

3. Gill N. S., Natall R. H., Seal'e D. F., Sharp D. W. A. — J. Inorg. Nucl. Chem. 1961. v. 18. p. 79.
4. Мадакян В. Н., Казарян Р. К., Степанян А. С., Куртикян Т. С., Борян Р. Г., Ордян М. Б. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 6, с. 386.
5. Гуринович Г. П., Севченко А. Н., Соловьев К. Н. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск, Наука и техника, 1968, с. 170.

Армянский химический журнал, т. 41, № 6, стр. 380—383 (1991 г.)

UDC 541.61:541.952

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМООКИСЛЕНИЯ ПОЛИХЛОРОПРЕНА В ПРИСУТСТВИИ 2-АЛЛИЛ-2-КАРБЭТОКСИ-4-БУТАНОЛИДА

Л. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЯН, Р. С. АРУТЮНЯН, К. А. НЕРСЕСЯН,
З. Т. КАРАПЕТЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН и А. А. АВETИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 5 XII 1989

Методами ИК спектроскопии и дифференциально-термического анализа при температуре 373 К изучено термоокисление полихлоропрена (ПХ) в присутствии 2-аллил-2-карбэтокси-4-бутанолида. Показано, что последний улучшает термостабильность каучука.

Рис. 2, табл. 3, библиографические ссылки 7.

В литературе отсутствуют данные об ингибирующем действии циклических лактонов в процессах термоокисления каучуков. Имеются лишь данные об участии их в процессах полимеризации [1—2], а также сополимеризации с виниловыми мономерами [3].

В работе [4] установлено, что хлоропреновые каучуки, стабилизированные ненасыщенным лактоном—3-циано-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолидом—проявляют высокую термостабильность. Поэтому было интересно изучить термоокисление полихлоропрена в присутствии насыщенного лактона 2-аллил-2-карбэтокси-4-бутанолида (НЛ).

Экспериментальная часть

Синтез НЛ осуществляется взаимодействием аллилмалонового эфира с этиленхлоргидрином в присутствии натрия, в абсолютном эфире [5]. Полихлоропрен марки Наирит П получен методом эмульсионной полимеризации хлоропрена. Средняя молекулярная масса полимера равна $4 \cdot 10^5$. НЛ вводился в латекс после полного завершения процесса полимеризации в количестве 0,5—2,0 м. ч. на 100 м. ч. сухого остатка. Для сравнения использовался нестабилизированный образец ПХ и стабилизированный 2246.

Образцы ПХ для изучения термоокисления методом ИКС изготовлялись в виде пленок и окислялись в шкафу при 373 К.

Измерения проводились на спектрометре «UR-20» в области $3500—700 \text{ см}^{-1}$. За процессом термоокисления ПХ следили по изменению интенсивности полосы поглощения карбонильной группы

(1720 см⁻¹). По периоду индукции окисления каучука оценивали эффективность стабилизатора.

Дериватограммы образцов ПХ снимали на дериватографе системы «Паулик—Паулик—Эрдей Q-1000» в интервале температур 293—773 К, при скорости нагрева 2,5 град/мин. Навеска образца составляла 500 мг.

Обсуждение результатов

На рис. 1 приведены кинетические кривые накопления карбонильной группы в молекуле ПХ, подвергнутого термоокислению в присутствии НЛ и в его отсутствие при температуре 373 К.

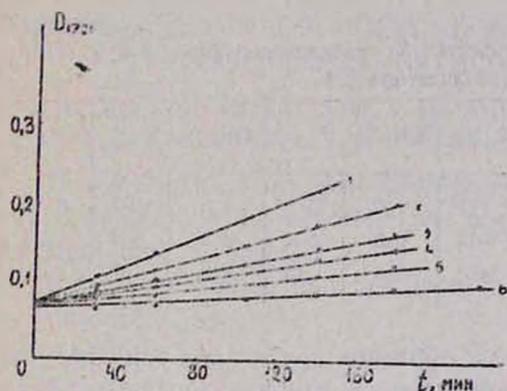


Рис. 1. Изменение оптической плотности полосы карбонильной группы в зависимости от времени термоокисления ПХ. $T = 373 \text{ K}$: 1 — нестабилизированный ПХ; 2 — ПХ, стабилизированный 0,5 м. ч. НЛ; 3 — „ „ 1,0 м. ч. НЛ; 4 — „ „ 1,5 м. ч. НЛ; 5 — „ „ 2,0 м. ч. НЛ; 6 — „ „ 2,0 м. ч. 2246.

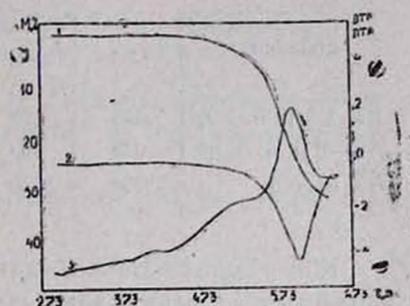


Рис. 2. Термограмма нестабилизированного образца ПХ: 1 — кривая потери массы, ТГ; 2 — кривая скорости потери массы, ДТГ; 3 — кривая дифференциально-термического анализа, ДТА.

Из сравнения периодов индукции ПХ, стабилизированного НЛ и нестабилизированного следует, что НЛ значительно замедляет процесс окисления полимера (табл. 1).

Таблица 1
Изменение периодов индукции окисления ПХ в зависимости от концентрации стабилизирующих добавок

Стабилизирующие добавки	Период индукции, мин
ПХ без стабилизатора	30
ПХ + 0,5 м. ч. НЛ	45
ПХ + 1,0 м. ч. НЛ	68
ПХ + 1,5 м. ч. НЛ	80
ПХ + 2,0 м. ч. НЛ	120
ПХ + 2,0 м. ч. 2246	240

Для характеристики стабильности ПХ и эффективности НЛ использовали также метод дифференциально-термического анализа. На рис. 2 приведена характеристическая термограмма нестабилизированного образца ПХ. Аналогичный вид имеют и термограммы остальных стабилизированных образцов ПХ. Для всех исследуемых образцов при 298 К наблюдается фазовый переход. Первый экзотермический пик на термограмме при 413 К, согласно работе [6], обусловлен отщеплением лабильных атомов хлора от полимерной цепи, второй экзотермический пик при 515 К, очевидно, связан с отщеплением более стабильных атомов хлора. Экзотермический пик при 593 К свидетельствует о протекании процесса сшивания.

Таблица 2

Анализ термограмм нестабилизированного ПХ, стабилизированного 2 м. ч. НЛ и 2 м. ч. стабилизатора 224¹

Добавки	$T_{п. плав.}$	$T_{п. раз.}$	$T_{1 экз.}$	$\Delta M_1 \%$	$T_{2 экз.}$	$\Delta M_2 \%$	$T_{3 экз.}$	$\Delta M_3 \%$
ПХ + 2 м. ч. НЛ	298	328	413	1,6	515	3,6	598	23,4
ПХ + 2 м. ч. 2246	298	390	433	0,8	533	4,8	538	27,2
ПХ нестаб.	298	320	413	0,8	515	4,0	598	29,2

Как видно из табл. 2, для всех образцов при низких температурах наблюдается очень малая потеря массы. У стабилизированных образцов температура начала разложения выше, чем у нестабилизированного ПХ, кроме того, при $T_{2 экз.}$ наименьшая потеря массы наблюдается у образца ПХ, стабилизированного НЛ, что также свидетельствует о стабилизирующем действии НЛ.

По методике, описанной в работе [7], нами рассчитаны значения эффективной энергии активации процесса разложения ПХ для указанных выше образцов (табл. 3).

Таблица 3

Стабилизирующие добавки	Энергия активации, кДж/моль
ПХ + 2 м. ч. НЛ	130 ± 4
ПХ + 2 м. ч. 2 46	121 ± 4
ПХ нестабилизированный	116 ± 4

Из данных табл. 3 следует, что в присутствии стабилизаторов $E_{ак.}$ процесса разложения ПХ на 15 кДж/моль больше, чем в отсутствие стабилизаторов, и, возможно, это является одной из причин термостабильности стабилизированных образцов ПХ.

ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ԹԵՐՄԻԿ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՆ
2-ԱԼԻԼ-2-ԿԱՐԲԻԷԹՈՔՍԻ-4-ԲՈՒՏԱՆՈԼԻԴԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ

Լ. Գ. ՄԵԼԻԿ-ՕՉԱՆՉԱՆՅԱՆ, Ռ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Կ. Ա. ՆԵՐՍԵՍՅԱՆ,
Ղ. Տ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Ինֆրակարմիր սպեկտրոսկոպիայի և լիֆերենցիալ թերմիկ անալիզի մեթոդներով ուսումնասիրված է պոլիքլորոպրենի ջերմաօքսիդացումը 2-ալիլ-2-կարբեթոքսի-4-բուտանոլիդի ներկայությամբ:

Ցույց է տրված, որ վերջինս նկատելիորեն լավացնում է պոլիմերի ջերմակայունությունը:

THERMOOXIDATION OF POLYCHLOROPRENE IN THE PRESENCE
OF 2-ALLYL-2-CARBETHOXY-4-BUTANOLIDE

L. G. MELIK-OHANJANIAN, R. S. HAROUTYUNIAN, K. A. NERSESSIAN,
Z. T. KARAPETIAN, N. M. BEYLERIAN and A. A. AVETISSIAN

Thermooxidation of polychloroprene at 73 K in the presence of 2-allyl-2-carbethoxy-4-butenolide has been studied by spectral (IR) and differential thermal analysis.

It has been shown that the additive can be used as antioxidant for polychloroprene.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Կարպետյան Յ. Գ., Դանյան Մ. Գ. — *Արմ. քիմ. թ.*, 1982, տ. 35, № 9, ս. 552.
2. Մելիկյան Գ. Ս. — *Исследования в области непереводимых гамма-лактонов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, ЕГУ, 1972, с. 20.*
3. Կարպետյան Յ. Գ., Դանյան Մ. Գ. — *Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол.*, 1985, вып. 3, с. 93.
4. Մելիկ-Օհանյան Լ. Գ., Արությունյան Ք. Ս., Կաչատրյան Ա. Ս., Բեյլերյան Ն. Մ., Ավետիսյան Ա. Ա. — *Препринт, Ереван, 1989, с. 3.*
5. Կարպետյան Յ. Գ., Դանյան Մ. Գ. — *Արմ. քիմ. թ.*, 1979, տ. 32, ս. 564.
6. Առոյան Գ. Ա., Սարգսյան Ի. Վ., Կապալյան Կ. Կ. — *Каучук и резина*, 1977, № 6, с. 25.
7. Reich Leo, Levi David — *Macromolecular reviews*. 1967. 1. p. 174.

Армянский химический журнал, т. 44, № 6, стр. 383—386 (1991 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.722.783(088.8)

НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРАЗОЛА

Յ. Գ. ՄԵՏՐՈՍՅԱՆ, Յ. Վ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Գ. Բ. ԱՄԲԱՐՇՄՅԱՆ,
Կ. Ա. ԳԱԼՕՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Երևանский государственный университет

Поступило 4 V 1990

Производные пиразола нашли широкое применение в медицине и технике [1]. Настоящая работа является продолжением исследова-