

բազաթթվի դինիտրիլը, Հաստատված է, որ այդ հարուցիչների համատեղ կիրառմամբ պոլիմերացման պրոցեսը ընթանում է ավելի արագ, քան երբ վերցվում են առանձին: Ստացվում է համեմատաբար փոքր մոլեկուլային զանգվածով և բարելավված ֆիզիկա-մեխանիկական հատկություններով պոլիմեր:

## EMULSION POLYMERIZATION OF MONOMERS AT JOINT INTRODUCTION OF WATER AND OIL SOLUBLE INITIATORS

I. D. GRIGORIAN, R. S. HAROUTYUNIAN, **S. M. HAYRIAN**

E. Zh. EMIAN, I. S. BOSHNYAKOV and N. M. BEYLERIAN

The emulsion polymerization of styrene and chloroprene initiated by joint use of potassium persulfate (PP) and azobisisobutyronitrile (AIBN) has been studied. It has been shown that under those conditions the rate of the polymerization is higher than in the case of separate use of the initiators. It has been also shown the possibility of regulation of the mean molecular weights of the polymers, as well as the possibility of enhancing of physical and mechanical properties of the polymers.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Елисеева В. И. — Полимерные дисперсии. М., Химия, 1980.
2. Липатова Ю. С., Нестеров А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. — Справочник по химии полимеров. Киев, Наукова думка, 1971, с. 370.
3. Резниковский М. М., Лукомская А. Н. — Механические испытания каучуков и резин. М.—Л., Химия, 1964.

*Армянский химический журнал, т. 43, № 5, стр. 341—345 (1990 г.)*

УДК 541.64:542.952

## АНТИОКСИДЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПИПЕРИДИНОКСИЛЬНЫХ СТАБИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ И СТЕРИЧЕСКИ ЗАТРУДНЕННЫХ АМИНОВ

Л. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЯН, Р. С. АРУТЮНЯН, К. А. НЕРСЕСЯН,  
Л. О. РОСТОМЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

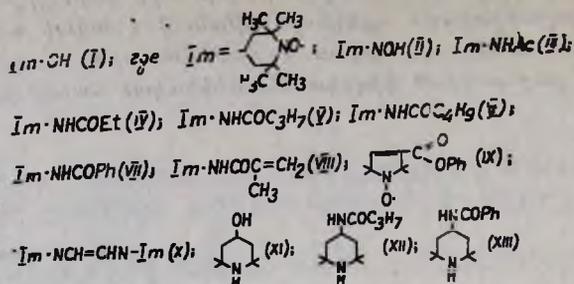
Ереванский государственный университет

Поступило 24 II 1989

Методами ИК спектроскопии и дифференциально-термического анализа изучено термоокисление полихлоропрена в присутствии пиперидиноксильных стабильных радикалов и пространственно-затрудненных аминов. Показано, что антиокислительная эффективность стабильных радикалов значительно выше, чем соответствующих стерически затрудненных аминов.

Рис. 1, табл. 1, библи. ссылок 9.

Известно, что стабильные иминоксильные радикалы ингибируют термоокислительную деструкцию полиформальдегида, полипропилена, полнамида и каучука [1—5]. С целью поиска новых эффективных антиоксидантов полихлоропреновых каучуков в данной работе изучали ингибирующую активность приведенных ниже пиперидиноксильных стабильных радикалов и стерически затрудненных аминов.



Термоокисление полихлорпропеновых каучуков марок Наирит П и Неопрен W (ПХ) в виде пленок толщиной 20—25 мкм проводили при 373 К на воздухе. За термоокислением полихлоропрена (ПХ) в присутствии указанных выше добавок стабильных радикалов и аминов следили по характерным для карбонильной группы полосам поглощения в области  $1720 \text{ см}^{-1}$ . Для оценки ингибирующей активности антиоксиданта пользовались периодами индукции [6]. Период индукции нестабилизированного образца Наирит П составил 30 мин.

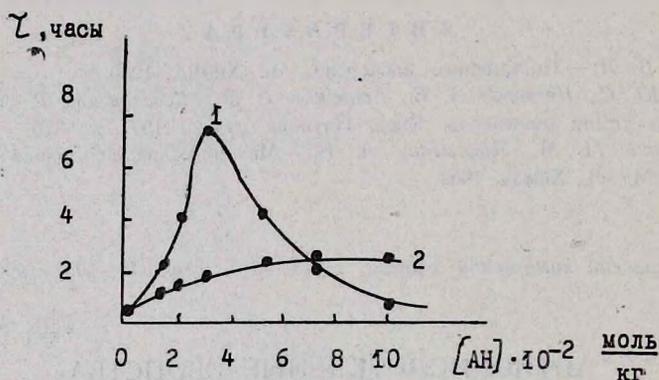
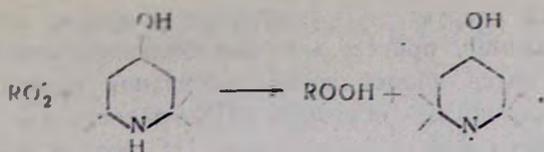


Рис. Зависимость периода индукции окисления ПХ от концентрации стабильного радикала I (1) и амина XI (2).

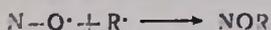
Как видно из рисунка, кривая зависимости периода индукции окисления ПХ от концентрации стабильного радикала I проходит через максимум, а от концентрации амина XI приходит к предельному значению. Некоторые авторы [7] снижение значения периода индукции при больших значениях концентраций антиоксиданта объясняют иницирующим действием радикалов.

Антиокислительные свойства некоторых изученных нами иминоксильных радикалов и пространственно-затрудненных аминов в процессе окисления Наирита П, выраженные через  $\tau$  (часы) при концентрации  $0,03 \text{ моль/кг}$ , составляют соответственно 7,5 (I), 18 (II), 16 (IV), 37 (V), 5,8 (VI), 24,5 (VIII), 34 (X), 2 ч (XI).

Отсюда следует, что стабильные радикалы являются более эффективными антиоксидантами, чем соответствующие им амины. Подобные закономерности наблюдаются и авторами работ [2, 8, 9]. Такое поведение указанных соединений, очевидно, связано с тем, что амины реагируют с полимерным пероксидным радикалом



тогда как стабильный радикал взаимодействует с первичным радикалом.



В случае аминов ингибирование осуществляется за счет реакции радикал-молекула, в случае же иминоксильных антиоксидантов—за счет реакции радикал-радикал. Кроме того, весьма вероятно, что коэффициент диффузии у стабильного радикала значительно больше, чем у амина, ввиду того, что NH группа способна образовывать водородные связи с атомом хлора в ПХ, что затрудняет свободное передвижение молекул аминов.

Продолжительность периода индукции окисления ПХ во многом зависит от характера заместителей и структуры стабильных радикалов и аминов. Бирадикал X оказался эффективнее некоторых монорадикалов.

Нами изучено также термоокисление ПХ марки Неопрен W в присутствии добавок III, VII, IX, XII, XIII, причем последние подавались не в готовый ПХ, как в случае Наирита П, а в латексе Неопрена W при 80% конверсии последнего. Концентрация вводимых в латекс ПХ добавок составляла 0,03 моль/кг. В таблице приведены значения периодов индукции окисления Неопрена W, стабилизированного указанными добавками, а также средние молекулярные массы этих образцов каучука до ( $M_0$ ) и после окончания периода индукции ( $M$ ).

*Таблица*  
Влияние антиоксидантов на период индукции.  
средние молекулярные массы и температуры начала  
выделения HCl полихлоропрена

Антиоксиданты	$\tau$ , ч	$M_0 \cdot 10^{-5}$	$M \cdot 10^{-5}$	$T_{\text{нач. выд. HCl}}$
III	10	3,7	4,4	463
VII	32,5	3,8	4,9	468
IX	16,5	4,0	6,6	458
XII	5,0	4,9	5,2	453
XIII	5,4	4,3	4,9	453
ПХ <sub>нестаб.</sub>	10	5,5	4,4	440

Средние молекулярные массы образцов ПХ определены вискозиметрически. В таблице приведены также температуры начала выделения хлористого водорода тех же образцов, определенные на дериватографе Q-1000 системы Паулик-Паулик-Эрдей, на воздухе при динамическом режиме 5° в минуту. Исследования велись в интервале температур от 290 до 673 К.

Из таблицы следует, что указанные радикалы значительно стабилизируют полимер, причем для нестабилизированного ПХ средняя молекулярная масса падает после окончания периода индукции, а для стабилизированных образцов ПХ—растет. Это явление пока трудно объяснить. Для всех образцов ПХ потеря массы при 653 К составляет примерно 33%. Температура плавления практически не зависела от характера стабилизирующих добавок и для всех образцов соответствовала 303 К.

**ՊԻՊԵՐԻԴԻՆՕՔՍԻԼԱՅԻՆ ԿԱՅՈՒՆ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ԵՎ ՏԱՐԱԾԱԿԱՆ ԴժՎԱՐՑՅՎԱԾ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԱԿԱՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

Լ. Գ. ՄԵԼԻԷ-ՕՉԱՆՋԱՆՅԱՆ, Ռ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Կ. Ա. ՆԵՐՍԵՍՅԱՆ,  
Լ. Հ. ՌՈՍՏՈՄՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Իկ սպեկտրոսկոպիայի և դիֆերենցիալ-ջերմային անալիզի մեթոդներով ուսումնասիրված է պոլիքլորոպրենի ջերմաօքսիդացումը պիպերիդինօքսիլային կայուն ռադիկալների և տարածական դժվարեցված ամինների ներկայությամբ:

Ցույց է տրված, որ կայուն ռադիկալների հակաօքսիդային արդյունավետությունը էականորեն մեծ է, քան համապատասխան ամիններինը:

**ANTIOXIDANT PROPERTIES OF SOME PIPERIDINEOXYL STABLE FREE RADICALS AND STERICALLY HINDERED AMINES**

L. G. MELIK-OHANJANIAN, R. S. HAROUTYUNIAN, K. A. NERSESSIAN,  
L. H. ROSTOMIAN and N. M. BEYLERIAN

Using IR spectroscopical and differential thermal analysis methods the thermooxidation of polychloroprene has been studied in the presence of some piperidineoxyl stable free radicals and sterically hindered amines.

It has been shown that the stable free radicals are more efficient as antioxidants than the corresponding sterically hindered amines are.

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. Авт. свид. № 166133 (1962), СССР/Розанцев Э. Г., Нейман М. Б., Лихтенштейн Г. И. — Бюлл. изобр., № 21 (1964).
2. Шапиро А. Б., Лебедева Л. П., Сускина В. И., Антипина Г. М., Смирнов М. Н., Левин П. И., Розанцев Э. Г. — ВМС, 1973, т. 15, № 12, с. 2673.
3. Нейман М. Б., Розанцев Э. Г. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, № 7, с. 1178.
4. Еникололян Н. С., Варданян М. С. — ЖФХО им. Менделеева, 1962, т. 7, с. 194.
5. Malaka S. A., Omikorede E. O., Scott G. — J. of App. Polymer. Sci., 1-87, v. 33, p. 703.
6. Петросян Р. А., Ордуханян К. А., Багдасарян Р. В. — ВМС, 1962, т. 17, № 8, с. 194.
7. Кузьминский А. С., Лежнев Н. Н., Зыгов Ю. С. — Окисление каучуков и резин М., Госхимиздат, 1957.
8. Ясина Л. Л., Шапиро А. Б., Розанцев Э. Г. — Пластмассы, 1966, № 5, с. 37.
9. Рубан Л. В., Буаченко А. Л., Нейман М. Б., Қоханов Ю. В. — ВМС, 1966, т. 8, № 8, с. 1642.