Арм. хим. ж., 1973, т. 26, № 10, с. 843.

Армянский химический журнал, т. 41, № 3, стр. 142—146 (1988 г.)

УДК 541.64.542.852

ИМИНЫ В КАЧЕСТВЕ КОМПЛЕКСНЫХ СТАБИЛИЗАТОРОВ ХЛОРОПРЕНОВОГО КАУЧУКА

К. А. ОРДУХАНИЯН, А. Ц. КАЗАРЯН, А. Дж. БАРСЕГЯН, С. О. МИСАРЯН,
 С. О. ЗАХАРЯН, Р. В. БАГДАСАРЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 14 V 1986

Методом ИК спектроскопии и вискозиметрии исследована эффективность ряда иминов: N-бензилиден- α -нафтиламина, (α' -окси)-N-бензилиден- α -нафтиламина, N-бутилиден- α -нафтиламина в качестве стабилизаторов хлоропренового каучука при термо- и светостарении. Наиболее эффективны соединения, содержащие легко отщепляемый атом водорода. Совместно с фенольным антиоксидантом Агидолом-2 названные имины проявляют синергический эффект.

Рис. 1, табл. 3, библиографические ссылки 2.

Аминные антиоксиданты относятся к числу широко применяемых средств защиты от действия кислорода и озона. Наибольшее применение в практике имеют ароматические вторичные амины, эффективность которых возрастает в ряду заместителей: алкил < фенил < нафтил [1].

Для защиты от фотоокисления аминные антиоксиданты комбинируют с УФ абсорберами. В качестве комплексных стабилизаторов галогенсодержащих полимеров применяют алифатические амины или их смеси с другими, часто фенольными, соединениями [1]. Для стабилизации галогенсодержащих полидиенов и, в частности, хлоропренового каучука используются фенил- α - и - β -нафтиламины.

Как известно, эффективность антиоксидантов зависит от типа полимера, а также от вида и количества стабилизирующей добавки. В предлагаемой работе исследовались α -нафтиламин и имины, которые получаются взаимодействием нафтиламина с соответствующим альдегидом: N-бензилиден- α -нафтиламин, (α' -окси)-N-бензилиден- α -нафтиламин, N-бутилиден- α -нафтиламин, N-изобутилиден- α -нафтиламин. Перечисленные соединения исследовались в качестве комплексных стабилизаторов хлоропренового каучука и резин на его основе в процессе термо- и светостарения.

Стабилизирующая добавка подавалась двумя способами:

1—при осаждении полимера из латекса из расчета 2 м. ч. на 100 м. ч. полимера.

2—в начале процесса полимеризации вместе с мономером подавалось 0,2 м. ч. (по мономеру) фенольного антиоксиданта Агидол-2, при осаждении—1,8 одного из перечисленных иминов.

Старение пленок полихлоропрена проводилось ускоренными методами: светостарение—облучением полным светом ртутно-кварцевой лампы ПРК-4, термостарение—хранением в атмосфере воздуха при $100 \pm 2^\circ$.

За возникновением кислородсодержащих групп и скоростью процесса окисления наблюдали методом ИКС (поглощения карбонильных и карбоксильных групп) в области 1720 и 1780 см^{-1} . Эффективность антиокислительной добавки определялась по индукционному периоду окисления— τ и скорости процесса окисления— ω [2]. Вискозиметрией определялось изменение молекулярной массы полихлоропрена в зависимости от глубины старения. Определялись также физико-механические показатели резин. Для сравнения приводятся данные по старению образцов хлоропренового каучука Наирит П, стабилизированного фенил- β -нафтиламином (неозон Д).

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Результаты исследований кинетики окисления при УФ облучении и термостарении образцов полихлоропрена, стабилизированных по способу 1, представлены в табл. 1.

Кинетические характеристики старения полихлоропрена

Таблица 1

Стабилизатор, 2 м. ч.	100°		УФ облучение	
	τ , ч	$\omega = \text{tg } \alpha$	τ , мин	$\omega = \text{tg } \alpha$
1. α -Нафтиламин	7,0	0,45	80	0,80
2. N-Бензилиден- α -нафтиламин	5,5	0,90	75	0,85
3. (α' -Окси)-N-бензилиден- α -нафтиламин	9,5	0,31	120	0,40
4. N-Бутилиден- α -нафтиламин	3,8	0,80	63	0,90
5. N-Изобутилиден- α -нафтиламин	3,0	0,90	50	1,20
6. Неозон Д	4,5	0,99	68	1,20

Наибольшую антиокислительную активность проявили (α' -окси)-N-бензилиден- α -нафтиламин и α -нафтиламин, которые имеют два необходимых для стабилизации структурных элемента—легкоотщепляемый водород в группах OH и NH и циклические структуры, рассеивающие энергию, воздействующую на макромолекулу.

N-Бутилиден- α - и N-изобутилиден- α -нафтиламины проявляют почти одинаковые стабилизирующие свойства, величины их индукционных периодов окисления сравнимы с неозоном Д. Исследования изменений молекулярной массы полихлоропрена (рис.) в процессе старения показали, что антиоксиданты 1 и 3 достаточно хорошо блокируют процессы структурирования и деструкции. В исследуемом временном интервале молекулярная масса образцов полихлоропрена, стабилизиро-

ванных соединениями 1 и 3, почти не изменяется (кр. 2), между тем как при стабилизации соединениями 4 и 5 сначала протекает процесс деструкции, затем структурирования и снова имеет место чередование деструкции и структурирования (кр. 1). Очевидно, данные соединения участвуют в реакциях передачи цепи по схеме:



Известны сочетания азотсодержащих соединений с фенольными антиоксидантами [1]. Мы исследовали эффективность сочетания изучаемых соединений с известным фенольным антиоксидантом Агидол-2. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Кинетические параметры старения полихлоропрена

Стабилизатор, 0,2 Агидол-2 + 1,8	100°		УФ облучение	
	τ , с	ω	τ , мин	ω
1. α -Нафтиламин	10	0,43	120	0,40
2. N-Бензилиден- α -нафтиламин	6	0,55	100	0,65
3. (α' -Окси)-N-бензилиден- α -нафтиламин	18	0,30	150	0,35
4. N-Бутилиден- α -нафтиламин	8	0,62	160	0,45
5. N-Изобутилиден- α -нафтиламин	6	0,70	80	0,75
6. Неозон Д	8	0,45	90	0,40

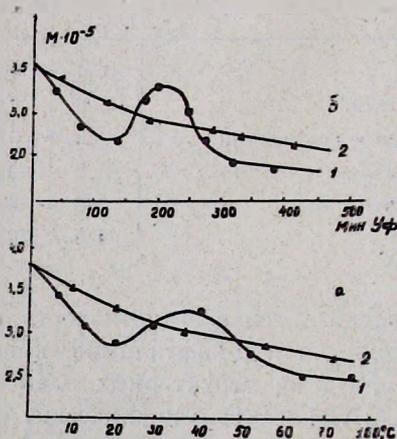


Рис. Изменение молекулярной массы полихлоропрена в процессе старения: а — термостарение, б — УФ облучение, 1 — полихлоропрен, стабилизированный N-бензилиден- α -нафтиламином, 2 — полихлоропрен, стабилизированный (α' -окси)-N-бензилиден- α -нафтиламином

Как видно из данных таблицы, совместное применение азотсодержащих соединений с фенольным не только увеличивает индукционный период окисления, но и уменьшает скорость окислительного процесса,

что в основном определяется Агидолом-2, наклон кривых $D_{1720} = f(t)$ мало зависит от структуры азотсодержащих соединений. По-данный в начале процесса полимеризации Агидол-2, с одной стороны, заранее купирует «слабые места» макромолекулы полихлоропрена, с другой, лучше распределяется в полимерной матрице.

Исследовалось также термостарение резин на основе хлоропрено-вого каучука марки Наирит П, стабилизированного азотсодержащими соединениями.

Резиновая смесь составлялась по следующему рецептору: Наирит П—100 м. ч., магнезия жженая—4, сера техническая—1, белила цинко-вые—5, тиурам Д—1, дифенилгуанидин техн.—1. Температура вулка-низации 143°, время 30 мин. Определялись коэффициенты старения, равные отношению полученной величины к исходной.

Таблица 3

Влияние стабилизатора в Наирите П на тепловое старение резин при 100°

Время ста- рения, сут	Коэффициент старения по изменению прочности						Коэффициент старения по изменению относительного удлинения					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
1	1,03	0,97	0,99	0,90	0,90	0,98	1,00	0,98	1,02	0,90	0,89	0,99
2	0,95	0,87	0,97	0,80	0,89	0,97	0,94	0,88	0,99	0,81	0,78	0,93
4	0,93	0,75	0,80	0,61	0,70	0,90	0,91	0,78	0,90	0,69	0,69	0,88
6	0,70	0,68	0,73	0,60	0,56	0,70	0,87	0,66	0,80	0,60	0,63	0,74
8	0,63	0,60	0,70	0,54	0,50	0,60	0,75	0,53	0,70	0,56	0,58	0,69

В прсцессе термического старения изменение основных физических по-казателей резин на основе Наирита П со стабилизаторами № 1 и 3 протекает практически с той же скоростью, что и изменение показате-лей резин на основе Наирита П с неозоном Д. т. е. данные стабилиза-торы обеспечивают необходимую стабильность резиновых смесей.

Таким образом, для стабилизации хлоропреновых каучуков и ре-зин на его основе наиболее эффективны имины, содержащие в своей структуре легкоотщепляемый водород в аминной либо оксигруппе.

ԻՄԻՆՆԵՐԸ ՈՐՊԵՍ ՔՆՐՈՐՈՊՐԵՆԱՅԻՆ ԿԱՌԻՉՈՒԿԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ԿԱՅՈՒՆԱՑՈՒՑԻՉՆԵՐ

Կ. Ա. ՕՐԴՈՒՆԱՆՅԱՆ, Հ. Յ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Ա. Զ. ԲԱՐՍԵՂՅԱՆ, Ս. Օ. ՄԻՍԱՐՅԱՆ,
Ս. Հ. ԶԱՔԱՐՅԱՆ, Ռ. Վ. ԲԱՂԴԱՍԱՐՅԱՆ և Գ. Բ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Իկ սպեկտրների և մածուցիկության հիման վրա ուսումնասիրված է իմին-ների շարքը, որպես քլորոպրենային կաուչուկների ջերմա- և լուսածերացման կայունացուցիչ: Առավել արդյունավետ է այն միացությունը, որը բացի օդա-կածև կառուցվածք ունեցող խմբերից, պարունակում է հեշտուկյամբ անջատ-վող ջրածնի ատոմ:

Ցույց է տրված, որ ֆենիլային հակաօքսիդանտի և Ազիրոլ-2-ի խառնուրդը հանդես է բերում սինթետիկ ազդեցութուն:

IMINES AS THE COMPLEX STABILIZERS OF CHLOROPRENE RUBBER

K. A. ORDUKHANIAN, A. Ts. KAZARIAN, A. J. BARSEGHIAN,
S. O. MISSARIAN, S. H. ZAKHARIAN, R. V. BAGDASSARIAN
and G. T. MARTIROSIAN

The efficiency of imine series as heat and light aging stabilizers of chloroprene rubbers has been studied by IR absorption spectra, as well as by viscosimetry.

The most effective are the compounds containing the cyclic structure and readily eliminating hydrogen atom.

The mixture with phenolic antioxidant-Agidol 2-shows the synergism.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Фойгт И. — Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. Л., Химия, 1972.
2. Петросян Р. А., Ордуханян К. А., Кадырова В. Х., Мукменева Н. А., Багдасарян Р. В., Кирпичников П. П. — ЖПХ, 1977, т. 50, № 8, с. 1894.

Армянский химический журнал, т. 41, № 3, стр. 146—151 (1988 г.)

УДК 661.732.Л : 546.97 = 546.92

ПРЕВРАЩЕНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ ГЕТЕРОГЕНЕЗИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

(синтез гетерогенизированных водорастворимых
металлокомплексных катализаторов)

В. П. КУКОЛЕВ, Н. А. БАЛЮШИНА, З. К. ЭВОЯН,
В. А. МАТОСЯН и Г. А. ЧУХАДЖЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 11 XII 1985

Синтезированы гетерогенизированные водорастворимые металлокомплексные катализаторы.

Показано, что полученные катализаторы проявляют активность при восстановлении ненасыщенных соединений с помощью органических доноров водорода, а также при олигомеризации ацетиленовых соединений.

Табл. 4, библиограф. ссылок 4.

В ранее опубликованных работах нами были исследованы превращения олефиновых и ацетиленовых соединений в присутствии различных водорастворимых комплексов переходных металлов [1—3]. Все эти процессы осуществляются в гомогенных условиях в водной среде.