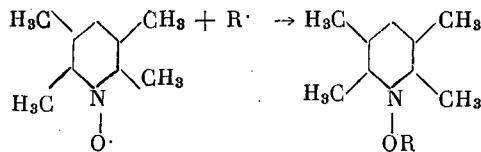


УДК 66.095.26+678.763

ИМИНОКСИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ — ИНГИБИТОРЫ  
 $\omega$ -ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРОПРЕНА*М. Б. Нейман, Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян,  
А. Н. Любимова, Э. Г. Розанцев*

Ранее было показано, что свободные гетероциклические иминооксили ингибируют термоокислительную деструкцию полипропилена, полиформальдегида и полiamидов [1].

По-видимому, ингибирующее действие иминооксилов связано со способностью последних эффективно захватывать свободные углеводородные радикалы с образованием О-эфиров циклических производных гидроксиламина, например,



## Свободные стабильные иминооксили

Название	Структурная формула	Т. пн., °C	Литера- тура
2,2,6,6-Тетраметилпиперидин-1-оксил (I)		37,5	[3]
2,2,6,6-Тетраметил-4-оксониперидин-1-оксил (II)		36,6	[4]
То же (III)		71,5	[5]

Как известно [2], полимеризация внутри сильно сшитого  $\omega$ -полимера хлоропрена (ХП) приводит к деформациям полимерной макромолекулы и возникновению локализованных напряжений, которые в свою очередь вызывают разрывы полимерных цепочек, препятствующих основной массе цепей принять наиболее выгодные конформации. Разрывы отдельных полимерных цепей  $\omega$ -полимера ведут к образованию свободных алкильных макрорадикалов, способных продолжать  $\omega$ -полимеризацию. Изучению  $\omega$ -полимеризации ХП и борьбе с этим явлением посвящено много работ [6—9]. Учитывая перечисленные выше факты, интересно исследовать процесс роста  $\omega$ -полимера ХП в присутствии стабильных иминоксидов. Для этого мы использовали свободные иминоксильные радикалы, приведенные в таблице.

Опыты проводили в замкнутых стеклянных сосудах емкостью 250 мл при 25—30°.  $\omega$ -Полимеризацию ХП инициировали затравками полимера весом  $0,1 \pm 0,001$  г на каждые 100 мл промышленного ХП — ректификата. Количество образующегося  $\omega$ -полимера определяли весовым путем.

Исследования показали, что в присутствии свободных иминоксильных радикалов в концентрации 0,001—0,01%  $\omega$ -полимеризация ХП протекала так же быстро, как и в отсутствие ингибиторов.

Заметное подавление  $\omega$ -полимеризации проявляется при внесении в ХП иминоксида в количествах, обеспечивающих его не менее чем 0,05%-ное содержание от веса мономера.

Однако наиболее яркое ингибирующее действие свободных иминоксидов проявляется при применении их в концентрациях от 0,1% и выше. На рисунке представлены экспериментальные кривые скоростей роста  $\omega$ -полимера в зависимости от химического строения иминоксильных радикалов при их 0,1%-ном содержании в ХП.

Скорость образования  $\omega$ -полимера в хлоропрене при 25—30°: 1 — в отсутствие ингибитора; 2 — в присутствии добавки радикала I; 3 — в присутствии II; 4 — с добавкой III (концентрация ингибитора всюду 0,1 вес. %)

Из кривых видно, что свободные иминоксины при их 0,1%-ном содержании в ХП полностью подавляют  $\omega$ -полимеризацию в течение 10—12 суток.

Относительно высокую эффективность радикала I, по-видимому, можно объяснить наименьшей полярностью этого соединения, которая позволяет свободному радикалу наиболее эффективно диффундировать внутрь полимерной макромолекулы.

Проведенные эксперименты убедительно подтверждают свободнорадикальную природу  $\omega$ -полимеризации ХП, протекающей через постоянно возникающие в разных участках полимера алкильные макрорадикалы. Поскольку молекулы ХП могут свободно диффундировать в глубь полимера, то возникающие свободные радикалы, по-видимому, быстро расходуются в процессах структурирования и «пришивания» к полимерной сетке вновь образующихся молекул полимера.

Институт химической физики АН СССР  
Всесоюзный научно-исследовательский  
институт полимерных продуктов

Поступила в редакцию  
18 VI 1965

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Нейман, Э. Г. Розанцев, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 1178.
2. А. Н. Праведников, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 109, 579, 1956.
3. Э. Г. Розанцев, М. Б. Нейман, Tetrahedron, 20, 131, 1964.
4. Э. Г. Розанцев, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 2218.
5. Э. Г. Розанцев, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 2188.
6. С. С. Медведев, О. М. Корицкая, Е. Н. Алексеева, Ж. физ. химии, 17, 391, 1943.
7. П. С. Шантарович, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 21, 1163, 1947.
8. J. Devins, C. Winkler, Canad. J. Res., B26, 564, 1948.
9. П. С. Шантарович, Диссертация, М., 1950.

---

## IMNOOXULE RADICALS AS INHIBITORS OF $\omega$ -POLYMERIZATION OF CHLOROPRENE

*M. B. Neiman, N. G. Karapetyan, A. S. Tarkhanyan,  
A. N. Lubimova, E. G. Rozantsev*

### S u m m a r y

The properties of free aminoxyde radicals as effective scavengers of hydrocarbon radicals were used for inhibition of  $\omega$ -polymerization of chloroprene. Adding 0,05  $\div$  0,1 % by weight of aminoxyde radicals (2,2,6,6-tetramethylpyridine-1-oxyle, 2,2,6,6-tetramethyl-4-oxopiperidine-1-oxyle and 2,2,6,6-tetramethyl-4-oxipiperidine-1-oxyle)  $\omega$ -polymerization of chloroprene is completely inhibited during 9—12 days.