

**КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА**

На правах рукопису

**Несторак Юлія Сергіївна**

**УДК 678.048/746.2**

**ТЕРМОСТАБІЛІЗАЦІЯ ПОЛІСТИРОЛУ  
ІМІДОФЕНІЛ(МЕТ)АКРИЛАТАМИ**

02.00.06. – хімія високомолекулярних сполук

Дисертація на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Науковий керівник:  
д. х. н., проф. Колендо Олексій Юрійович

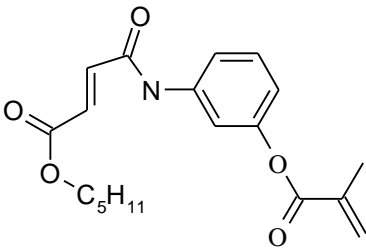
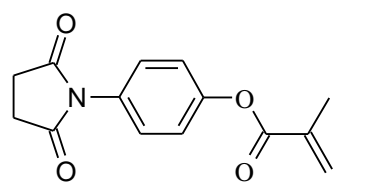
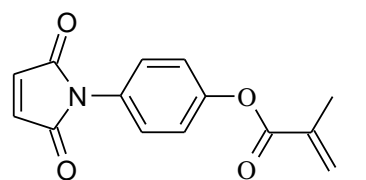
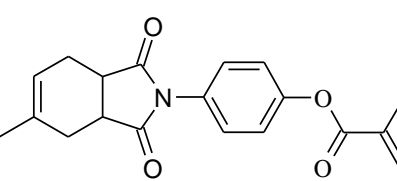
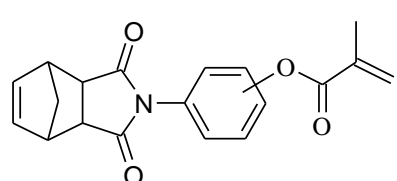
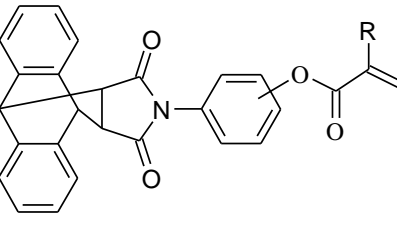
Київ 2011

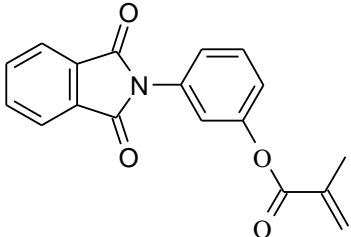
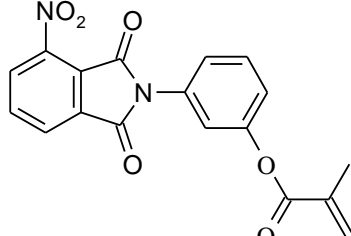
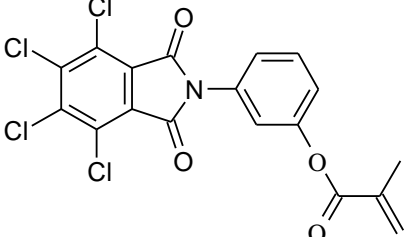
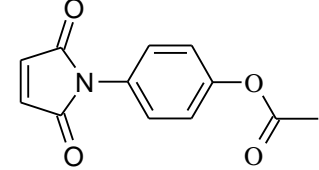
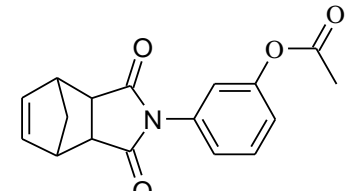
## ЗМІСТ

|   |    |
|---|----|
| ВСТУП.....  | 6  |
| РОЗДІЛ 1. СТАБІЛІЗАЦІЯ ПОЛІМЕРІВ: МЕХАНІЗМ ДІЇ, КЛАСИ ТА СПОСОБИ ВВЕДЕННЯ СТАБІЛІЗАТОРІВ..... | 11 |
| 1.1. Основні уявлення про механізм дії, структуру та ефективність стабілізаторів.....         | 11 |
| 1.2. Основні класи стабілізаторів.....  | 17 |
| 1.2.1. Технічна класифікація.....   | 17 |
| 1.2.2. Хімічна класифікація.....  | 18 |
| 1.2.2.1. Нітрогеновмісні сполуки.....   | 18 |
| 1.2.2.2. Оксигеновмісні сполуки.....  | 25 |
| 1.2.2.3. Сульфуровмісні сполуки.....  | 31 |
| 1.2.2.4. Фосфоровмісні сполуки.....   | 35 |
| 1.2.2.5. Боровмісні сполуки.....  | 37 |
| 1.2.2.6. Силіційвмісні сполуки.....   | 39 |
| 1.2.2.7. Металовмісні сполуки.....  | 40 |
| 1.2.2.8. Стабілізація полімерів вільними радикалами.....                                      | 42 |
| 1.2.2.9. Синергічні суміші.....   | 44 |
| 1.2.3. Класифікація за специфічними ознаками.....   | 45 |
| 1.3. Основні способи стабілізації полімерів.....  | 48 |
| 1.3.1. Методи механічного змішування стабілізаторів з полімерами.....                         | 48 |
| 1.3.2. Методи ковалентного введення додатку до полімеру.....                                  | 51 |
| 1.3.3. Хімічні методи обробки полімерів.....  | 54 |
| 1.3.4. Фізичні методи обробки полімерів.....  | 57 |
| 1.4. Стабілізація полістиролу.....  | 57 |
| РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....                 | 60 |
| 2.1. Реагенти та речовини, що використовувались в роботі, та методи їх очистки.....           | 60 |
| 2.2. Методики синтезу ПС модифікованого імідофеніл(мет)-                                      |    |

|   |     |
|---|-----|
| акрилатами при їх ковалентному введенні та механічного змішування<br>додатку з полімером.....                         | 61  |
| 2.2.1. Методика синтезу ПС і його модифікованих зразків.....  | 61  |
| 2.2.2. Методика вивчення кінетики радикальної полімеризації ПС..  | 61  |
| 2.2.3. Методика синтезу ПС модифікованого 3% моль м-ЕНДФМА<br>за стаціонарних умов полімеризації.....                 | 62  |
| 2.2.4. Методика приготування механічних сумішей ПС з<br>додатками.....  | 62  |
| 2.3. Методи термічного аналізу модифікованих зразків полімеру.....  | 62  |
| 2.4. Визначення молекулярної маси одержаних полімерних зразків за<br>допомогою методу ексклюзійної хроматографії..... | 63  |
| 2.5. ПМР-спектри додатків.....  | 64  |
| 2.6. Методика визначення вмісту додатку в ПС за даними ІЧ-<br>спектроскопії.....                                      | 66  |
| 2.7. Метод термопрограмованої десорбції з мас-спектрометричною<br>реєстрацією десорбованих частинок.....              | 68  |
| РОЗДІЛ 3. ТЕРМОСТАБІЛЬНІСТЬ МОДИФІКОВАНОГО ПОЛІСТИ-<br>РОЛУ В АТМОСФЕРІ ПОВІТРЯ.....                                  | 69  |
| 3.1. Одержання ПС модифікованого додатками імідофеніл(мет)-<br>акрилатів.....   | 69  |
| 3.2. Вплив додатків імідофеніл(мет)акрилатів на термостабільність<br>полістиролу в атмосфері повітря.....             | 70  |
| РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ ДОДАТКІВ ІМІДОФЕНІЛ(МЕТ)АКРИЛАТІВ НА<br>ТЕРМОСТАБІЛЬНІСТЬ ПОЛІСТИРОЛУ В ІНЕРТНІЙ АТМОСФЕРІ....        | 93  |
| РОЗДІЛ 5. ВПЛИВ ДОДАТКІВ ІМІДОФЕНІЛ(МЕТ)АКРИЛАТІВ НА<br>ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛІСТИРОЛУ.....                               | 106 |
| ВИСНОВКИ.....   | 112 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....   | 113 |

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ

|             |   |   |
|-------------|---|---|
| m-АМАФМА    | аміловий естер фумароїлмоноамід-N-m-фенілметакрилату                |    |
| п-СІФМА     | п-сукцинімідофенілметакрилат  |    |
| п-МАФМА     | п-малеїмідофенілметакрилат  |    |
| п-МТГФТІФМА | п-5-метил-1,2,3,6-тетрагідрофталаїмідофенілметакрилат               |  |
| m-ЕНДФМА    | m- та п-метакрилоїлоксифенілімід-біцикло-[2,2,1]-                   |  |
| п-ЕНДФМА    | гептен-2,3-дикарбонової кислоти (m- та п-ендікімідофенілметакрилат) |   |
| m-АНТРИФА   | R = H<br>m- та п-(9,10-дигідроантрацен-                             |  |
| п-АНТРИФА   | 9,10-ендо-α,β-сукцинімідо)-   |   |
| п-АНТРИФМА  | R = CH <sub>3</sub><br>феніл(мет)акрилат                            |   |

|            |  |   |
|------------|--|---|
| м-ФТІФМА   | м-фталімідофенілметакрилат   |    |
| м-НФТІФМА  | м-(3-нітрофталімідо)фенілметакрилат  |    |
| м-ПХФТІФМА | м-(перхлорфталімідо)фенілметакрилат  |    |
| п-МАФАц    | п-малеімідофенілацетат   |   |
| м-ЕНДФАц   | м-ендікімідофенілацетат  |  |
| ПС         | полістирол   |   |
| ПВХ        | полівінілхлорид  |   |
| ПЕ         | поліетилен   |   |
| ПП         | поліпропілен   |   |
| ПІ         | поліізобутилен   |   |
| ДТГА       | динамічний термогравіметричний аналіз  |   |
| ДСК        | диференційна скануюча калориметрія   |   |
| ТПД-МС     | термопрограмована десорбція з мас-спектрометричною реєстрацією десорбованих частинок |   |

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Постійне розширення областей використання полімерних матеріалів, підвищення вимог до їх експлуатаційних характеристик, економічності та екологічної нешкідливості ставить завдання підвищення їх стійкості до дії зовнішніх факторів: високих температур, кисню, світла, механічних навантажень, озону, радіації та ін. Питання про термостабільність полімерів та пошуки шляхів її підвищення існують завжди, тому що виникають на кожній стадії існування полімерних матеріалів – при їх виробництві та зберіганні, при переробці у вироби та подальшому використанні. Розвиток виробництва стабілізаторів нерозривно пов'язаний з розвитком виробництва полімерів і має велике значення для науково-технічного прогресу та економічного потенціалу країни.

Дослідження в області старіння та стабілізації полімерів є актуальним завданням і має практичне спрямування на пошук нових ефективних та дешевих стабілізаторів. Інтенсивні багаторічні дослідження в області старіння та стабілізації полімерів призвели до звуження кола об'єктів, серед яких слід шукати ефективні стабілізатори, а синтез нових стабілізаторів набуває все більш цілеспрямованого характеру.

Предметом дослідження в даній роботі є полістирол (ПС), який, завдяки комплексу унікальних властивостей, відноситься до великомасштабних полімерів і широко застосовується в багатьох галузях промисловості, в будівництві, в сільському господарстві, в медицині, в космічних дослідженнях та інших, як матеріал для лиття, конструкцій, дизайну, електроніки, медичного обладнання та пакування.

Відомо, що аміни та їх похідні, механічно змішані з полімерами, проявляють ефективну стабілізуючу дію і знайшли широке застосування як інгібітори радикальних процесів деструкції полімерів. Хімічна модифікація – це стратегія, яка реалізується деякий період на кафедрі хімії високомолекулярних сполук, як спосіб підвищення термостабільності вінілових полімерів та

кополімерів на їх основі, і ковалентне введення невеликих кількостей нітрогеновмісних структурних одиниць, таких як аміноарилпохідні та їх моно- і диацильовані продукти, в основний ланцюг полімеру – метод, який було використано для здійснення цієї стратегії.

Представлена робота присвячена продовженню даного наукового напрямку, а саме: дослідженню термостабілізуючої дії диацильованих похідних амінофенілметакрилату щодо ПС.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами та темами.** Дисертаційну роботу виконано у відповідності з координаційними планами НДР кафедри хімії високомолекулярних сполук хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка в рамках держбюджетних тем Кабінету Міністрів України: №0101U002162 "Розробка теоретичних основ макромолекулярного дизайну полімерних матеріалів нової генерації" та №06БФ037-07 "Полімерні наноккомпозити, їх компоненти та полікомплекси з унікальними оптичними, електричними і біологічними властивостями для оптоелектроніки, медицини та екології".

**Мета та задачі дослідження.** Метою дисертаційної роботи є дослідження термостабілізуючої дії щодо ПС в інертній атмосфері та на повітрі ковалентно введених імідофеніл(мет)акрилатів, в залежності від особливостей їх хімічної будови. Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

- встановити вплив додатків імідофеніл(мет)акрилатів з різним заміщенням імідного кільця на термостабільність ПС;
- для додатків, що покращують термостабільність ПС, проаналізувати вплив їх акрилових та метакрилових похідних, а також мета- і параізомерів на ефективність термостабілізуючої дії;
- вивчити вплив кількісного вмісту додатків на ефективність їх термостабілізуючої дії щодо ПС;
- порівняти термостабільність модифікованого імідофеніл(мет)акрилатами ПС при їх ковалентному введенні і методі механічного змішування

додатку з полімером;

- вивчити вплив додатків імідофеніл(мет)акрилатів на молекулярну масу ПС, що утворюється;
- дослідити можливий механізм впливу введених додатків імідофеніл(мет)акрилатів на деструкцію ПС в інертній атмосфері.

*Об'єкт дослідження* – вплив додатків імідофеніл(мет)акрилатів на термостабільність ПС.

*Предмет дослідження* – ПС, промислові зразки ПС марки STYRON (Швейцарія) та KRASTEN (Польща), ПС модифікований додатками імідофеніл(мет)акрилатів різної хімічної будови під час його полімеризації та механічні суміші ПС з імідофенілпохідними та антраценом.

*Методи дослідження:* динамічний термогравіметричний аналіз (ДТГА), диференційна скануюча калориметрія (ДСК), ЯМР- та ІЧ-спектроскопія, метод термопрограмованої десорбції з мас-спектрометричною реєстрацією десорбованих частинок (ТПД - МС), ексклюзійна хроматографія.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Вперше детально досліджено стабілізуючу дію розробленого на кафедрі хімії ВМС нового класу легуючих мономерів – імідофеніл(мет)акрилатів при їх ковалентному введенні в макромолекули полістиролу. З'ясовано можливий механізм цієї дії в інертній атмосфері.

Показано, що на термостабільність модифікованого ПС практично не впливає ізомерія мономеру (мета- або пара-похідна) та наявність акрилату або метакрилату.

Виявлено, що оптимальною концентрацією введення імідофеніл(мет)-акрилатів, що стабілізують ПС при його термодеструкції на повітрі є близько 5 % моль, а в інертній атмосфері – близько 1 % моль.

Доведено, що процес деструкції ПС в інертній атмосфері інгібують або уповільнюють продукти розпаду імідного фрагменту додатку.

**Практичне значення одержаних результатів.** Показано, що ковалентно введені (3 % моль) в ПС додатки імідофеніл(мет)акрилатів, одержані на основі

конденсації багатотонажних промислових ангідридів, і які зміщують температуру 10 % втрати маси ПС в високотемпературну область більш як на 20° на повітрі, та більш як на 10° в інертній атмосфері можуть бути використані як ефективні термостабілізатори ПС, оскільки їх введення не впливає на молекулярну масу та полідисперсність ПС, а також не потребує зміни технічного регламенту при одержанні полімеру. Також, запропоноване ковалентне введення цих додатків до полімеру дозволяє виключити такі небажані явища, як випотівання, летючість стабілізаторів та ін.

**Особистий внесок здобувача.** Автор приймав безпосередню участь в реалізації поставленої мети на всіх етапах роботи: систематизував літературні дані, синтезував об'єкти, досліджував термічні властивості та молекулярні параметри модифікованих зразків ПС, інтерпретував ТПД-МС дані продуктів деструкції ПС та його модифікованих зразків, обробляв та аналізував одержані результати, приймав участь у формулюванні основних положень та висновків дисертаційної роботи. Планування, постановка досліджень та обговорення результатів, висновків та рекомендацій проведені разом з к.х.н., ст.н.с. Демченко О.В. та науковим керівником д.х.н., проф. Колендо О.Ю.

Дослідження впливу імідофенілметакрилатів на термічні властивості ПС методом ДТГА виконано разом з д.х.н., проф. Шийчуком О.В. (Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника). ІЧ-спектроскопічне дослідження зразків здійснено разом з Костенко Л.С. (Київський національний університет імені Тараса Шевченка).

**Апробація результатів дисертації.** Загальні положення дисертаційної роботи були представлені на наступних міжнародних та всеукраїнських конференціях: VI Всеукраїнській конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Дніпропетровськ, 2006), Восьмій Всеукраїнській Конференції студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії" (Київ, 2007), IX International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials (Crasow (Poland), 2007), Одинадцятій Українській Конференції з високомолекулярних сполук (Дніпропетровськ, 2007), Дев'ятій Всеукраїнській Конференції

студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (Київ, 2008), 7-th International Conference on Electronic Processes in Organic Materials (Lviv, 2008), V Polish-Ukrainian Conference “Polymers of Special Applications” (Radom-Swieta Katarzyna (Poland), 2008), Десятій Всеукраїнській Конференції студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (Київ, 2009), 5-th Scientific International Conference in Chemistry Kiev-Toulouse (Kiev, 2009), Fourth Russian-Ukrainian-Polish Conference on Molecular Interactions (Jastarnia (Poland), 2009), 8-th International Conference on Electronic Processes in Organic Materials (“Synyogora Residence” Ivano-Frankivs’k region (Ukraine), 2010), Пятої Всеросійської Каргинської Конференції “Полимеры – 2010” (Москва, 2010), VI Polish-Ukrainian Scientific Conference “Polymers of Special Applications” (Dnipropetrovsk (Ukraine), 2010).

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 6 статей у провідних фахових наукових журналах, 13 тез доповідей на українських та міжнародних наукових конференціях та 2 патенти України на корисну модель.

## РОЗДІЛ 1

### СТАБІЛІЗАЦІЯ ПОЛІМЕРІВ: МЕХАНІЗМ ДІЇ, КЛАСИ ТА СПОСОБИ ВВЕДЕННЯ СТАБІЛІЗАТОРІВ

Деструкція полімерних матеріалів може бути значно уповільнена шляхом введення відповідних стабілізаторів. Зазвичай стабілізаторами називають органічні та неорганічні сполуки, які здатні уповільнювати процеси, що в цілому називають старінням полімерів.

Стабілізатори полімерних матеріалів повинні задовольняти ряд загальних вимог: добре диспергуватись в полімерах та, як правило, не мігрувати на їх поверхню (виключення - антиозонати), мати низьку летючість, не випаровуватись та не “випотівати” під час переробки та експлуатації полімеру, не впливати на технологічні режими синтезу полімерів та на специфічні властивості полімерних матеріалів. Вміст стабілізатора в полімері складає у більшості випадків 0,1-5%.

#### **1.1. Основні уявлення про механізм дії, структуру та ефективність стабілізаторів**

Завдання стабілізації – збереження вихідних властивостей полімерних матеріалів в процесі старіння. Можливі різні напрямки стабілізуючої дії: уповільнення реакцій деструкції та нейтралізація активних продуктів розкладу, тобто спрямований вплив на процес деструкції з метою зменшення виходу небажаних продуктів.

Найважливіший аспект дії стабілізаторів – інгібування ланцюгових реакцій розкладу полімерів шляхом дезактивації вихідних або проміжних активних центрів в елементарних реакціях процесу деструкції, наприклад, блокування

“слабких” зв’язків в макромолекулі, дезактивація вільних радикалів, руйнування гідропероксидів, що утворюються при окисненні, фільтрація фотоопромінення. В деяких випадках низькомолекулярні продукти деструкції погіршують технологічні властивості полімерів або каталізують подальше їх старіння, ряд стабілізаторів дезактивує ці продукти. Як стабілізатори, використовують також комплексоутворюючі сполуки, які нейтралізують домішки сполук металів в полімерних матеріалах.

*Механізм дії стабілізаторів.* В основі сучасних уявлень про стабілізацію полімерів та механізм дії стабілізаторів покладена теорія ланцюгових розгалужених та виродженорозгалужених реакцій М.М. Семенова [1], що знайшла подальший розвиток в роботах М.М. Емануеля [2] та Е.Т. Денісова [3, 4].

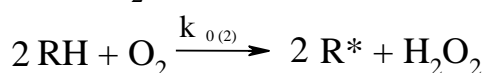
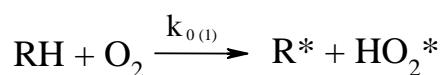
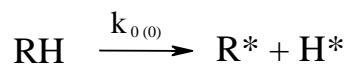
При експлуатації більшість полімерних матеріалів контактує з киснем повітря, тобто перебуває в окиснювальному середовищі. Реакції, що протікають при старінні в звичайних умовах, в основному носять характер окиснювальної деструкції і являють собою радикально-ланцюговий окиснювальний процес, який, в свою чергу, активується різними зовнішніми факторами – тепловими, хімічними, радіаційними, біологічними, механічними.

Характерною особливістю радикально-ланцюгових окиснювальних процесів – є можливість їх різкого уповільнення шляхом введення невеликих кількостей інгібіторів (стабілізаторів). Стабілізатори з високою швидкістю реагують з пероксидними радикалами, обриваючи ланцюговий процес окиснення. Часто автори користуються класифікацією сполук, що використовуються [5]: інгібітори – впливають на ініціювання та вироджене розгалуження, стабілізатори – приймають участь в обриві ланцюгів, проте така класифікація умовна, тому як чіткий розподіл функцій інгібіторів та стабілізаторів, як правило, відсутній.

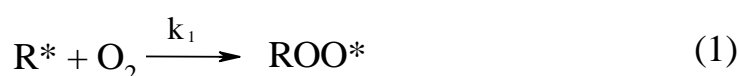
Механізм окиснення полімерів схожий з окисненням вуглеводнів в рідкій фазі, цей процес описується в ряді робіт [2, 4, 6-11] . Окиснення вуглеводню RH

являє собою складну радикально-ланцюгову реакцію з виродженим розгалуженням ланцюга (вторинне зародження ланцюгів в результаті хімічних перетворень продуктів реакцій), що включає наступні основні стадії:

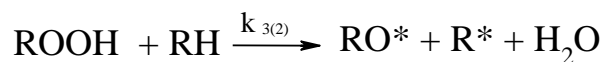
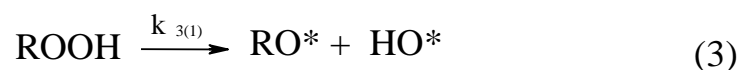
- зародження ланцюгів:



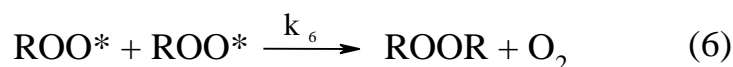
- реакції росту ланцюгів:



- розгалуження ланцюгів:



- обрив ланцюга:



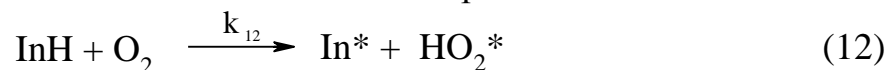
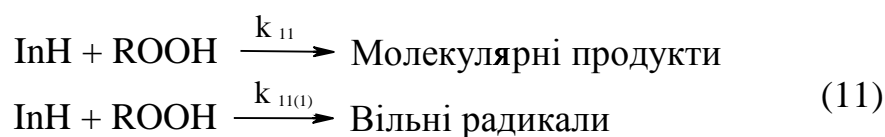
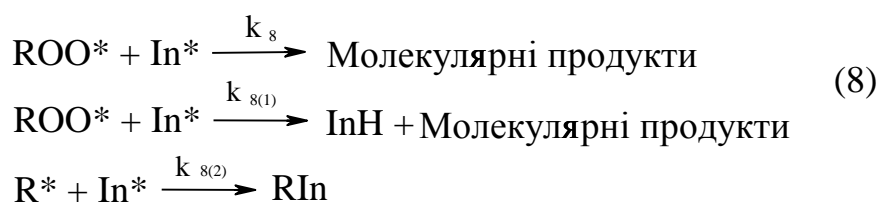
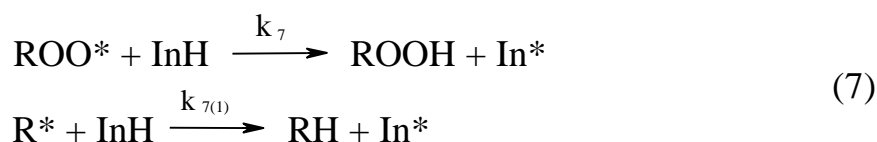
Окиснення полімеру описується естафетною моделлю ланцюгового окиснення (всі процеси протікають за єдиним механізмом ланцюгової автоініційованої реакції за участю алкільних та пероксидних радикалів).

В результаті дії кисню на полімер утворюються активні пероксидні радикали  $\text{ROO}\cdot$ , які атакують полімерний ланцюг (2), і від концентрації яких залежить процес окиснення в цілому. По мірі накопичення гідрпероксидів  $\text{ROOH}$  відбувається їх розпад з утворенням вільних радикалів, які здатні регенерувати нові ланцюги окиснення (3).

Важливими аспектами дії стабілізаторів є інгібування ланцюгових реакцій розкладу полімерів шляхом дезактивації активних центрів в елементарних реакціях процесу деструкції – вільних радикалів, руйнування гідропероксидів, що утворюються при окисненні, зв'язування домішок у стабільні комплекси.

Найбільш ефективні інгібітори, наприклад: похідні амінів та фенолів, з високою швидкістю реагують з пероксидними радикалами, що зумовлює обрив ланцюгового процесу окиснення. Інші сполуки, такі як тіо(ди)алкілпропіонати) взаємодіють з гідропероксидами, руйнуючи їх без утворення вільних радикалів.

Реакції, що протікають у присутності інгібітора InH (інгібоване окиснення) можна зобразити загальною схемою [3, 12-15]:



Взаємодіючи з  $\text{ROO}\cdot$  (7) стабілізатор зменшує концентрацію пероксидних радикалів та уповільнює окиснення, радикал  $\text{In}\cdot$ , що з'являється при цьому, може вступати в реакцію з іншими вільними радикалами, в результаті чого утворюються молекулярні продукти. Але разом з цим радикал  $\text{In}\cdot$  має бути мало активним і не повинен вступати в реакцію з неокисненими молекулами (10), щоб уникнути появи нових макрорадикалів. Для ефективного стабілізатору відношення констант швидкостей  $k_{10}/k_2$  (10 і 2) повинно бути дуже малим, а

відношення  $k_7/k_2$  великим. Реакції руйнування гідропероксидів (11) [16-17] зменшують швидкість виродженого розгалуження ланцюгів окиснення, чим уповільнюють процес.

Для гальмування процесів деструкції полімерів використовують інгібітори (стабілізатори), які за механізмом дії можна поділити на наступні класи [18]:

1) інгібітори, що обривають ланцюг за реакцією з пероксидними радикалами (феноли, нафтоли, ароматичні аміни, амінофеноли, діаміни, гідроксиламіни);

2) інгібітори, що обривають ланцюг за реакцією з вуглеводневими радикалами (хінони, імінохінони, метиленхінони, стабільні нітрокисильні радикали, молекулярний йод, нітрокисильні радикали);

3) інгібітори, що руйнують гідропероксиди (сульфіди, дисульфіди, естери фосфорної кислоти, тіофосфати, арсеніти, карбамати та різні комплекси металів);

4) інгібітори – дезактиватори іонів металів (діаміни, гідроксикислоти та інші біфункціональні сполуки, які здатні утворювати стійкі хелатні комплекси);

5) інгібітори багатократної дії, тобто інгібітори які здатні регенеруватися в процесі обриву ланцюгів (ароматичні аміни, нітрокисильні радикали, сполуки металів змінної валентності);

6) інгібітори комбінованої дії (антрацен – реагує з пероксидними та вуглеводневими радикалами, карбамати та тіофосфати металів – реагують з пероксидними радикалами та руйнують гідропероксиди);

7) синергічні суміші інгібіторів (описані в розділі 1.2.1.9.).

Практичне значення для захисту від окиснення мають інгібітори, які здатні обривати ланцюги при реакції з пероксидними радикалами (ароматичні аміни та феноли), та інгібітори, які здатні руйнувати гідропероксиди (нітрогено-, сульфуро- та фосфоровмісні органічні сполуки).

*Структура та ефективність стабілізаторів.* Багато робіт присвячено пошуку кореляцій між хімічною структурою стабілізатора та ефективністю інгібування [19-25]. Доведено, що структура молекули антиоксиданту повинна

перш за все забезпечити його високу реакційну здатність при взаємодії з пероксирадикалами  $\text{ROO}\cdot$  та високу стабільність утворених радикалів  $\text{In}\cdot$  ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}\cdot$  у випадку фенолів та  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot$  - для амінів). З огляду великої кількості робіт, присвячених даній темі, можна зробити висновки, що ефективність фенольних антиоксидантів підвищується при введенні в молекулу фенолу таких замісників, які зменшують полярність ОН-зв'язку, знижують здатність до утворення водневих зв'язків або підвищують стабільність феноксильного радикалу; як і для ряду фенолів, на інгібуючу активність амінів впливають замісники в пара-положенні, проте інгібуюча активність ще залежить від ефекту  $\sigma$ - $\pi$ -супряження в молекулі, а саме: при його зростанні – збільшується рухливість атомів водню, а значить ефективність стабілізаційної дії амінів підвищується [26].

Для стабілізаторів найбільше значення мають дві характеристики – їх ефективність та сила [5]. Ефективність визначається хімічною активністю молекули стабілізатора та її здатністю зв'язувати радикали, і залежить від багатьох факторів: летючості стабілізатора, сумісності його з полімером, способу введення, стабільності самого інгібітора (а саме його радикалів) і, звичайно, від властивостей полімеру та компонентів полімерної системи. Сила стабілізатору визначається хімічною активністю радикала інгібітора та характеризує здатність стабілізатора до передачі ланцюга [27] (сильні інгібітори не приймають участь в реакціях передачі ланцюга). Описано, що ефективність дії антиоксидантів в полімері визначається трьома параметрами: хімічною активністю (взаємодія з радикалами макромолекул), фізичними втратами (втрати, що є результатом протікання фізичних процесів – випаровування, розчинність та мобільність) та мінімальною ефективною концентрацією (мінімальна концентрація, при якій стабілізатор ще активний) [24, 25]. Поки що не існує точних експериментальних даних про залежність ефективності та сили стабілізатора від комплексу наведених вище показників для кожного реального випадку або загальних закономірностей в цілому. Тому емпіричний підбір стабілізаторів і до сьогодні відіграє вирішальну роль.

## 1.2. Основні класи стабілізаторів

Відомий на сьогоднішній день асортимент стабілізаторів зручно класифікувати за хімічними ознаками (хімічна класифікація) і за технічними властивостями та областями застосування (технічна класифікація).

### 1.2.1. Технічна класифікація

В залежності від цільового призначення, стабілізатори прийнято ділити на 6 груп. Однак такий поділ є досить умовним, так як багато з них можуть одночасно виконувати різні функції, тобто захищати полімер від багатьох видів старіння, в залежності від виду стабілізуючого матеріалу, умов його переробки, експлуатації і т.д. Наприклад, і антиоксиданти і термостабілізатори призначені для інгібування окиснювальних процесів і відрізняються лише тим, що працюють за різних умов.

*Термостабілізатори та антиоксиданти* захищають полімери від термічної та термоокиснювальної деструкції. До цього класу належать похідні нафтиламіну, дифеніламіну, диарил- та алкіларил-п-дифеніламіну, дигідрохіноліну; бензімідазол, дифенілтіокарбамід, дитіокарбамати, тіо(диалкілпропіонати), похідні фенолів, фосфіти, оловоорганічні сполуки.

*Антиозонати* захищають гуми від озонowego та фотоозонowego старіння. До цього типу стабілізаторів відносяться диалкіл- та алкіларил-п-дифеніламіни, б-алкоксизаміщені дигідрохіноліни, трибутилтіокарбамід, диалкілдитіокарбамати нікеля та деякі похідні фенолів.

*Фотостабілізатори* захищають полімери від дії УФ-променів і, в цілому, від впливу звичайних погодних умов. До цієї групи відносяться похідні гідроксибензофенону, гідроксибензотріазолу, сульфуровмісні оловоорганічні сполуки, сполуки нікеля, похідні триацетонаміну.

*Протистомлювачі* захищають полімерні матеріали (в основному гуми) від розтріскування при дії механічних навантажень. До таких стабілізаторів відносять похідні дифеніламіну, дигідрохіноліну та п-фенілендіаміну.

*Пасиватори* полівалентних металів захищають полімери від руйнівної дії металічних “отрут”, головним чином від домішок продуктів розкладу каталізаторів, що використовуються при полімеризації. Дезактивувати дію металів змінної валентності можуть практично всі похідні ароматичних амінів; особливо ефективні в цьому відношенні ароматичні діаміни з розвиненою системою кон'югованих подвійних зв'язків, наприклад дифеніл- та динафтил-п-фенілендіамін.

*Антиради* захищають полімери від руйнівної дії  $\gamma$ -випромінювання. Такими властивостями в більшій мірі володіють ароматичні вуглеводні з конденсованими ядрами, а в меншій – феноли та ароматичні аміни.

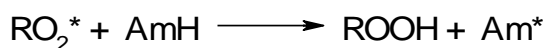
## **1.2.2. Хімічна класифікація**

Серед стабілізаторів полімерів виділяють сполуки неорганічної та органічної природи. З неорганічних сполук як стабілізатори використовуються метали, їх оксиди та солі; кремнеземи; глини; скло; силікати; сажа [28] та інші [29]. В основу хімічної класифікації органічних сполук покладено типи функціональних груп, які відіграють головну роль в інгібуванні процесів деструкції полімерів. За хімічною будовою стабілізатори органічної природи можна поділити на багато класів. Синтези та промислові методи отримання неведених нижче сполук описано в монографіях Неймана М.Б. [30], Фойгта І. [31], Горбунова Б.Н. [32].

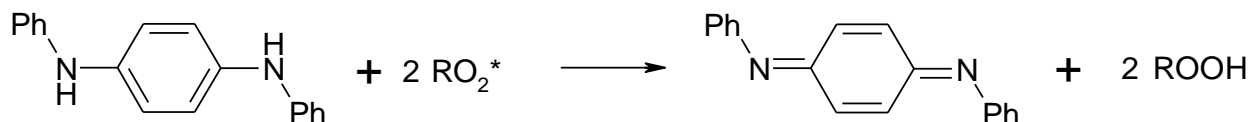
### **1.2.2.1. Нітрогеновмісні сполуки**

**Похідні амінів.** Інгібування амінами [23, 24, 33-37], що мають рухливий атом гідрогену в аміно-групі, проходить через стадію його відриву

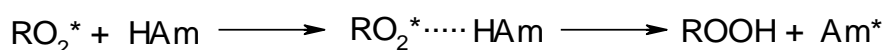
гідропероксидним радикалом з утворенням радикалу з молекули інгібітору та гідропероксиду [14, 38-40]:



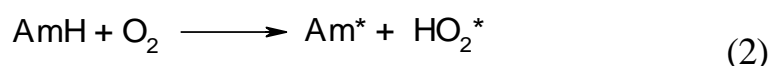
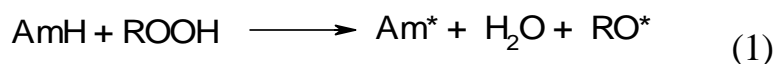
Розглянемо на прикладі N,N'-дифеніл-п-фенілендіаміну:



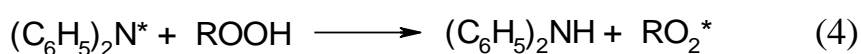
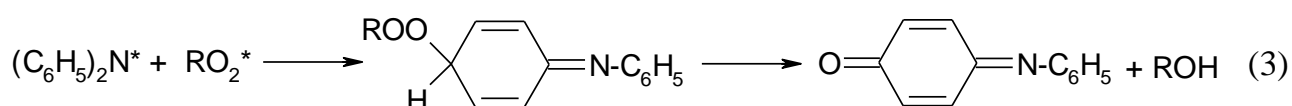
Реакція пероксидного радикалу з N-H зв'язком проходить через стадію утворення водневого зв'язку [41]:



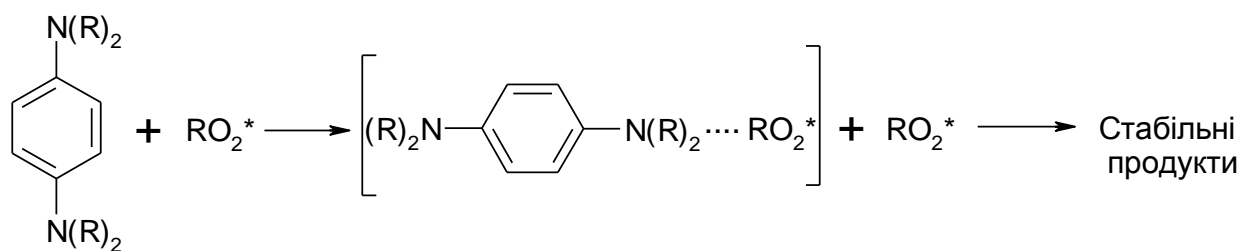
Ароматичні аміни також окиснюються гідропероксидами (1) та киснем (2):



Амінільні радикали відносно активні та вступають в різні реакції: реакції рекомбінації з утворенням N-N зв'язку; перетворюються в сполуки хіноніміної будови [42]; реагують з пероксильними радикалами (3) та з гідропероксидами (4):

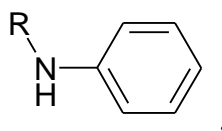


Між тим аміни, в яких рухливий атом гідрогену відсутній, тобто заміщений алкільним або арильним радикалами, також володіють інгібуючими властивостями, наприклад, N,N,N',N'-тетраметил-п-фенілендіамін – сильний інгібітор. Припускається, що механізм дії таких сполук зводиться до утворення комплексу між молекулою аміну та радикалом RO<sub>2</sub><sup>\*</sup>, при взаємодії якого з іншим радикалом RO<sub>2</sub><sup>\*</sup> утворюються стабільні продукти:



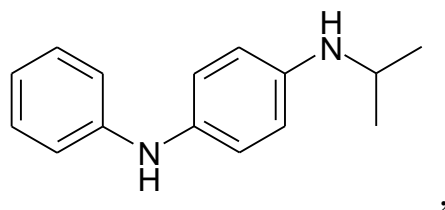
За аналогічним механізмом інгібують і арилгідазини без рухливих атомів гідрогену. Проте сполуки, що стабілізують за таким механізмом, менш ефективні при високих температурах, внаслідок малої стійкості комплексів.

Для стабілізації полімерів переважно використовуються похідні анілінів:



де R - алкіли ( $C_3 - C_{10}$ ), циклоалкіли, арили, арилалкіли, серед яких виділяють дві основні групи: похідні пара-фенілендіаміну та похідні дифеніламіну.

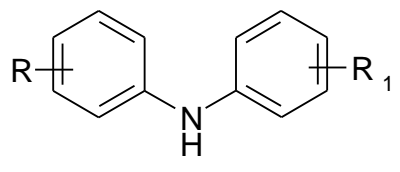
*Похідні пара-фенілендіаміну.* Із похідних п-фенілендіаміну [30] найбільш ефективними вважаються N,N'-диалкілпохідні, в яких алкіл- має розгалужену будову [43], наприклад:



де N-ізопропіл-N'-феніл-п-фенілендіамін (відомий як "антиоксидант 4010NA").

Відомими є також N-циклогексил-N'-феніл-п-фенілендіамін; N,N'-дифеніл-п-фенілендіамін; N,N'-ди-β-нафтіл-п-фенілендіамін та N,N'-диалкіл-п-фенілендіаміни, які використовуються як стабілізатори синтетичних каучуків [44], ПЕ та поліамідів; як фотостабілізатори ПП, поліоксипропілену, поліацетальдегіду, епоксидних смол; захищають гуми від термоокиснювальної деструкції та від руйнування при великих кількостях деформацій; пасивують дію металів змінної валентності.

Похідні дифеніламіну:

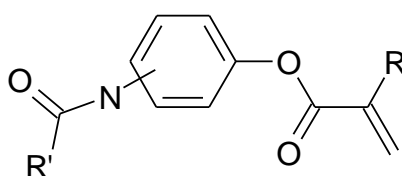


де R – алкіл-, арилалкіл-, арил-; R<sub>1</sub> = H або R.

Наприклад: N-феніл-β-нафтіламін, N-феніл-α-нафтіламін та 4-гідроксифеніл-β-нафтіламін використовують як стабілізатори синтетичних каучуків – бутадієнових, бутадієн-стирольних, бутадієн-нітрільних, хлоропренових, ізопренових; як термостабілізатори ПЕ, ПП та поліформальдегіду; як стабілізатори змащувачів та антикорозійних рідин для двигунів внутрішнього згорання; захищають гуми від озонowego старіння та від руйнування при великих кількостях деформацій.

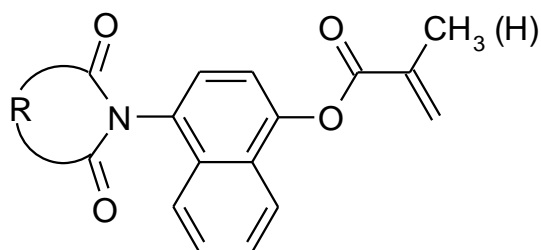
Особливе місце займають нітрозопохідні анілінів – нітрузоалкілфенілендіаміни [45, 46], та нітрузодифеніламіни [32, 47], наприклад: N-нітрузодифеніламін та п-нітрузодифеніламін, які використовуються як уповільнювачі вулканізації та структурування гумових сумішей на основі каучуків загального призначення та покращують їх технологію переробки (в присутності сульфенамідних каталізаторів), а також виступають інгібіторами радикальної полімеризації латексів і стабілізаторами дієнових кополімерів.

На кафедрі хімії високомолекулярних сполук було досліджено стабілізуючий вплив деяких додатків на основі амінопохідних, при їх ковалентному введенні, на деструкцію вінілових полімерів та їх кополімерів. Термостабілізуючу дію щодо вище вказаних полімерів було досліджено для амінофенілпохідних, моноацильованих амінофенілпохідних, які можна представити загальною формулою:

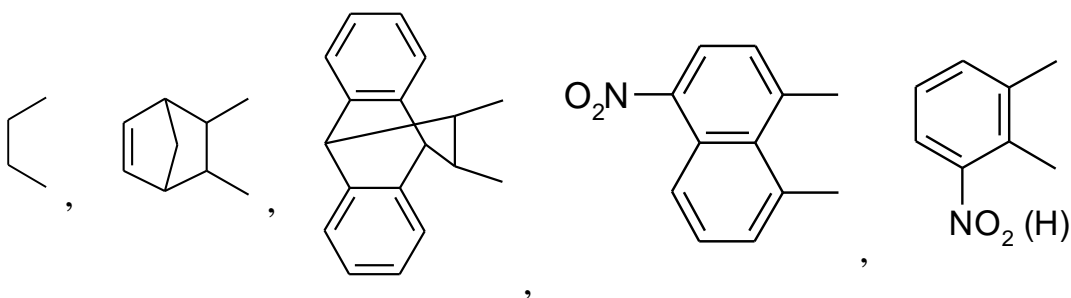


де R = H, CH<sub>3</sub>; R' = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> або арил- [48, 49];

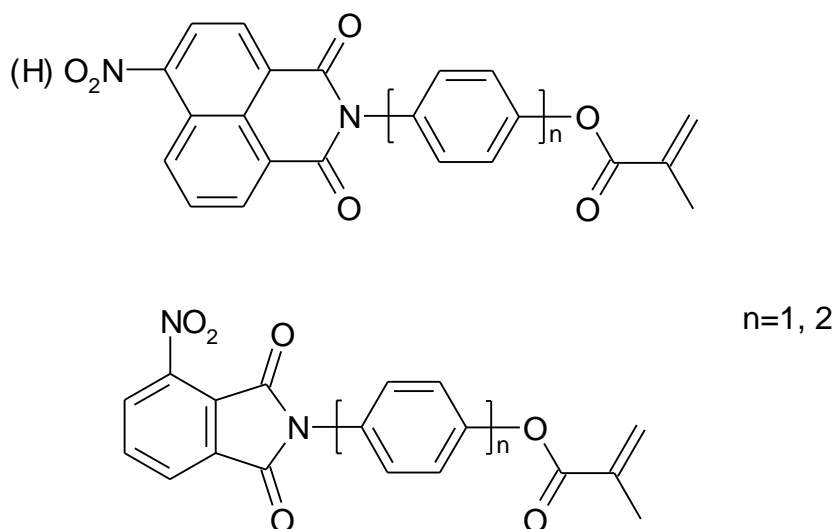
деяких диацильованих аміноарилпохідних [50-59], серед них: імідонафтил(мет)акрилати:



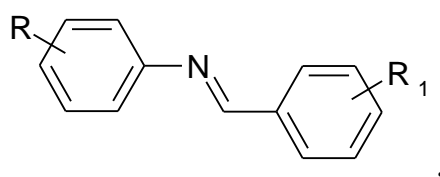
де R:



імідо(ди)фенілметакрилати:



**Інші ациклічні нітрогеновмісні сполуки.** З інших нітрогеновмісних стабілізаторів для поліолефінів та полівінілацеталей відомі похідні азометинів [31]:



де R – OH, NH<sub>2</sub>; R<sub>1</sub> – OH, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

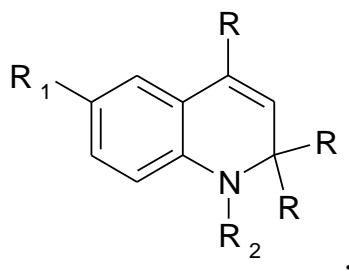
Шифові основи, іноді в комбінації з іншими стабілізаторами [31], рекомендуються для ряду інших полімерів: пластифікованого ПВХ, поліамідів та полісилоксанів [60].

Наряду з приведеними вище сполуками, для стабілізації ПЕ, ПП, ПС та ПВХ використовують аміді різних карбонових кислот [61-64], проте деякі аміді застосовуються для стабілізації інших полімерів, так амід адипінової кислоти є стабілізатором силіконових каучуків [65]; аміді алкілгліколевих кислот виступають фото- та термостабілізаторами акрилонітрилу [66]; для стабілізації поліацеталей методом блокування кінцевих груп використовують сукцинімід [67] та ін. аміді; високомолекулярні аміді кислот використовують для термостабілізації поліацеталей, поліоксиметиленів та кополімерів формальдегіду [68], кополімерів триоксану [69]. Для стабілізації ПВХ використовують також N-арилфталіміді [70] та N-арилмалеіміді [71].

Для стабілізації полімерів рекомендують використання гідразинів і його продуктів заміщення (солей гідразину, гідразидів кислот, гідразонів), азинів, оксосполук та оксидів [31]. Дані сполуки використовуються переважно для стабілізації поліформальдегіду [72], каучуків та для дезактивації залишків активних метиленових груп в поліолефінах.

**Гетероциклічні нітрогеновмісні сполуки.** До них відносять похідні дигідрохіноліну, бензотріазолу та бензімідазолу. Також в літературі описані ще і похідні індолів, які використовують як антиоксиданти [73].

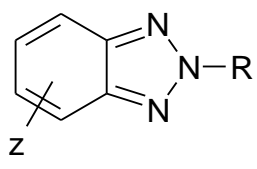
*Похідні дигідрохіноліну:*



де R – алкіл-; R<sub>1</sub> – H, алкіл-, алкокси-, диалкіламін; R<sub>2</sub> – H-, арил-, алкіл-.

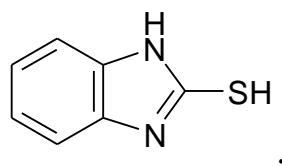
Алкілпохідні дигідрохіноліну одні з перших відомих [30] стабілізаторів полімерів. Наприклад: 2,2,4-триметил-1,2-дигідрохінолін, 2,2,4-триметил-6-етокси-1,2-дигідрохінолін, які є ефективними стабілізаторами різних синтетичних каучуків і широко застосовуються для захисту гум на основі натурального та синтетичних каучуків від озонowego старіння та розтріскування при багатократних деформаціях. Очищений 2,2,4-триметил-1,2-дигідрохінолін є гарним антиоксидантом та використовується для консервації кормів, як стабілізатор овочей, жирів, молока, риби та ін. харчових продуктів; може бути використаний як гербіцид для захисту шкірки яблук.

*Похідні бензотріазолу:*



де R = -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Y, -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>XY, -C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> і т.д.; X = -H, -OH, -OCH<sub>3</sub>, -NH<sub>2</sub>, -Hal, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> і т.д.; Y = -H, -Alk, -Hal, -OH, -COOH та ін.; z = -H, -CH<sub>3</sub>, -NH<sub>2</sub>, -Hal. Наприклад: 2-(2'-гідрокси-5'-метилфеніл)бензотріазол [74] – є ефективним фотостабілізатором ПС, ПВХ, ПП, ацетату целюлози, полівінілбутиралу, поліамідів, лакових покриттів на основі перхлорвінілових смол та поліестерів. Із заміщених бензотріазолу як термо- та фотостабілізатори в промисловості використовують різні похідні [30, 75], в яких R – феніл-, що містить в орто-положенні до нітрогену ОН-групу.

*Похідні бензімідазолу.* Наприклад, 2-меркаптобензімідазол:

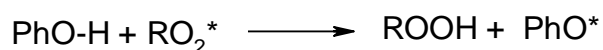


який широко застосовується як стабілізатор синтетичних каучуків – бутадієн-стирольних, бутадієн-нітрильних та поліуретанових; незабарвлюючий антиоксидант гумових сумішей; термостабілізатор ПЕ, ПП [76], поліолефінових волокон, акрилових полімерів. 2-бензімідазоліацетонітрил та його похідні запропоновані як термостабілізатори ПВХ [77].

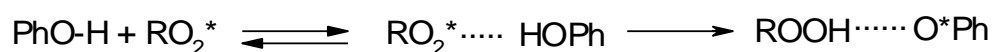
### 1.2.2.2. Оксигеновмісні сполуки

**Похідні фенолів.** Ці сполуки характеризуються наявністю в молекулі однієї або декількох просторово утруднених гідроксильних груп [20, 78, 79].

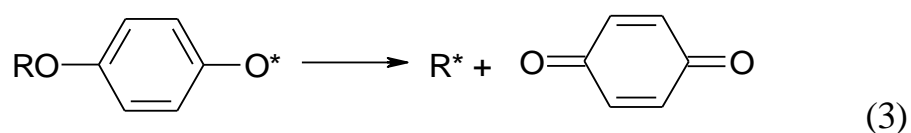
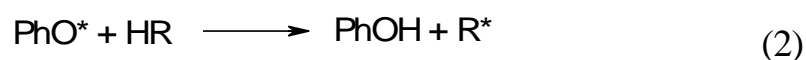
Як сказано вище, похідні фенолів реагують з гідропероксидами [14, 80, 81]. В молекулі фенолу зв'язок O-H легко атакується пероксидними радикалами (чим слабший O-H зв'язок в фенолі, тим легше він реагує з пероксидним радикалом) [82]:



Скоріш за все реакція  $\text{RO}_2^*$  з фенолом протікає через попереднє утворення водневого зв'язку:



Феноксильні радикали – відносно лабільні проміжні продукти і в окиснювальних системах вступають в декілька реакцій [26]: перш за все, вони реагують з пероксидними радикалами; з гідропероксидами (1); C-H зв'язками полімеру (2); перетворюються в сполуки хіноїдної будови з утворенням досить активних радикалів  $\text{R}^*$  (3):



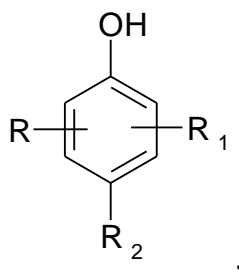
Реакції 1 - 3 зменшують ефективність стабілізатору, проте для різних похідних фенолів вони проходять з різними швидкостями, в залежності від будови замісників.

Оскільки феноли відновники, то вони реагують не тільки з пероксидними радикалами, а й з такими окисниками, як гідропероксид та кисень; з гідропероксидами фенол вступає в бімолекулярну реакцію (4) [83]:



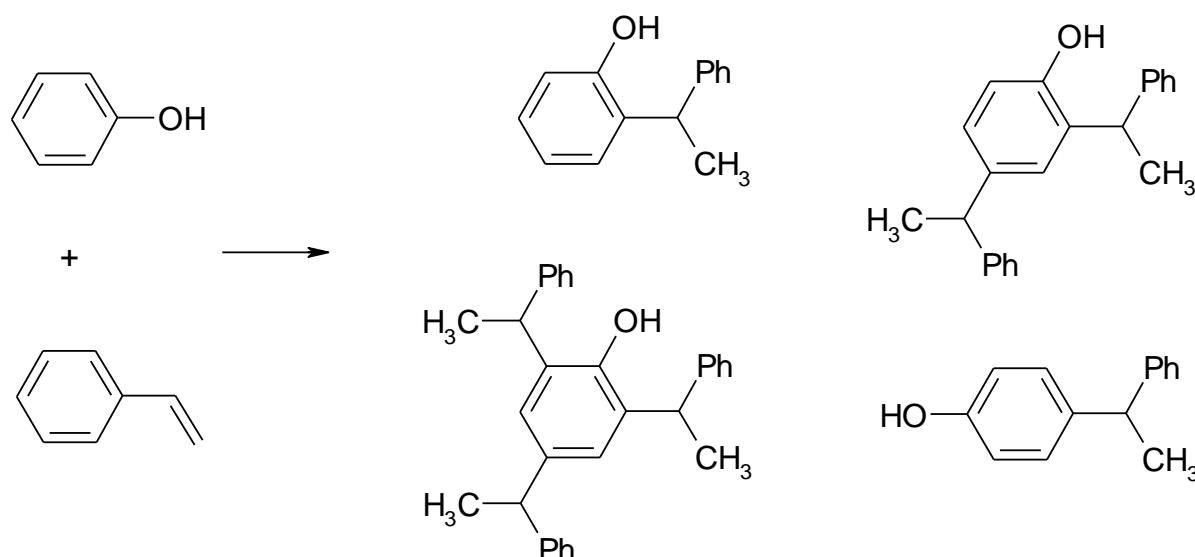
За кількістю фенольних ядер алкілфеноли можна розділити на три класи.

*Алкілфеноли.* Такі сполуки характеризуються наявністю в бензольному кільці фенолу від двох до трьох алкільних залишків, що знаходяться в різних положеннях до ОН-групи:

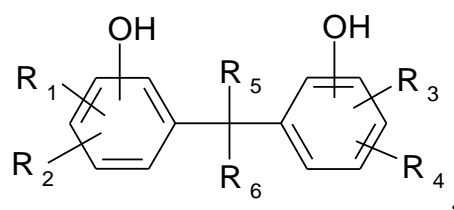


де R – алкільні залишки з нормальною або розгалуженою будовою вуглецевого ланцюга, які містять від 1 до 10 атомів карбону;  $R_1=R_2$ , арилалкіл-, циклоалкіл-;  $R_2 = -R, P, -OH, -OCH_3, -Hal$ . Встановлено, що ефективність цих сполук підвищується, коли R і  $R_1$  знаходяться в орто-положенні до ОН-групи і являються алкільними залишками з розгалуженою будовою вуглецевого ланцюга (наприклад, трет-бутил-), а  $R_2$  – нижчі алкіли нормальної будови ( $-CH_3, -C_2H_5$ ) [84]. Наприклад: 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол використовують для захисту різних синтетичних каучуків (бутадієнових, бутадієн-нітрильних, ізопренових регулярної будови, поліуретанових) від старіння; захищає від термоокиснювальної деструкції поліолефіни та гуми; ефективно захищає від окиснення моторні мастила, палива та ін. нафтопродукти.

Особливо широке застосування як антиоксиданти і термостабілізатори полімерних матеріалів мають продукти конденсації фенолу та його похідних зі стиролом або  $\alpha$ -метилстиролом (нижче наведено утворення продуктів конденсації при взаємодії фенолу зі стиролом) [85]:



*Моноалкілендіалкілфеноли.* Такі сполуки ілюструються загальною формулою:

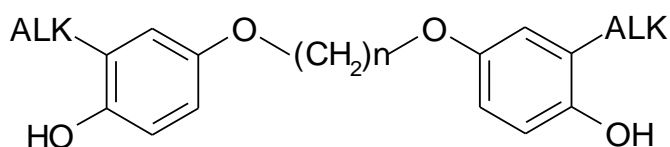


де  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  та  $R_6 = H$ , однакові або різні алкіли, арилалкіли або циклоалкіли нормальної або розгалуженої, насиченої і ненасиченої будови, ароматичні, арилаліфатичні або циклічні залишки [86]. Наприклад: 2,2'-метиленбіс(6-трет-бутил-4-метилфенол) [87] - застосовується для захисту від старіння багатьох полімерів (каучуків різної природи та гум на їх основі, ПЕ, ПП, ПВХ, поліоксиметилену, ПС, поліацеталей, поліамідів, поліуретанів, поліетилентерефталату, політетрагідрофурану, поліакрилонітрилу, епоксидних полімерів); дезактивує дію іонів купруму та інших металів змінної валентності; дозволено використовувати у виробках, які контактують з харчовими продуктами та біологічними середовищами. 2,2'-метиленбіс(4-метил-6- $\alpha$ -метилциклогексилфенол) [32] – це незабарвлюючий стабілізатор гум та латексних виробів, поліолефінів, ударостійкого ПС, поліестерів, який дозволено використовувати у виробках, які контактують з харчовими продуктами. 4,4'-бутиліденбіс(6-трет-бутил-3-метилфенол) використовується для захисту від старіння каучуків та гум на основі натурального та

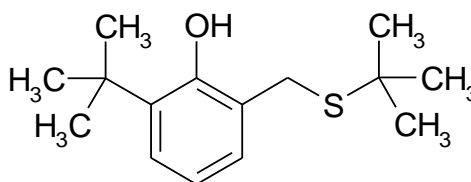
синтетичного каучуків; захищає ПЕ, ПП, ударостійкий ПС та поліацеталі від фото- та термодеструкції; стабілізатор поліамідів та поліамідних волокон.

В промисловості більш технологічними є сполуки симетричної будови.

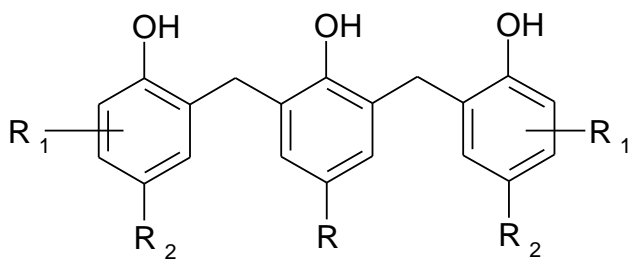
При конденсації алкілпохідних гідрохінону з дигалогеналканами утворюються сполуки, які використовуються для інгібування окиснювальних процесів в поліолефінах [88]:



До даного класу відносять також сполуки, в яких замість одного з фенольних кілець використана дещо інша інгібуюча група, наприклад, алкілтіольний замісник [89]:



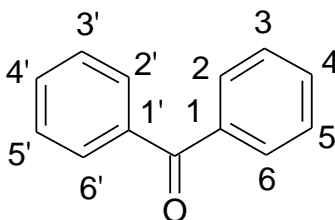
*Диалкілентриалкілфеноли.* Ця група стабілізаторів [86, 90] ілюструється загальною формулою:



де R – алкіл- з нормальною або розгалуженою будовою вуглецевого ланцюга, арил-; R<sub>1</sub> – H, алкіл-, циклоалкіл-; R<sub>2</sub> – алкіл-. Наприклад: 1,1,3-три(5'-трет-бутил-4'-гідрокси-2'-метилфеніл)бутан термостабілізує ПЕ, ПВХ, синтетичні каучуки [91]; дезактивує дію іонів купруму і може бути використаний як матеріал ізоляцій для провідників. 2,4,6-три(4-гідрокси-3,5-ди-трет-бутилбензил)-мезитилен – вискоєфективний, незабарвлюючий, нелеткий та нетоксичний стабілізатор ПЕ [92], ПП, ПП, поліформальдегіду, поліуретанів, поліацеталів та полікарбонатів; захищає від термоокиснювальної деструкції поліпропіленові, поліамідні та поліестерні волокна, гуми на основі

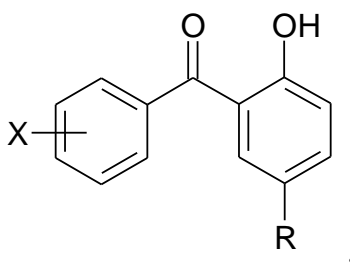
натурального каучука та латексу; запобігає окисненню косметичних та лікарських засобів.

**Похідні бензофенону.** Для цього класу стабілізаторів [30, 93] (переважно, фотостабілізаторів) характерна наявність в молекулі бензофенону:



не менше однієї оксигрупи в орто-положенні до карбонільної. В залежності від кількості ОН-груп оксипохідні бензофенону можна поділити на чотири групи.

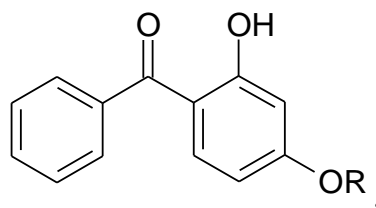
*Монооксипохідні:*



де R та X = H, Cl, Alk.

Похідні монооксибензофенону застосовуються для стабілізації вінілгалогеновмісних полімерів [94-97], ПЕ. Наприклад, 2-оксибензофенон.

*Диоксипохідні:*

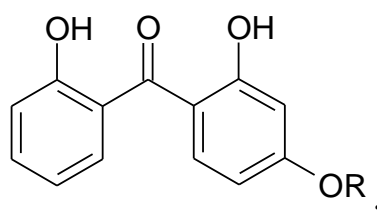


де R = H, Alk.

З відомих диоксибензофенонів можна згадати 2,4-диоксибензофенон (ефективний фотостабілізатор лакових покриттів та ацетатного волокна, слабкий стабілізатор поліолефінів та ненасичених поліестерів); 2-окси-4-метоксибензофенон (фотостабілізатор ПС, ПВХ, а також волокон на основі поліамідів та поліолефінів; стабілізатор лакових покриттів); 2-окси-4-

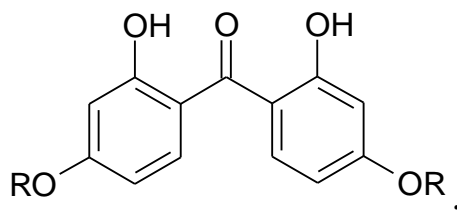
октаноксибензофенон та 4-додецилоксипохідні – використовуються для фотостабілізації поліолефінів.

*Триоксипохідні:*



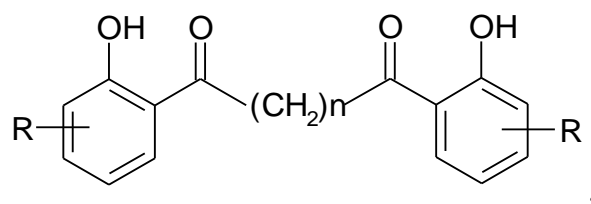
де R = H, Alk. Наприклад: 2,2',4-триоксибензофенон та 2,4,4'-триоксибензофенон. Похідні триоксибензофенону, які містять в пара-положенні алкоксигрупи з довгим алкільним ланцюгом – найбільш ефективні як стабілізатори.

*Тетраоксипохідні:*



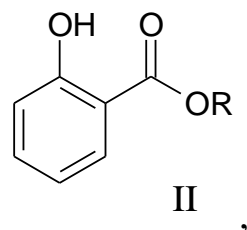
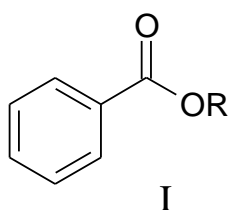
де R = H, Alk. Наприклад: 2,2',4,4'-тетраоксибензофенон.

З інших похідних ароматичних оксикетонів, що застосовуються як фотостабілізатори, можна навести сполуки наступної будови:



де R = -H, -Hal, -OH; n = 1-20.

**Естери карбонових кислот.** Естери бензойної (I) та саліцилової (II) кислот знайшли застосування [30] в області фотостабілізації поліолефінів та галогенвмісних полімерів:

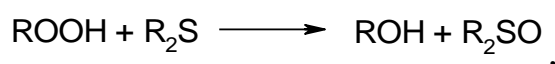


де R – нормальний або розгалужений алкільний вуглецевий ланцюг, що містить від 1 до 10 атомів карбону або арильний залишок.

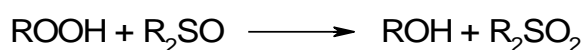
Описано використання 3-арил-бензофуран-2-онів як антиоксидантів ПП [98].

### 1.2.2.3. Сульфуровмісні сполуки

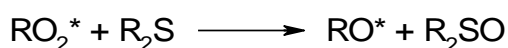
Сульфіди уповільнюють процес окиснення шляхом руйнування гідропероксидів [14, 38, 99-102] з утворенням стабільних молекул [103-108]:



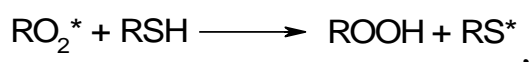
далі сульфоксиди окиснюються до сульфонів [99, 109]:



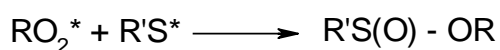
Сульфіди можуть окиснюватися пероксидними радикалами без обриву ланцюга, що знижує їх ефективність, проте ця реакція протікає досить повільно [110]:



Меркаптани гальмують процес окиснення шляхом взаємодії з радикалами:

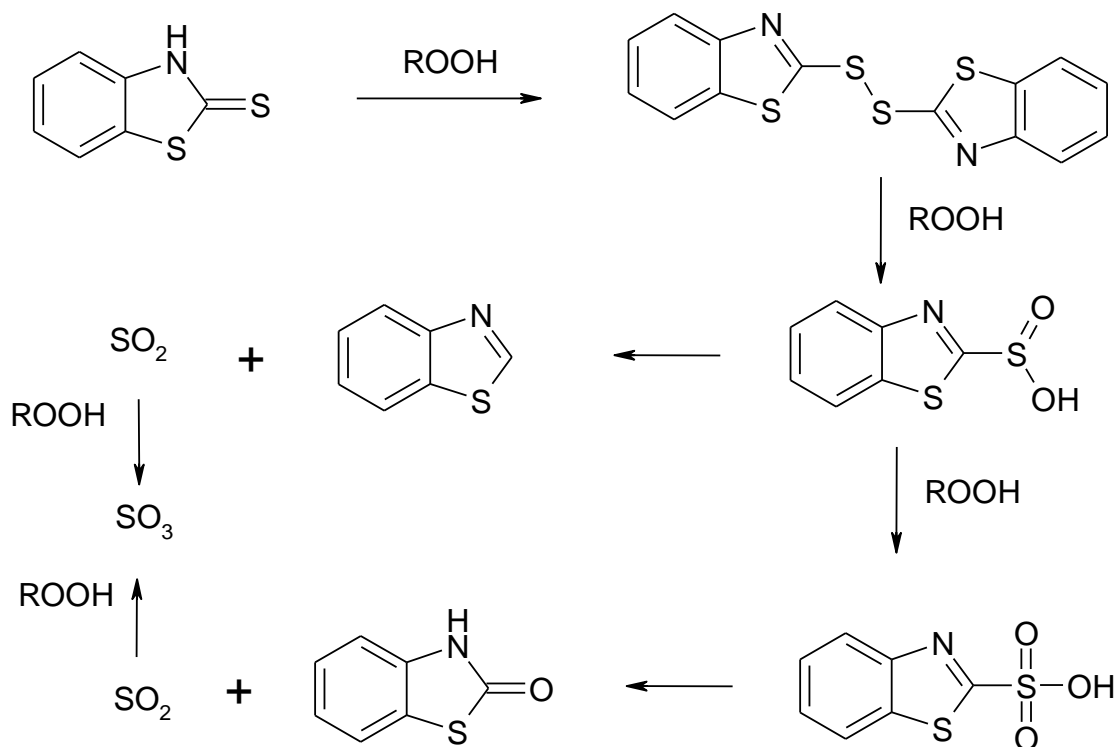


тіюльні радикали, що утворюються, в свою чергу, також взаємодіють з радикалами  $\text{RO}_2$  [101]:



та рекомбінують з утворенням дисульфідів. Арилдисульфіди, як правило, більш ефективні, ніж арилмоносульфіди.

Одним з відомих сульфуровмісних стабілізаторів є меркаптобензотіазол, стабілізуючий ефект якого пояснюється взаємодією з гідропероксидами [26]:

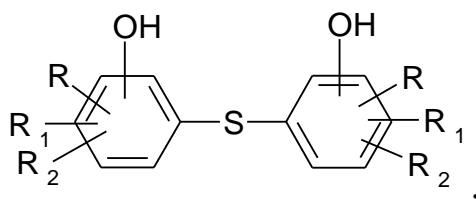


Сульфуровмісні кислоти, що утворюються при окисненні, руйнують гідропероксиди каталітично. Продукти окиснення комплексів утворюють з вихідними сполуками синергічні суміші.

Внаслідок малої ефективності, сульфіді рідко використовуються для стабілізації полімерів, проте суміші сульфуровмісних сполук (сульфідів, меркаптанів, полісульфідів та ін.) з фенолами та амінами володіють дуже високими стабілізуючими властивостями – суміші дають ефект синергізму.

**Сульфіді фенолів.** Загальним для стабілізаторів цього класу є наявність атому сульфуру, зв'язаного з фенольним залишком. В залежності від кількості атомів сульфуру, що входять до складу молекули стабілізатору, їх можна поділити на біс-фенолмоноссульфіді та біс-фенолдисульфіді.

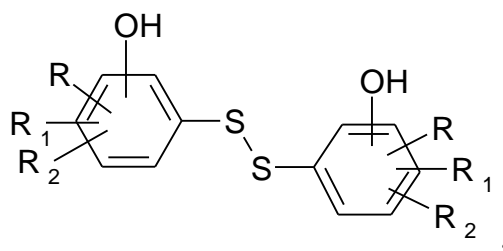
*Біс-фенолмоноссульфіді (тіобісфеноли):*



де  $R$ ,  $R_1$  та  $R_2$  – однакові або різні замісники, галоген [111-113], оксиалкіл-, алкіл- [114-118] з нормальною або розгалуженою будовою вуглецевого ланцюга, який містить від 1 до 20 атомів карбону, арилалкіл- [119].

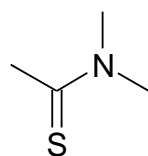
Доведено, що більш ефективними стабілізаторами для полімерів, моторних палив та масел є феноляти, які отримують обробкою сульфідфенолів гідроксидами металів [120]. Згадуються як стабілізатори ще біс-фенолмоносульфіди, в яких атом сульфуру пов'язує два фенольних ядра через метиленові містки [121]. Наприклад: 2,2'-тіобіс(6-трет-бутил-4-метилфенол) та 4,4'-тіобіс(6-трет-бутил-3-метилфенол) – це високоефективні незабарвлюючі антиоксиданти білих та кольорових гум; володіють властивостями слабких антиозонатів та протистомлювачів; захищають поліолефіни від фото- та термоокиснювальної деструкції.

*Біс-фенолдисульфід:*



де  $R$ ,  $R_1$  та  $R_2$  – відповідають тим же замісникам, що і для біс-фенолмоносульфідів. Стабілізатори даної будови використовують для захисту від термоокиснювальної деструкції поліолефінів [122-126], ПВХ та його кополімерів [127] та для палив і масел.

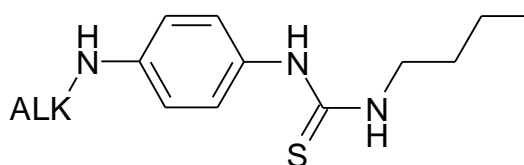
**Похідні тіокарбаміду та дитіокарбамінової кислоти.** Такі сполуки харак-



теризуються наявністю групи  $\text{C}=\text{S}$ . Це – дифенілтіокарбамід (стабілізатор ПВХ), 1,3,3-три-*n*-бутилтіокарбамід (незабарвлюючий антиозонант та стабілізатор світлих та кольорових гум на основі натурального, ізопренового, хлоропренового та бутадієн-стирольного каучуків; інгібітор

корозії) та дибутилдитіокарбамат цинку (ефективний стабілізатор уретанових, хлоропренових та ін. каучуків; може бути використаний для кабельної ізоляції, самовулканізуючих клеїв, для виготовлення виробів, що використовуються в медицині та харчовій промисловості; забезпечує високотемпературну стабілізацію реактивних палив та змащувачів; використовується як додаток, що знижує руйнування металічних поверхонь при терті) [32]. До цієї групи також відносять дибутилдитіокарбамат нікеля (ефективний стабілізатор синтетичних каучуків та гум на їх основі; підвищує фото- та озоностійкість; пасивує дію металів змінної валентності; підвищує стабільність поліізоціанатів до дії тепла, кисню та світла; підвищує теплостійкість сульфохлорованого ПЕ, фотохімічну стабільність ПП, атмосферо- та термостійкість поліуретанових композиційних матеріалів, що використовуються для виробництва пінопластів та клеїв, а також покриттів, еластичних ниток та ін. виробів; забезпечує високотемпературну стабілізацію реактивних палив; захищає гуми та пластичні маси (ПС) від дії  $\gamma$ -випромінювання) та диметилдитіокарбамат бісмуту (стабілізатор галогеновмісних каучукоподібних кополімерів; захищає гуми від термоокиснювальної деструкції; прискорює вулканізацію гумових сумішей на основі натурального та синтетичних каучуків) [31].

Відомі ще продукти взаємодії N-моноалкілзаміщених п-фенілендіамінів з алкілізотіоціанатами, які використовуються в якості ефективних антиозонатів гуми:



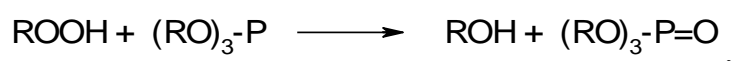
**Тіо(диалкілпропіонати).** Ці сполуки характеризуються наявністю атому сульфуру, що зв'язаний з групою  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOR}$ . Наприклад: тіо(дилаурилпропіонат), тіо(дистеарилпропіонат) та тіо(диміристілпропіонат) – це антиоксиданти з пластифікуючими властивостями [26]; стабілізатори синтетичних каучуків, жирів та масел; широко застосовуються як синергісти з

різними термо- та фотостабілізаторами для поліолефінових волокон; підвищують термостійкість лаків на основі інден-кумаронових смол та стійкість кольорів термореактивних полімерів; можуть виступати як стверджувачі епоксидних полімерів; майже нетоксичні, тому дозволені для контакту з харчовими продуктами.

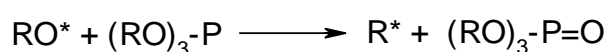
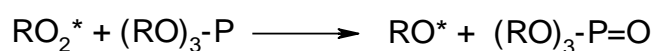
**Тіазолідони.** Ці сполуки використовуються як ефективні стабілізатори [128-131] різних вінілових полімерів, поліамідів, поліуретанів, синтетичних каучуків та гум на їх основі.

#### 1.2.2.4. Фосфоровмісні сполуки

Механізм стабілізуючої дії фосфоровмісних сполук детально розглянутий в роботах [12, 14, 38, 101, 132]. Похідні фосфористої кислоти використовуються для стабілізації як окремо, так і в суміші з іншими сполуками [133]. Відомо, що фосфіти руйнують гідропероксида без утворення вільних радикалів [102, 134, 135], тобто уповільнюють процес окиснення за рахунок пригнічення розгалуження ланцюгів:

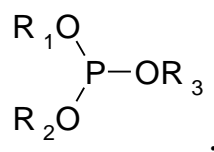


окрім того, фосфіти можуть окиснюватися пероксидними та оксидними радикалами [136]:



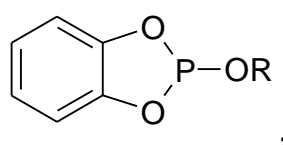
Як антиоксиданти, для стабілізації багатьох полімерів (особливо при високих температурах) використовують фосфорорганічні сполуки [137-139], з яких найбільше розповсюдження мають естери фосфористої кислоти [140]. Описується, що вони можуть застосовуватись для захисту натурального та синтетичного каучуків [141-143], полівінілових смол [144, 145], ацетилцелюлози [146], феноформальдегідних смол [147], поліорганосилоксанових полімерів [148], поліолефінів [149], поліетилентерефталату,

поліуретанів [150], поліамідів [151] та ін. Використовують також повні естери фосфористої кислоти:



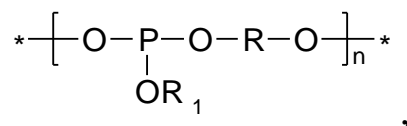
де  $R_1$ ,  $R_2$  та  $R_3$  - однакові або різні аліфатичні, ароматичні, арилаліфатичні або циклічні радикали. Наприклад: трифенілфосфіт (широко застосовується для стабілізації синтетичних каучуків; пасивує дію металів змінної валентності; вторинний термостабілізатор поліолефінів, поліорганосилоксанів, епоксидних полімерів та поліетилентерефталату; термо- та фотостабілізатор целюлози; проявляє синергічну дію з фенолятами, бензоатами та іншими солями органічних кислот); три-*n*-октилфосфіт (використовується в основному як компонент сумісних стабілізаторів ПВХ та кополімерів вінілхлориду; захищає поліуретани, синтетичні каучуки та гуми від старіння і фотодеструкції; підвищує термостійкість поліетилентерефталату та акрилонітрил-бутадієн-стирольних кополімерів; знижує окиснення кам'яно-вугільних масел); три(*p*-нонілфеніл)фосфіт (широко застосовується для стабілізації синтетичних каучуків; перешкоджає гелеутворенню; підвищує фотостійкість поліхлоропрену та стійкість до термоокиснювальної деструкції полікарбонату; є ефективним термостабілізатором ударостійкого ПС, поліуретанів, ПВХ, акрилонітрил-бутадієн-стирольних кополімерів).

Встановлено [152], що алкіларилфосфіти для багатьох полімерів є більш ефективними стабілізаторами та кращими інгібіторами ланцюгових радикальних процесів у порівнянні з алкілфосфітами. Особливо ефективними стабілізаторами є змішані естери пірокатехінфосфористої кислоти:



де R – алкіл- (з нормальною або розгалуженою будовою вуглецевого ланцюга, який містить від 1 до 18 атомів карбону), циклоалкіл-, феніл-, нафтил-, бензил-, дифеніл- і т.д., які містять в ядрі замісники – алкіл-, галоген, сульфур та ін.

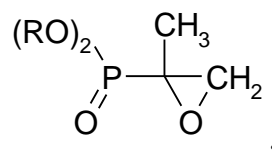
Цікавими як стабілізатори є поліфосфіти [30, 153, 154]:



де R = -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-; -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) і т.д.; R<sub>1</sub> = -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl, -C<sub>10</sub>H<sub>7</sub> і т.д.; n = 2 – 10.

Ці сполуки добре сумісні з полімерами і, завдяки великій молекулярній масі, добре зберігаються в них.

Не менш цікавими є фосфорорганічні стабілізатори (використовуються для стабілізації ПВХ), які містять в складі молекули одночасно і епоксидну групу і фосфорвуглецевий зв'язок, це, наприклад, естери 1,2-епокси-2-пропілфосфінової кислоти [30]:



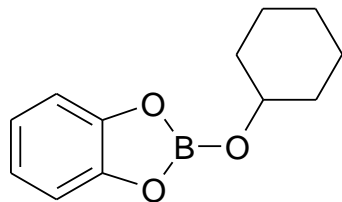
де R – алкіл-, арил- або циклоалкіл-.

### 1.2.2.5. Борвмісні сполуки

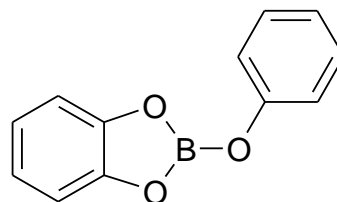
Даний клас сполук використовується, в основному, як антиоксиданти [155-157], особливо в суміші з іншими стабілізаторами полімерів [158]. Дія борних кислот та їх похідних полягає переважно в утворенні комплексів з металами, що каталізують розклад полімерів [31].

Наприклад, три(2-етилгексил)-, трифеніл- та три(2-хлорфеніл)борат зазвичай присутні разом з іншими стабілізаторами в пластизолях на основі ПВХ (знижують в'язкість та прискорюють виділення повітря; збільшують фото- та термостабільність). Також використовуються борати багатоатомних спиртів, наприклад, пентаеритриту, гліцерину, сорбіту та ін. [159], ацильовані борні кислоти [160], диалкоксивінілборати (диметоксивінілборан) [161]. Для стабілізації поліолефінів, поліакрилонітрилу [162, 163], поліуретанових пінопластів (проти деструкції та забарвлювання при переробці) пропонують

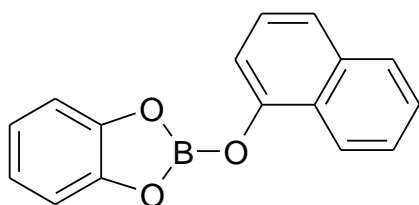
естери ортоборної, боронової та борінової кислот. Естери пірокатехінборної кислоти та циклогексанолу (I), фенолу (II),  $\alpha$ -нафтолу (III) та естер борної кислоти і бісфенолсульфіду (IV) широко використовують як антиоксиданти поліолефінів (в основному ПП) [30]:



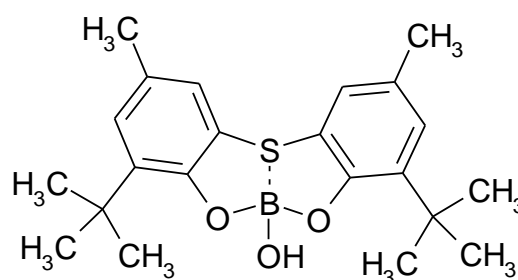
I



II



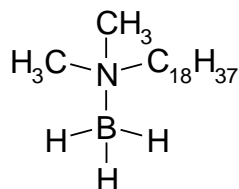
III



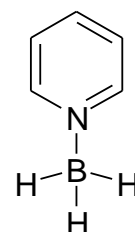
IV

Як фото- і термостабілізатори та антиоксиданти для ПЕ та ПП описані також сполуки з B-C зв'язками, а саме: похідні бороксолу (трифенілбороксол, тримезитилбороксол), триарилборани (три(1-нафтил)боран) та піридинові комплекси трифенілборану.

Комплексні сполуки борану з амінами є термо- та фотостабілізаторами для різних полімерів [164, 165], наприклад, диметилоктадециламіноборан (V) або піридинборан (VI):



V



VI

Циклоалкенілборати, наприклад, три(5-нонборнен-2-іл-метил)борат та ди(3-циклогексеніл)вінілборат, пропонують як антиоксиданти та антиозонати [166].

### 1.2.2.6. Силіційвмісні сполуки

**Низькомолекулярні силіційвмісні сполуки.** Як стабілізатори ПВХ використовують естери кремнієвої кислоти; похідні силану; продукти реакції алкілзаміщених галогенсиланів зі спиртами або епоксисполуками (3-циклогексенілтри(етокси)силан, нітрогеновмісні силани; пропілтри(2-хлоретокси)силан) [31].

Для стабілізації поліолефінів, особливо ПП, ефективні наступні сполуки: продукти взаємодії алкілгалогенсиланів з меркаптокарбонowymi або тїодіалканкарбонowymi кислотами та їх солями натрія (дибутил-Si-тїодипропіонат, дибутил-Si-меркаптопропіонат), які можуть утворювати синергічні суміші з іншими стабілізаторами.

При обробці поверхні частинок кремнієвої кислоти неповними етерами багатоатомних фенолів (пірокатехіну, пірогалолу) утворюються знебарвлені пігменти, які діють (аналогічно сажі) як антиоксиданти для ПЕ [167].

Для термостабілізації поліоксиметилєну з блокованими кінцевими групами рекомендують силани або естери кремнієвої кислоти, які заміщені третинними аміногрупами (диметилди(дибутиламіно)силан).

Як стабілізатори полімерів запропоновані також етери силанолу та органічних фосфатів [168]; як УФ-адсорбери – N-сілілфосфініміди [169].

**Високомолекулярні полісилоксани.** Високомолекулярні силани рекомендовані як антиоксиданти, термо- та фото стабілізатори [31] для кристалічних поліолефінів. Різні типи відомих силікованих смол (полїдифенїлсілоксан, поліметилгїдроксисїлоксан) можуть також виступати в ролї стабілізаторів [170].

### 1.2.2.7. Металовмісні сполуки

До цього класу стабілізаторів входять різні солі органічних та неорганічних кислот (в основному, це солі наступних металів: Ca, Ba, Cd, Zn, Pb, Sn; і наступних кислот: стеаринової, лауринової, малеїнової, фталевої, саліцилової, вугільної, сірчаної, фосфорної та кремнієвої), металорганічні сполуки, комплекси металів [32].

Механізм інгібуючої дії металовмісних сполук достатньо складний – всі ці сполуки є інгібіторами комплексної дії [26]. Вони руйнують гідропероксиди, окиснюються гідропероксидами, обривають ланцюги за реакцією з пероксидними радикалами [171]. Проміжні продукти перетворення цих інгібіторів також являються інгібіторами комплексної дії.

**Солі свинцю.** Силікат свинцю [172] –  $PbO \cdot SiO_2$  (використовують як наповнювач, що покращує термічну стабільність полівінілхлоридних композицій та їх діелектричні властивості; може бути використаний як термостабілізатор поліамідів та полікарбонатів); триосновний сульфат свинцю –  $3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$  (відносять до найбільш ефективних свинцевих термостабілізаторів; він широко застосовується при переробці ПВХ, особливо призначених для електроізоляції; забезпечує гарну термо-, фото- та водостійкість; один з найбільш оптимальних стабілізаторів для виробів, що експлуатують при низьких температурах); основний карбонат свинцю –  $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$  (використовують для пластифікованих та жорстких виробів з ПВХ; застосовується в промисловості вогнестійких композицій для кабельної ізоляції; дуже токсичний); двоосновний фосфіт свинцю –  $2PbO \cdot PbHPO_3 \cdot 0,5H_2O$  (найкращий серед інших свинцевих фотостабілізаторів; володіє антиокиснювальними властивостями); стеарат свинцю –  $(C_{17}H_{35}-COO)_2Pb$  та двоосновний стеарат свинцю –  $2PbO \cdot (C_{17}H_{35}-COO)_2Pb$  (відомі як стабілізатори та змашувачі); двоосновний фталат свинцю –  $2PbO \cdot C_6H_4-COO)_2Pb$  (використовується для стабілізації поліолефінів та полівінілацетату) [32].

**Солі металів I – III груп.** Основною функцією цих солей є зв'язування летких продуктів окиснювальної деструкції, часто токсичних; наприклад, HCN [173], що виділяється при переробці та деструкції поліуретанів, або HCl [26] з хлоровмісних полімерів. Умовно їх можна поділити на три групи:

- 1) фосфати Na та Mg;
- 2) борати Ca, Ba, Cd та Mg;
- 3) карбоксилати Ca, Ba, Sr, Cd, Zn, Na, Li, Mg та Al.

Наприклад: стеарат кальцію –  $(C_{17}H_{35}COO)_2Ca$  (один з основних стабілізаторів, що використовуються для отримання нетоксичних полімерних матеріалів (полімерні плівки для пакування харчових продуктів); змащувач для переробки пластичних мас; пластифікатор в медицині та парфюмерній промисловості); стеарат цинку –  $(C_{17}H_{35}COO)_2Zn$  (мало токсичний, стабілізатор полівінілхлоридних виробів для харчової промисловості та полівінілхлоридних труб в системах господарсько-питного водопостачання; змащувач при переробці пластичних мас; активатор вулканізації в гумовій промисловості); стеарат кадмію –  $(C_{17}H_{35}COO)_2Cd$  (стабілізатор для прозорого ПВХ) [32].

**Оловоорганічні сполуки.** Це важливі стабілізатори для прозорих ПВХ, кополімерів вінілхлориду та деяких ін. полімерів [174, 175]. Найбільше значення мають наступні сполуки:  $R_2Sn(OOCR')_2$  – диалкілдикарбоксилати олова;  $R_2Sn(SR')_2$  – диалкілдіалкілмеркаптіди олова;  $R_2Sn[-S-(CH_2)_n]COOR')_2$  – диалкіл-димеркаптоалкілкарбоксилати олова.

Відомі ще оловоорганічні стабілізатори, які містять сульфур: похідні тіогліколевих кислот, похідні дитіогліколей, естери дикарбонових кислот [176] та інші високомолекулярні оловоорганічні стабілізатори, наприклад: н-октилолово-S,S',S''-три(етилгексилмеркаптоацетат), всі вони відносяться до малотоксичних стабілізаторів ПВХ та інших полімерів [32].

**Інші металоорганічні сполуки.** Похідні тривалентного та п'ятивалентного стибію – триорганостибіни (три(4-хлорфеніл)стибін) та солі

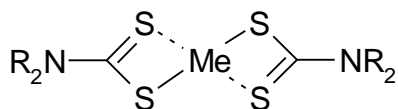
триорганостибінів (трифенілстибіндибензоат), а також хлориди, фториди, ацетати та каприлати являються фотостабілізаторами для гомо- та кополімерів вінілхлориду.

Органічні сполуки цинку в суміші з іншими сполуками використовуються для стабілізації гомо- та кополімерів вінілхлориду, вініліденхлориду та вінілфториду.

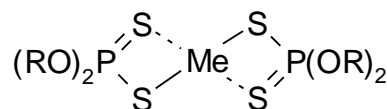
Органічні сполуки ртуті (дифенілртуть, ди-2-нафтилртуть та ди(метоксифеніл)ртуть) використовуються для термостабілізації ПВХ, головним чином для прозорих виробів [177].

До металорганічних сполук також відноситься фероцен (дициклопентадієнілзалізо), який виступає термостабілізатором для полісилоксанів [178].

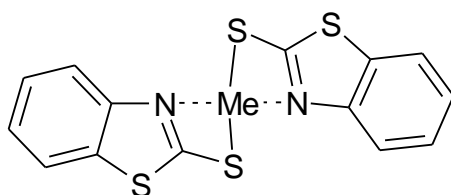
**Комплекси металів.** Для стабілізації полімерів використовують комплекси металів, наприклад, етилендіамінтетраоцтова кислота та її похідні [26], диалкілдитіокарбамати (I), диалкілдитіофосфати (II), меркаптобензтіазолати (III) та ксантати (IV) цинку, нікеля та інших металів:



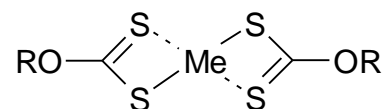
I



II



III

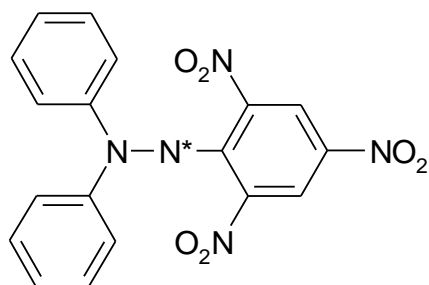


IV

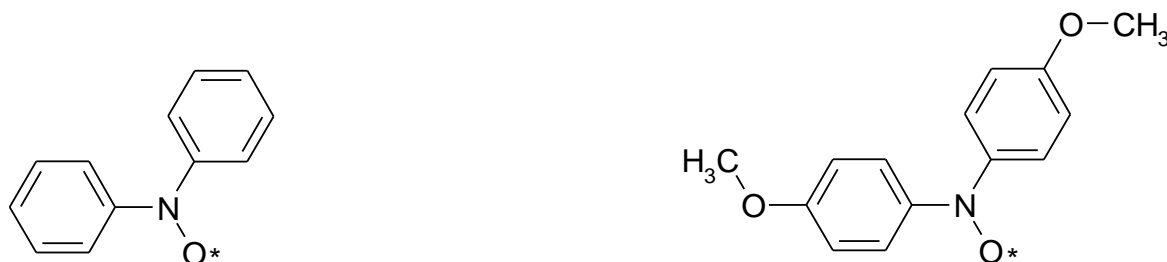
### 1.2.2.8. Стабілізація полімерів вільними радикалами

Спосіб стабілізації полімерів шляхом введення вільних радикалів [179, 180] пов'язаний з певними труднощами, так як при цьому має бути виключено

збудження реакції передачі ланцюга з відривом атому водню від полімерів, на який діє стабілізатор. Радикал, що обриває ланцюгову реакцію за рахунок з'єднання з макрорадикалом, повинен бути досить стабільним і разом з тим досить активним по відношенню до макрорадикалів  $R\cdot$  та  $ROO\cdot$ , що утворюються при термоокиснювальній деструкції полімерів. Для вивчення поведінки вільних радикалів в розчинах використовують відомий радикал  $\alpha,\alpha$ -дифеніл- $\beta$ -пікрилгідрозил [181]:

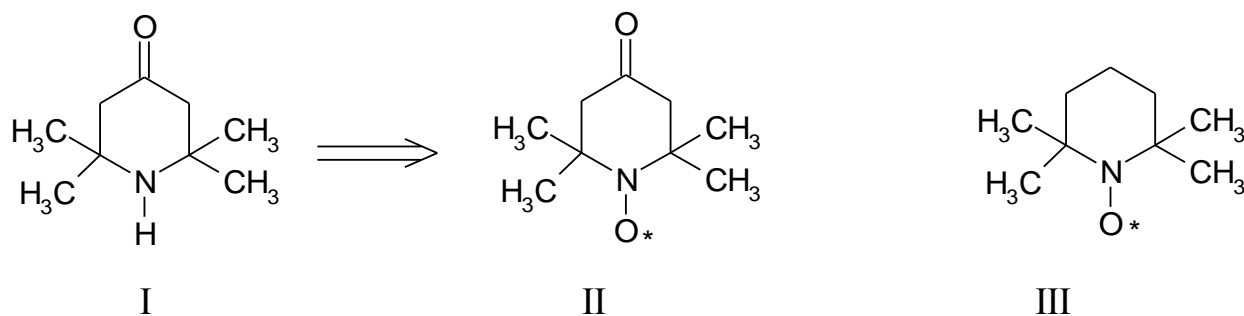


Як антиоксиданти замість похідних амінів можна використовувати N-оксиди [182]. Серед таких радикалів відомі:



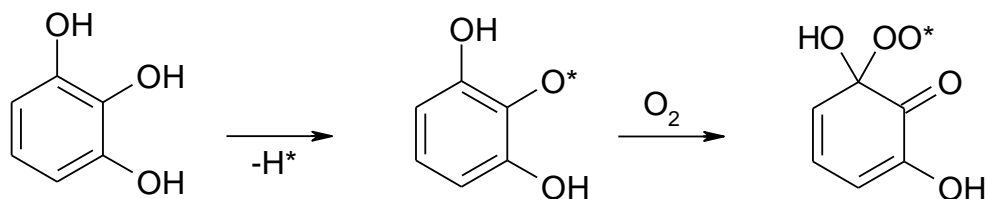
Вони досить стабільні і використовуються як антиоксиданти ПП і ряду рідких вуглеводнів.

З триацетонаміну (I) було синтезовано ряд аліфатичних радикалів (II та III) [183], будову яких приведено нижче:

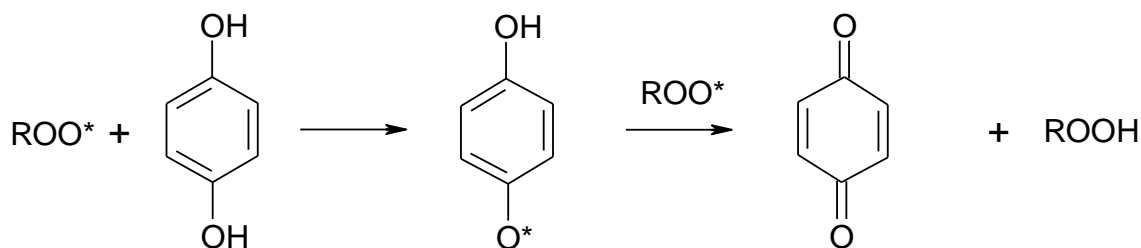


Радикал II – антиоксидант, що гальмує термоокиснювальну деструкцію ПП, поліформальдегіду та поліамідів.

Більш розповсюджене інгібування з використанням сполук, які приймають участь в реакціях, що супроводжуються утворенням малоактивних радикалів. М.М. Семенов запропонував механізм перетворення інгібіторів [184], наприклад, пірогалол, що виступає досить ефективним антиоксидантом, піддається наступним перетворенням:



Грассі Н. в своїй монографії [185] наводить схему перетворення фенольних антиоксидантів при інгібуванні реакції, в якій приймають участь пероксидні радикали:



Цікаво, що продукти окиснення фенольних антиоксидантів можуть також володіти антиокиснювальними властивостями, наприклад: хінон, який утворюється при використанні гідрохінону [186].

### 1.2.1.9. Синергічні суміші

Більшість стабілізаторів полімерів – це суміші інгібіторів різної природи, які діють за різними механізмами і часто доповнюють один одного [187, 188]. Ефективність таких синергічних сумішей значно вища ефективності кожного з окремо взятих її індивідуальних компонентів, введених навіть в більших концентраціях. Синергічна дія частіше за все проявляється в тих випадках, коли механізми інгібування кожного з двох інгібіторів – компонентів інгібуючої суміші – чимось відрізняються один від одного. Наприклад, давно відомий

синергізм дії інгібіторів [14], один з яких обриває ланцюги (похідні фенолу [189, 190] або ароматичних амінів [191, 192]), а інший руйнує гідропероксидні групи [6, 102] (сульфуру- [193-196] або фосфоровмісні [135, 197, 198] сполуки); в такій комбінації інгібітори ніби допомагають один одному [13, 99, 109, 199]: один гальмує накопичення гідропероксидів, а інший, руйнуючи гідропероксиди, знижує швидкість автоініціювання та зменшує витрати першого інгібітора. Приклади синергічних сумішей, методи їх отримання та порівняння дії похідних різної будови наведені в монографії П.І. Левіна [200].

Синергічні суміші фенолів та амінів з сульфуро- та фосфоровмісними сполуками використовують для стабілізації поліолефінів, ПС, поліуретанів, поліамідів та інших полімерів.

### 1.2.3. Класифікація за специфічними ознаками

Поряд з технічною та хімічною класифікацією в практиці застосування стабілізаторів є їх поділ на групи за деякими специфічними ознаками: забарвлюючі та незабарвлюючі, токсичні та нетоксичні, летючі та нелетючі. Не менш важливими є й такі характеристики стабілізаторів, як запах, агрегатний стан, фізичні параметри (температура плавлення, кристалічність, розчинність) та економічність.

**Забарвлюючі та незабарвлюючі стабілізатори.** При виборі стабілізатору для захисту конкретного полімеру важливо враховувати вплив додатку на колір полімеру в процесі виготовлення та експлуатації виробів.

Ароматичні аміни та їх похідні відносяться до групи забарвлюючих стабілізаторів; похідні гетероциклічних амінів менш забарвлюють полімер (дигідрохіноліни), а з деякими з них можна отримати навіть світлі вироби (2-меркаптобензімідазол, гідроксибензотріазол). Похідні тіокарбаміду, диалкілтіокарбамати практично не забарвлюють полімери (трибутилтіокарбамід – зовсім незабарвлюючий антиозонат).

Фенольні стабілізатори відрізняються від амінів, більшість з них майже не забарвлюють полімерні матеріали як при введенні в них, так і після дії на них УФ-опромінення. Моноалкілфеноли (2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол) зазвичай не забарвлюють полімер.

Фосфоровмісні стабілізатори типу фосфітів не забарвлюють полімер, але продукти їх гідролізу – заміщені феноли – можуть за певних умов змінити колір полімеру.

Серед оловоорганічних сполук лише сульфуровмісні можуть давати легкий жовтий колір. Солі карбонових та неорганічних кислот (барієві, кадмієві, цинкові), як правило, дозволяють отримати білі та світлі вироби з полімерів.

В деяких випадках виникнення забарвлення може бути викликане взаємодією стабілізатору з іншими компонентами полімерної композиції.

**Токсичні та нетоксичні стабілізатори.** Розширення областей застосування полімерів, використання полімерних виробів в харчовій промисловості та медицині і т.п. потребує обмежуватись нетоксичними стабілізаторами. Токсичні стабілізатори [201] можна використовувати лише для полімерів технічного призначення.

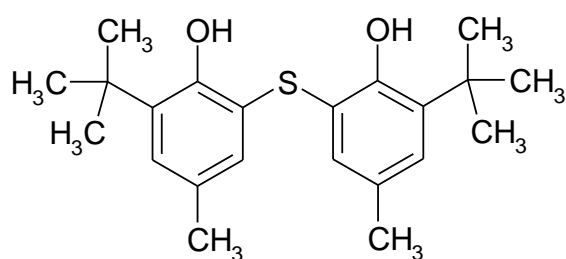
Ароматичні аміни [202] відносяться до токсичних стабілізаторів, нітрогеновмісні гетероциклічні сполуки малотоксичні, а деякі похідні гідроксибензотріазолу дозволені для полімерів, що контактують з харчовими продуктами. Похідні тіокарбаміду та дитіокарбамати характеризуються середньою токсичністю, а от похідні тіодипропіонатів є практично нетоксичними.

Похідні фенолу характеризуються низькою токсичністю, тому їх використовують для полімерних матеріалів, що використовуються в харчовій промисловості [202]. Фосфіти також відносяться до малотоксичних речовин. Оловоорганічні стабілізатори дозволені для пакувальних плівок, але якщо до складу стабілізаторів входить сульфур – їх токсичність підвищується. Токсичність солей органічних та неорганічних кислот залежить головним

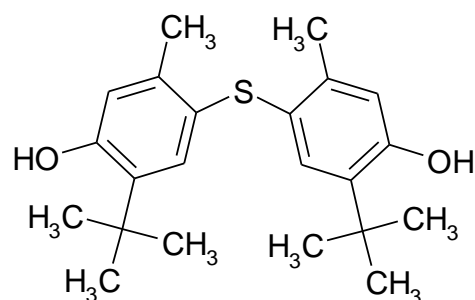
чином від природи катіону: так всі свинцеві солі характеризуються дуже високою токсичністю; стеарати кальцію та цинку дозволені для полімерів, що контактують з харчовими продуктами [202].

**Летючі та нелетючі стабілізатори.** Складна переробка полімерів, жорстокі умови експлуатації та підвищення потреб до стабільності властивостей виробів з полімерних матеріалів викликали необхідність при виборі стабілізаторів враховувати їх сумісність з полімерами (недостатня сумісність призводить до розділення фаз – випотівання стабілізатору), летючість та можливість екстрагуватися. Для процесів високотемпературної обробки полімерів використовують стабілізатори групи три- або тетрафенолів, які мають низьку летючість.

Залежність летючості від структури стабілізатору також описана [31]. Відомо, що здатність до утворення водневих зв'язків, що забезпечує міжмолекулярну взаємодію, визначає летючість стабілізаторів. Замісники, що містяться в молекулах фенолу та аміну, які екранують ОН- або NH-групи, перешкоджають утворенню водневих зв'язків, і, відповідно, збільшують летючість відповідних стабілізаторів. Як приклад, можна навести два ізомери та дані про швидкість їх міграції з полімеру (швидкість летючості):



5,6 мг\год.



3,1 мг\год.

### 1.3. Основні способи стабілізації полімерів

Фактично, стабілізацію полімерів здійснюють введенням спеціальних додатків двома методами – механічним змішуванням з полімером (найбільш розповсюджений спосіб) або ковалентно під час полімеризації. Застосовують також хімічні та фізичні методи обробки полімерів з метою підвищення їх термостабільності.

#### 1.3.1. Методи механічного змішування стабілізаторів з полімерами

В залежності від природи субстратів існують різні методи механічного змішування стабілізаторів з полімерами. Сухе змелювання – полімер в диспергованому стані змішують зі стабілізатором і піддають інтенсивному диспергуванню, при цьому відбувається додаткове змішування стабілізатору, що активується полімером, та частковий механокрекінг полімеру, що призводить до суттєвих змін його молекулярних характеристик та ліофілізації поверхні стабілізатору; змішування стабілізаторів з розтопом полімерів при температурах вищих за температури їх плавлення (розм'якшення); змішування стабілізаторів з розчинами полімерів з наступним видаленням розчинника; синтез полімерів у присутності стабілізатора (стабілізатор хімічно не зв'язується з полімером) [31] .

Оптимальна кількість стабілізатору, необхідна для вище описаних методів, в більшості випадків складає 0,1 – 5% моль. Антиоксиданти, УФ-адсорбери, а також неметалічні стабілізатори (в основному для ПВХ) зазвичай вводять в кількості менше за 1%, металовмісні стабілізатори та їх синергісти – більше за 1 %. Введення інгібуючих додатків в кількості більше 5% зустрічається дуже рідко, наприклад, у випадках використання пластифікаторів.

Наприклад, на практиці, для стабілізації вінілових полімерів при термічній та термоокиснювальній деструкції використовують механічне змішування невеликих кількостей різних сполук, які є “пастками” для активних вільних

радикалів: оксиди металів, деякі металоорганічні сполуки, аміни, аміноспирти, аміди, іміни, оксими, вторинні спирти [181], дигідрохіноліни, феноли і бісфеноли, арил фосфіти; або різноманітних поліспряжених систем [203], що взаємодіють за механізмом рекомбінації.

Для отримання стабілізованих поліуретанових пінопластів (на основі етерів та естерів) добавки вводять в рідку спінену масу; у випадку затвердіваючих смол на основі ненасичених естерів стабілізатори додають до полімерів перед їх затвердінням; для каучуків, що піддаються вулканізації, стабілізатор додають при вальцюванні перед вулканізацією.

Для захисту полімерів від дії ультрафіолетових променів допомагає механічне введення сажі до полімерної системи (сажа в ультрафіолеті відбиває світло), введення речовин, що поглинають світло, адсорберів, наприклад: 2-гідроксибензофенону, введення речовин, що здатні гасити збуджений стан, а енергію, яка виділяється розсіювати у вигляді тепла: аміни, аміноспирти, похідні бензофенону, естери саліцилової кислоти; як антиради – інгібітори радіаційної деструкції – використовують деякі ароматичні сполуки: нафталін і антрацен (утворення комплексів з переносом заряду з радикалами), вторинні ароматичні аміни та похідні п-фенілендіаміну.

Один з відомих способів введення стабілізаторів до полімерів, що забезпечує їх рівномірний розподіл, є додавання додатку до полімеризаційної системи після закінчення полімеризації (може застосовуватися тільки для рідких полімеризаційних систем – емульсійна та суспензійна полімеризація), наприклад: введення стабілізаторів (соди) до емульсій на основі ПВХ.

Що стосується додавання до порошкоподібного полімеру, то цей спосіб широко застосовується в промисловості для стабілізації поліолефінів, ПВХ та поліацеталей. Порошкоподібний або рідкий стабілізатор ретельно перемішується з подрібненим полімером. Смолоподібні стабілізатори переводяться нагріванням у в'язкотекучий стан. В деяких випадках стабілізатор розчиняють в леткому розчиннику та додають отриманий розчин до полімеру (потім розчинник випаровується під час змішування). Такий спосіб введення не

забезпечує достатньо гомогенного розподілення стабілізатору, але додаткова гомогенізація суміші відбувається при наступному плавленні полімерів під час грануляції або вальцювання. Покращення розподілення стабілізатору в полімері можна досягнути застосуванням маточної суміші: порошок полімеру, який містить велику кількість стабілізатору (~ 10 %), змішують з нестабілізованим порошком полімеру для досягнення певної концентрації.

В деяких випадках стабілізатор можна безперервно вводити в розплав полімеру безпосередньо в екструдері [204]. Можливе також змішування в екструдері маточної суміші з великим вмістом додатку з нестабілізованим полімером. Велике практичне значення, особливо для отримання зразків, що призначені для випробування на стабільність, має введення стабілізатору на вальцях (для каучуків – на повітрі, для ПП – в інертній атмосфері: азоту, аргону).

Для полімерів, які прядуться з розчину, наприклад, поліакрилонітрилу та його кополімерів, що піддаються терморозпаду вже в гарячому розчині, стабілізатори додають до розчинів.

Для введення УФ-адсорберів в порошки, плівки та волокна, а також в більшість сформованих виробів (з поліетилентерефталату, ацетату целюлози, ПВХ, ПЕ та ін.) використовують метод обробки поверхні розчином стабілізатору (в даному випадку немає потреби в рівномірному розподіленні стабілізатору по всьому об'єму, значно важливіше захистити поверхню полімеру) [205]. Розчин полімеру може також розприскуватися по поверхні; після випаровування розчинника плівка або виріб нагріваються до температури плавлення стабілізатору для полегшення його дифузії в поверхневий шар. Можна також УФ-адсорбер розчинити або диспергувати, наприклад, в лаці, та в такому вигляді нанести на поверхню полімеру [206]. Відомий також метод захисту від озону вулканізаторів дієнового каучуку шляхом покриття поверхні виробів шаром сульфохлорованого ПЕ. Захист від біодеструкції ґрунтується на використанні покриттів та топографічної стабілізації – введенні добавок, що створюють на поверхні полімеру зону, з якою ферменти не взаємодіють.

### 1.3.2. Методи ковалентного введення додатку до полімеру

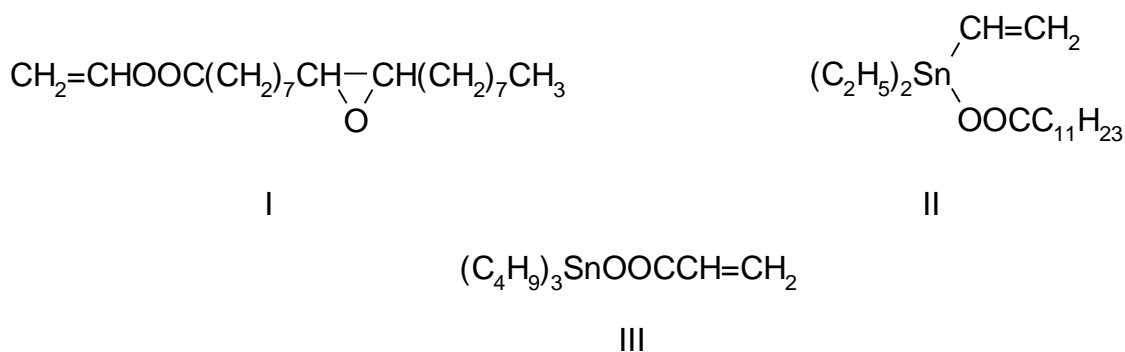
**Кополімеризація і кополіконденсація з інгібуючим додатком.** У деяких випадках застосовують ковалентний спосіб введення активних молекулярних угруповань безпосередньо в полімерний ланцюг. При цьому досягаються головним чином дві мети:

- 1) методично спрощується введення стабілізатора в полімер і досягається ідеальний молекулярний перерозподіл;
- 2) виключаються такі небажані явища, як випотівання або летючість стабілізатора.

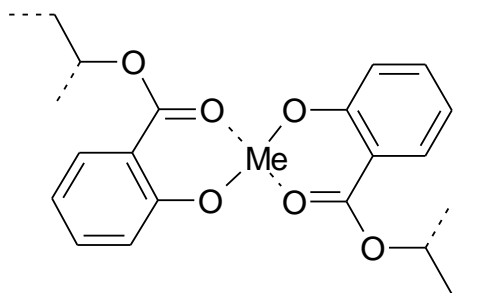
Такий спосіб стабілізації використовують у тому випадку, коли компоненти стабілізують полімер тільки будучи хімічно зв'язаними з макромолекулами і не проявляють інгібуючої дії в мономерному стані. Кількість компоненту, що витрачається на кополімеризацію, як і при звичайних методах стабілізації дуже незначна і складає невелику масову частку.

Розглянемо цей спосіб стабілізації на прикладі ПВХ. Одним з методів підвищення фото- і термостабільності гомо- і кополімерів вінілхлориду є введення шляхом емульсійної полімеризації ненасичених карбонових кислот (акрилової, метакрилової,  $\alpha$ -хлоракрилової, малеїнової) або їх амідів [207-209]. Кислоти входять в структуру молекули полімеру і при наступній обробці лужними розчинами в полімері з'являються солі лужних металів карбонових кислот. Також відомі способи кополімеризації вінілхлориду з наведеними нижче компонентами: вініл-9,10-епоксистеаратом (I), в деяких випадках в суміші з вінілстеаратом одночасно досягається їх внутрішня пластифікація [210]; вінільними похідними олова, а саме вінілалкілоловом, наприклад, вінілтрибутилоловом, вініл-диетил-Sn-лауратом (II) і вініл-Sn-трилауратом [211-214]; солями ненасичених кислот алкілолова, наприклад, трибутил-Sn-акрилатом (III) [215]; оловоорганічними солями  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасичених кислот і похідними вінілолова, які разом з вінілхлоридом кополімеризуються в потрійний кополімер, наприклад: сполука (III), дивініл-Sn-S,S'-

ди(октилтіогліколят), бутилвініл-Sn-ди(додecilмеркапид), бутилвініл-Sn-ди(метилмелеат) та інші алкенілфосфіти [216], головний з яких триалілфосфіт [215]:



Як приклад даного методу стабілізації розглянемо кополімеризацію та кополіконденсацію з УФ-адсорберами. Для ПЕ стабілізуючими мономерами, що здатні адсорбувати світло, є вініл- та алілсаліцилати (вміст ~ 0,5 – 3%). Наступна обробка неорганічними солями приводить до утворення зшитих продуктів хелатної будови. При використанні вінілсаліцилату адсорбуюча мономерна одиниця має наступну будову:



з центральним атомом металу – Al, Zr, Zn, Co, Ni, Cr або Cd. Утворення хелатних структур покращує стійкість полімерів до дії тепла та розчинників. Такі сполуки використовують для стабілізації плівок, слоїстих пластиків та покриттів [217-219].

Для  $\alpha$ -олефінів використовують алілзаміщені ароматичні 2-гідроксикетони та естери саліцилової кислоти, наприклад: 2-гідрокси-3-алілбензофенон, 2-гідрокси-3-алілацетофенон та 3-алілметилсаліцилат [220]. Для кополімеризації з іншими основними мономерами (етиленом, пропіленом, стиролом, вініл- та вініліденхлоридом, вінілацетатом, акрилонітрилом) пропонують акрилати (або заміщені акрилати) наведених вище сполук, наприклад 2-гідрокси-4-

метакрилоїлоксиметилбензоат, 2-гідрокси-4-метакрилоилоксиацетофенон або 2-гідрокси-4-метакрилоїлокси-бензофенон [221-223].

Для покращення властивостей поліконденсованих смол замість стиролу, що зазвичай використовується для отвердження ненасичених поліестерних смол, використовують триалілціанурат або малеїнімід [224].

Термостабільність епоксидних смол може бути підвищена сумісною поліконденсацією з 1,2,5,6,9,10-триепоксициклододеканом, а також при використанні як отверджувача поліестерів, що містять карбоксильні групи (отримані із багатоатомних фенолів та багатоосновних кислот) [225].

Як УФ-адсорбери, які кополімеризуються з вінілхлоридом, вінілацетатом, стиролом, акрилатом, дієновими сполуками описані також похідні 2-(2'-гідроксифеніл)бензотріазолу, які містять групи, що здатні полімеризуватися. Стабілізований таким чином ПС може використовуватися для отримання фотостійких ненасичених поліестерних смол [226]. Для кополімеризації з акриловою кислотою та її естерами, а також акрилонітрилом рекомендують акрилати ароматичних амінів або фенолів, що поглинають світло, наприклад, 4-бутиламінофенола, 2,4-дигідроксибензофенона та ін. [227].

Лінійні поліестери, наприклад, на основі терефталевої кислоти та етиленгліколю або інших дикарбонових кислот та двоатомних спиртів, стабілізують проти дії світла сумісною поліконденсацією з похідними 4-тіазолідону [131].

Для введення при конденсації в поліестери або поліаміди здатних адсорбувати світло додатків використовуються похідні бензотріазолу з реакційноздатними карбоксильними, гідроксильними або аміногрупами.

Як УФ-адсорбери для алкідних, феноло- та меламіноформальдегідних смол, поліамідів, ненасичених поліестерних смол можуть використовуватись неповні естери 2,2'4-тригідроксибензофенону та багатокарбонових кислот [228] при їх сополіконденсації з відповідним мономером.

Для отримання поліуретанових еластомерів з підвищеною фотостабільністю, реакцію поліконденсації проводять у присутності бісфенолів і похідних гідроксифенілбензотріазолу.

Ще одним прикладом даного способу введення стабілізаторів є кополімеризація з антиоксидантами. Лінійні поліестери, в основному на основі етилен- та 1,4-циклогексилендиметиленгліколю і терефталевої кислоти, можуть бути термостабілізовані додатком при поліконденсації в кількості 0,1-0,2 % моль гідроксінонмоно- і дикарбованих кислот, наприклад, 2,5-дигідроксибензойної або 2,5-дигідрокситерефталевої кислот [229].

Стабільність поліамідів при термоокисненні може бути підвищена за рахунок присутності при поліконденсації (або полімеризації лактаму) невеликих кількостей діамінів або амінофенолів, наприклад N,N'-ди(2-амінопропіл)-п-фенілендіаміну або N-(3'-амінопропіл)-3-хлорамінофенолу [230].

Хлоровмісні вогнестійкі поліестерні смоли фотостабілізують проведенням отвердженням у присутності естерів фосфорної кислоти [231].

Для підвищення вогнестійкості поліметилметакрилату запропонована його кополімеризація з додатком диетил(метакрилоїлоксиметил)фосфонатом [232].

Також термостабільність полімерних пластичних мас часто покращують шляхом кополімеризації з відповідними компонентами: ПВХ – кополімеризацією з 25% фторпохідної вуглеводню (вінілфториду), поліакрилонітрилу – кополімеризацією з ненасиченими карбоновими кислотами, що мають амідні групи ( $\epsilon$ -( $\epsilon'$ -метакрилоїл-амінокапроїламіно)капронової кислоти) [233]. Фото- та термостійкість галогенвмісних полімерів можна підвищити зшиванням продуктами взаємодії фосфористої кислоти (її похідних) з ди- або поліамінами.

### 1.3.3. Хімічні методи обробки полімерів.

До методів обробки готових полімерів з метою підвищення їх стабільності відносять:

- 1) видалення речовин, що здатні каталізувати розклад полімерів;
- 2) видалення нестійких компонентів;
- 3) блокування активних центрів розкладу, в першу чергу кінцевих груп;
- 4) структурна стабілізація.

Видалення хімічним шляхом домішок, що здатні каталізувати деструкцію полімерів можна розглянути на багатьох прикладах. Для поліолефінів (особливо низького тиску) після закінчення полімеризації каталізатори Циглера-Натта переводять в неактивну форму, додаючи сполуки з реакційноздатним атомом водню (спирти) а потім промиваючи водою з додаванням поверхнево-активних речовин [234-236], покращення стабільності досягається додатковою обробкою полімерів сірчаною кислотою. Деструкцію ПВХ і полівініліденхлориду прискорюють домішки солей заліза, для видалення яких рекомендують промивати полімер підкисленим розчином фосфату [237-238]. На полікапролактах для позбавлення від залишків каталізаторів (лужних сполук), щоб підвищити термостабільність, діють парами кислот (мурашиної, оцтової) [239]. Активні центри полісілоксанів (Si-OK-групи) нейтралізують CO<sub>2</sub> та іншими сполуками або зв'язують у комплекси [240-241], це значно підвищує їх стійкість щодо окиснення. Для підвищення світлостійкості полімеру велике значення має ступінь очистки від залишкового мономеру.

Блокування активних центрів розглянемо на прикладі перетворення лабільних груп [242]. Подвійні зв'язки в поліолефінах – це активні центри термічної та термоокиснювальної деструкції. Каталітичним гідруванням ПЕ в автоклаві на нікелевому каталізаторі досягається значний ріст стабільності при окисненні [243]. Більш зручним способом видалення кратних зв'язків є взаємодія полімеру зі сполуками кремнію, що мають Si-H зв'язки, наприклад, гексаметилтрисилоксаном або іншими силанами (галогенсиланами) [244-246]. Супряжені подвійні зв'язки в ПВХ можуть бути ліквідовані за рахунок взаємодії з  $\alpha,\beta$ -ненасиченими карбоновими кислотами, наприклад кротоновою кислотою або малеїновим ангідридом; при обробці літійалюмогідридом; при нагріванні полімеру з водними розчинами окисників (перекиси, солі надкислот,

гіпохлорит натрію, озон) [247, 248]. Активні кінцеві групи у фторвмісних полімерів переводяться в неактивні  $\text{CF}_2\text{H}$ -групи при нагріванні з основами та нейтральними солями (аміак, гідроксид або сульфат натрію) [249].

Термостабільність лінійних поліестерів, наприклад поліетилентерефталату, може бути покращена за рахунок взаємодії з ангідридами одноосновних кислот (стеаринової) [250].

В даному способі можна також розглянути заміну активних кінцевих груп. Наприклад для підвищення термостабільності поліоксиметилену використовують естерифікацію ангідридами карбонових кислот (в основному оцтовим ангідридом), з утворенням естерних кінцевих груп [251, 252]; взаємодію з ізоціанатами з утворенням карбаматних кінцевих груп [253-257]. Вищі поліальдегіди стабілізують аналогічними методами.

Введення в готовий полімер угруповань, що мають самостійну стабілізуючу дію, використовують відносно рідко, у порівнянні з іншими методами і обмежують тими полімерами, які містять реакційноздатні структурні одиниці. Для стабілізації целюлози проти дії УФ-опромінення пропонують методи естерифікації вільних гідроксильних груп похідними триазинілбензофенону і триазинілбензотриазолу.

Під структурною стабілізацією полімерів розуміють стабілізацію, яка досягається за рахунок зміни надмолекулярної структури полімеру [258], що може здійснюватися за рахунок введення додатків, які змінюють структуру полімеру [259-260], шляхом механічної дії (орієнтація) [261] і за допомогою хімічної обробки полімеру, як, наприклад, у випадку феноло-формальдегідних смол.

Наприклад: підвищення термостійкості досягається введенням великої кількості стабілізуючих структур (наприклад, ароматичних ядер) в основний ланцюг полімеру [262]. Так, полімерний сульфон, який отримують конденсацією ароматичного сульфохлориду (бензол- та дифеніл-4-сульфохлориду) в присутності каталізаторів Фріделя-Крафтса, які спричиняють утворення міжмолекулярних зшивок, не розкладається нижче  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  [263].

Покращення термостабільності та атмосферостійкості поліуретанів (на основі простих і складних етерів) досягається при використанні замість аліфатичного, ароматичного дізоціанатного компонента, у якого ізоціанатна група зв'язана з аліфатичним фрагментом, наприклад, п-фенілен-2,2'-ди(етилізоціанатом) [264, 265]. Термостабільність силіконових смол підвищується при включенні в молекулу структурної одиниці фенілендисилану.

### **1.3.4. Фізичні методи обробки полімерів.**

В деяких випадках видалення домішок, які ініціюють процес деструкції полімерів, досягається фізичними методами очистки. Часто використовується метод переосадження полімерів. Так, ПВХ може бути очищеним від слідів солей металів каталітичного характеру осадженням із підкисленої водної емульсії іншими солями ( $Al_2(SO_4)_3$ ) [266]. Добре розчинні домішки іноді видаляють застосовуючи розчинник, в якому полімер тільки набухає, наприклад підвищення термостабільності полілактамів, які отримують лужною полімеризацією, зумовлюється шляхом обробки водою, метанолом. Для видалення низькомолекулярних домішок, в першу чергу мономерів, доцільне короткочасне нагрівання полімерів, наприклад для поліпіролідону [267-269], промивання водними розчинами оцтової або пропіонової кислоти при невеликому нагріванні [270].

### **1.4. Стабілізація полістиролу**

Полістирол [271] загального призначення вважається відносно стійким полімером, але температура та інші зовнішні чинники в атмосфері повітря призводять до його старіння і руйнування.

Для термостабілізації ПС в промисловості найчастіше застосовують наступні антиоксиданти: N-ізопропіл-N'-феніл-п-фенілендіамін; N,N'-дифеніл-п-фенілендіамін; високомолекулярний заміщений фенол; 2,4,6-три-трет-бутил-

фенол; 2,6-ди-трет-бутил-4-октадецил-пропіонілфенол; 2,2'-метилен-біс-(4-метил-6- $\alpha$ -метилциклогексилфенол); диметил-біс-(п-феніламіно-фенокси)-силан; три-(феніламід)фосфористої кислоти; три-(п-нонілфеніл)фосфіт [272-274]. Хороші результати були одержані при механічному змішуванні ПС з невеликими кількостями 2,4-динітрофенілгідазину [275, 276], N,N'-ди- $\beta$ -нафтил-п-фенілендіаміну [277, 278], дибензоату та дисаліцилату резорцину [279, 280]. Ефективним виявився стабілізатор ПС на основі 7a,14c-дигідронафто[2,1-b]нафто[2',1':4,5]фуоро[3,2-d]фурану механічно змішаний з полімером, що працює при підвищених температурах [281]. Покращеною термостабільністю, зниженою проникністю і вогнебезпечністю та покращеними механічними властивостями характеризується наноккомпозит полістирол-монтморилоніт модифікований N,N-диметил-н-гексадецил-(4-вінілбензил)амоній хлоридом [282]. Дослідження деструкції ПС в присутності сульфату амонію [283] показало, що останній прискорює деструкцію полімеру в атмосфері азоту але уповільнює термоокиснювальну деструкцію ПС на повітрі.

Для покращення термостабільності ПС також застосовують методи хімічної модифікації. Підвищення стійкості ПС до дії теплового навантаження можна збільшити завдяки зшивкам з дівінілбензолом [284]. Взагалі, необхідна термостабільність досягається зміною щільності зшивок. Також, для підвищення термостабільності ПС, як метод хімічної модифікації, застосовують реакцію Фріделя-Крафтса [285]. Для цього готують кополімери стиролу з 10 % спиртововмісних мономерів таких, як 4-вінілбензиловий спирт, 4-(2-гідроксиетил)стирол та 4-(3-гідроксипропіл)стирол. В таких кополімерах у присутності каталізаторів – фосфорної кислоти та її естерів – відбуваються процеси зшивки при температурі 250°C, в результаті яких, власне, і підвищується термостабільність зразків. Цікавим є отримання термостабільного ПС шляхом сумісної полімеризації з біциклічними олефінами [286].

Для підвищення стабільності ПС від впливу зовнішніх факторів в промисловості використовують стабілізатори комбінованої дії: алкілований

бісфенол; 2,2'-метилен-біс-(4-метил-6-трет-бутилфенол); 4,4'-бутиліден-біс-(3-метил-6-трет-бутилфенол); октадециловий естер 4-окси-3,5-ди-трет-бутилфенілпропіонової кислоти; естер 4-окси-3,5-ди-трет-бутилфенілпропіонової кислоти та пентаеритриту; дилаурат дибутилолова (стабілізатор кольору); дималеат дибутилолова (стабілізатор кольору); 2-н-октилтіо-4,6-біс-(4'-окси-3',5'-ди-трет-бутилфенокси)-1,3,5-триазин; диізодецил-фенілфосфіт, ди-(п-нонілфеніл)фенілфосфіт, триізодецилфосфіт, тріс-(н-додецил)-фосфіт; нікелева сіль моноетилового естеру 4-окси-3,5-ди-трет-бутил-бензилфосфонової кислоти; ізоборнілметилфенол [272-274].

Як фотостабілізатори ПС відомі: 2,4-диоксибензофенон; 2-окси-4-метоксибензофенон; 2-окси-4-октоксибензофенон; 2-окси-4-алкокси( $C_7H_{15}$  - $C_9H_{19}$ )бензофенон; 2-окси-4-метокси-2'-карбоксібенофенон; 2,2'-диокси-4-октилоксибензофенон; 2-окси-4-(2-етилгексил)-оксибензофенон; 2-окси-4-додецилоксибензофенон; 2-окси-4-(2'-окси-3'-арилоксипропокси)-бензофенон; 2-окси-4-[2'-окси-3'-(метиларилокси)-пропокси]-бензофенон; 2-окси-4-(2-окси-3-акрилокси)пропоксибензофенон (для прозорого полістиролу); 1,3-біс-(3'-окси-4'-бензоїлфенокси)-пропанол-2 (незабарвлюючий); феніловий естер саліцилової кислоти; 4-трет-бутилфеніловий естер саліцилової кислоти (пластифікатор); метиловий естер  $\alpha$ -ціано- $\beta$ -метил-п-метоксикоричної кислоти; 2-(2'-окси-5'-метилфеніл)бензотріазол [272-274].

З метою стабілізації ударостійкого ПС застосовують суміші 2,4-біс(н-октилтіо)-6-(4-гідрокси-3,5-ди-трет-бутил-аніліно)-1,3,5-триазину з триетиленгліколь біс-(3-метил-5-трет-бутил-4-гідроксифеніл)пропіонатом [287] та з октадецил-3,5-ди-трет-бутил-4-гідрокси-гідродинаматом [288] у відповідних пропорціях.

Як озонатор полістиролу використовують дибутилдитіокарбамат [272-274].

## РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ  
ДОСЛІДЖЕННЯ**2.1. Реагенти та речовини, що використовувались в роботі, та методи  
їх очистки***Етилацетат.*

Спектрально-чистий розчинник фірми SD Fine-Chem Limited – Mumbai – India (т.кип. 77,1 °С).

*Ізопропанол.*

Спектрально-чистий розчинник отримували перегонкою (т. кип. 82 °С).

*Тетрахлорометан.*

Спектрально-чистий розчинник отримували перегонкою (т. кип. 77 °С).

*Імідофенілпохідні різної хімічної будови.*

Додатки, що використовувались в роботі, були синтезовані на кафедрі хімії високомолекулярних сполук. Чистота сполук контролювалася хроматографічно та за допомогою ЯМР-спектрів ( $H_1$ ), опис яких наведено в розділі 2.5.

*Азо-біс-ізобутиронітрил.*

Азо-біс-ізобутиронітрил перекристалізували за стандартною методикою з етанолу (т. пл. 103°С).

*Стирол.*

Виробник – Aldrich Chemical Company, Inc. Очистку від стабілізатора (4-трет-бутил-катехол) проводили перегонкою у вакуумі (50-55 °С / 15 мм.рт.ст.).

## **2.2. Методики синтезу ПС модифікованого імідифеніл(мет)акрилатами при їх ковалентному введенні та механічного змішування додатку з полімером**

### **2.2.1. Методика синтезу ПС і його модифікованих зразків**

ПС та його модифіковані зразки одержано радикальною термоініційованною полімеризацією. Для цього в колбу ( $V=100$  мл) з ефективним зворотнім холодильником поміщали 50 мл етилацетату і 3 мл ( $0,0262$  моль) свіжоперегнаного стиролу. Далі до розчину 1%, від загальної маси мономерів, ініціатору (азо-біс-ізобутиронітрилу – АІБН). У випадку модифікованих зразків, додавали 1-7% моль додатку. Після повного розчинення компонентів вміст колби кип'ятили протягом 16 год. Реакційну суміш підупарювали до 25 мл загального об'єму, охолоджували до кімнатної температури і висаджували в 50 мл ізопропанолу. Полімерні зразки відфільтровували та очищали подвійним переосадженням з етилацетату в ізопропанол та висушували до постійної маси у вакуумі. Вихід в усіх випадках складав  $30\pm 2\%$ .

### **2.2.2. Методика вивчення кінетики радикальної полімеризації ПС**

Кінетику радикальної термоініційованої полімеризації стиролу досліджено гравіметричним методом. Для цього в колбу ( $V=500$  мл) з ефективним зворотнім холодильником поміщали 300 мл етилацетату, 18 мл ( $0,1573$  моль) свіжоперегнаного стиролу і 163 мг АІБН (1% від маси мономеру). Після повного розчинення компонентів вміст колби кип'ятили. Проби відбирали через 1, 2, 3, 5 і 8 год. піпеткою ( $V=50$  мл), підупарювали розчинник (до 25 мл загального об'єму), охолоджували до кімнатної температури і висаджували в 50 мл ізопропанолу. Полімер відфільтровували та очищали подвійним переосадженням з етилацетату в ізопропанол та висушували до постійної маси

у вакуумі. За одержаними даними будували кінетичну криву полімеризації стиролу (див. розд. 5, рис. 5.2).

### **2.2.3. Методика синтезу ПС модифікованого 3% моль м-ЕНДФМА за стаціонарних умов полімеризації**

Визначення стаціонарних умов полімеризації (коли концентрації мономерів близькі до початкових) модифікованого ПС здійснювали за допомогою кінетичної кривої полімеризації стиролу. Синтез ПС модифікованого 3% моль додатку м-ЕНДФМА проводили за вище описаних умов (див. розд. 2.2.1) але на протязі 2 год. Вихід полімеру при цьому складав 6,5%.

### **2.2.4. Методика приготування механічних сумішей ПС з додатками**

У стакані ( $V=50$  мл) в невеликій кількості етилацетату розчиняли 100 мг (0,00096 моль) ПС і відповідну кількість додатку (1-3% моль), далі зразок висушували до постійної маси у вакуумі.

## **2.3. Методи термічного аналізу модифікованих зразків полімеру**

Термічну поведінку ПС та його модифікованих зразків здійснювали методом динамічного термогравіметричного аналізу (ДТГА) на термоаналізаторі TA Q 600 STD (TA Instruments) в температурному інтервалі 20-600 °C при швидкості нагрівання 5°C/хв. в атмосфері повітря та аргону (швидкість потоку аргону – 100 мл/хв.). Наважка зразка складала 5 мг. Для кожного зразка одночасно реєстрували втрату маси і швидкість втрати маси та будували термогравіметричну (ТГ) та диференційну термогравіметричну (ДТГ) криві. З експериментальних даних визначали температуру початку ( $T_{\text{поч.}}$ ) та кінця ( $T_{\text{кін.}}$ ) процесу деструкції, температуру максимальної швидкості процесу

за максимумом на кривій ДТГ ( $T_{\text{макс.}}$ ) і температури, які відповідають різній втраті маси зразками ( $T_{10\%}$ ,  $T_{20\%}$  та  $T_{40\%}$ ) за ТГ кривою.

Температури початку та кінця термоокиснювальної деструкції визначали наступним чином: до ділянок ТГ кривої, які знаходяться перед і за її перегином будували дотичні, точка перетину яких, спроектована на вісь температур, давала потрібні величини [289] (рис. 2.1):

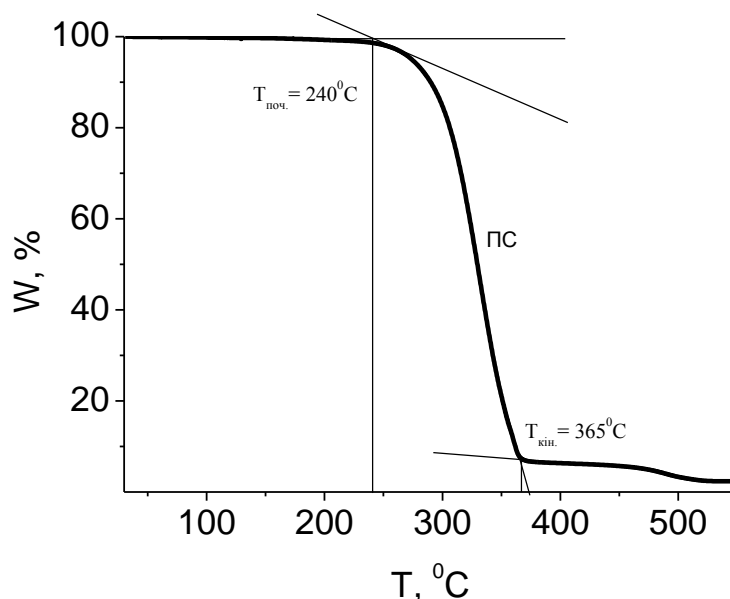


Рис. 2.1. Метод визначення  $T_{\text{поч.}}$  та  $T_{\text{кін.}}$  термоокиснювальної деструкції.

Дослідження методом диференційної скануючої калориметрії (ДСК) здійснювали на термоаналізаторі 1090 (Du Pont), обладнаному модулем DTA/DSC-910 (Du Pont) в температурному інтервалі 20-600°C при швидкості нагрівання 5°C/хв. в атмосфері повітря та аргону. Наважка зразка складала 10 мг. З експериментальних даних визначали характер та температури термічних ефектів, що супроводжують процес деструкції ПС та його модифікованих зразків.

#### **2.4. Визначення молекулярної маси одержаних полімерних зразків за допомогою методу ексклюзійної хроматографії**

Дослідження молекулярних характеристик ПС та його модифікованих зразків здійснювали на рідинному хроматографі 8800 SLC (Du Pont),

обладнаному комплекту бімодальних колонок “Zorbax” PSM–100 та 1000, кожна з яких дає лінійну калібровку в діапазоні молекулярних мас  $10^2$ – $10^6$ . Як наповнювач використовувався силікагель PSM фірми “ZORBAX” (розмір  $\sim 5$  –  $6$  мікрон, площа поверхні частинок  $\sim 350$  м<sup>2</sup>/г). Всі виміри молекулярно-масових характеристик проводилися при температурі  $25$  °C і тиску  $31$  –  $33$  бар. Частота виборки  $20$  тис. точ./сек. Концентрація розчинів полімерів в ДМФА складала  $0,1\%$  г/л. Для калібрування колонок використовувались полістирольні стандарти вузьких молекулярних фракцій (Du Pont).

Склад розчиненого полімеру або суміші полімерів на виході з колонки реєструвався УФ-спектрометром (проте в даному методі можлива реєстрація диференційним рефрактометром, ІЧ-спектрометром, або іншими датчиками; також можливе одночасне визначення двома детекторами [290-292]).

## 2.5. ПМР-спектри додатків

**ПМР-спектри** додатків записано в ДМСО- $d_6$  (спектрометр “Bruker Avance DRX”  $500$  MHz), внутрішній стандарт –  $Me_4Si$ , константи спін-спінової взаємодії наведено в Гц.

**м-АМАФМА** 0.89 (т, 3H,  $J=6.3$ ,  $CH_{3Am}$ ), 1.32 (м, 4H,  $2CH_{2Am}$ ), 1.64 (м, 2H,  $CH_{2Am}$ ), 2.01 (с, 3H,  $C^{\alpha}CH_3$ ), 4.17 (т, 2H,  $J=6.4$ ,  $OCH_{2Am}$ ), 5.91 (с, 1H,  $C^{\beta}H^1$ ), 6.28 (с, 1H,  $C^{\beta}H^2$ ), 6.71 (д, 1H,  $J=15.4$ ,  $CH_{Fum}$ ), 6.93 (д, 1H,  $J=7.3$ ,  $CH_{Ar}$ ), 7.19 (д, 1H,  $J=15.4$ ,  $CH_{Fum}$ ), 7.35-7.48 (м, 2H,  $2CH_{Ar}$ ), 7.65 (с, 1H,  $CH_{Ar}$ ), 10.70 (с, 1H, NH).

**п-СІФМА** 2.02 (с, 3H,  $CH_3$ ), 2.79 (с, 4H,  $2CH_2CO$ ) 5.92 (с, 1H,  $C^{\beta}H^1$ ), 6.30 (с, 1H,  $C^{\beta}H^2$ ), 7.29 (д, 2H,  $J=9.0$ ,  $2CH_{Ar}$ ), 7.33 (д, 2H,  $J=9.0$ ,  $2CH_{Ar}$ ).

**п-МАФМА** 2.01 (с, 3H,  $CH_3$ ), 5.92 (с, 1H,  $C^{\beta}H^1$ ), 6.31 (с, 1H,  $C^{\beta}H^2$ ), 7.20 (с, 2H,  $2CH_{Mal}$ ), 7.30 (д, 2H,  $J=8.6$ ,  $2CH_{Ar}$ ), 7.40 (д, 2H,  $J=8.6$ ,  $2CH_{Ar}$ ).

**п-МТГФТІФМА** 1.71 (с, 3H,  $CH_3$ ), 2.01 (с, 3H,  $CH_3$ ), 2.20-2.45 (м, 5H,  $2CH_2+CHCO$ ), 3.25 (м, 1H,  $CHCO$ ), 5.59 (с, 1H,  $CH$ ), 5.92 (с, 1H,  $C^{\beta}H^1$ ), 6.30 (с, 1H,  $C^{\beta}H^2$ ), 7.24 (д, 2H,  $J=8.1$ ,  $2CH_{Ar}$ ), 7.30 (д, 2H,  $J=8.1$ ,  $2CH_{Ar}$ ).

**м-ЕНДФМА** 1.61 (с, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.00 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.34 (с, 2H, 2CH), 3.50 (м, 2H, 2CHCO), 5.91 (с, 1H, C<sup>β</sup>H<sup>1</sup>), 6.24 (с, 2H, HC=CH), 6.28 (с, 1H, C<sup>β</sup>H<sup>2</sup>), 6.98 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.05 (д, 1H, J=7.9, CH<sub>Ar</sub>), 7.23 (д, 1H, J=8.0, CH<sub>Ar</sub>), 7.50 (т, 1H, J=8.0, CH<sub>Ar</sub>).

**п-ЕНДФМА** 1.61 (с, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.01 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.34 (с, 2H, 2CH), 3.50 (с, 2H, 2CHCO), 5.92 (с, 1H, C<sup>β</sup>H<sup>1</sup>), 6.24 (с, 2H, HC=CH), 6.29 (с, 1H, C<sup>β</sup>H<sup>2</sup>), 7.17 (д, 2H, J=8.4, 2CH<sub>Ar</sub>), 7.26 (д, 2H, J=8.6, 2CH<sub>Ar</sub>).

**м-АНТРИФА** 3.42 (с, 2H, 2CHCO), 4.87 (с, 2H, 2CHAr<sub>2</sub>), 6.16 (д, 1H, J=10.3, C<sup>β</sup>H<sup>1</sup>), 6.30-6.43 (м, 3H, 2CH<sub>Ar</sub> + C<sup>α</sup>H), 6.54 (д, 1H, J=17.3, C<sup>β</sup>H<sup>2</sup>), 7.15-7.23 (м, 5H, 4CH<sub>Ant</sub> + CH<sub>Ar</sub>), 7.31 (т, 2H, J=3.6, 2CH<sub>Ant</sub>), 7.39 (т, 1H, J=8.0, CH<sub>Ar</sub>), 7.51 (т, 2H, J=3.6, 2CH<sub>Ant</sub>).

**п-АНТРИФА** 3.42 (с, 2H, 2CHCO), 4.87 (с, 2H, 2CHAr<sub>2</sub>), 6.15 (д, 1H, J=10.4, C<sup>β</sup>H<sup>1</sup>), 6.39 (дд, 1H, J<sub>1</sub>=10.4, J<sub>2</sub>=17.2, C<sup>α</sup>H), 6.48-6.55 (м, 3H, 2CH<sub>Ar</sub> + C<sup>β</sup>H<sup>2</sup>), 7.17 (д, 2H, J=8.8, 2CH<sub>Ar</sub>), 7.21 (м, 4H, 4CH<sub>Ant</sub>), 7.31 (дд, 2H, J<sub>1</sub>=3.3, J<sub>2</sub>=5.0, 2CH<sub>Ant</sub>), 7.51 (дд, 2H, J<sub>1</sub>=3.3, J<sub>2</sub>=5.1, 2CH<sub>Ant</sub>).

**п-АНТРИФМА** 1.98 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.42 (с, 2H, 2CHCO), 4.87 (с, 2H, 2CHAr<sub>2</sub>), 5.90 (с, 1H, C<sup>β</sup>H<sup>1</sup>), 6.26 (с, 1H, C<sup>β</sup>H<sup>2</sup>), 6.50 (д, 2H, J=8.3, 2CH<sub>Ar</sub>), 7.16 (д, 2H, J=8.3, 2CH<sub>Ar</sub>), 7.20 (м, 4H, 4CH<sub>Ant</sub>), 7.31 (дд, 2H, J<sub>1</sub>=3.5, J<sub>2</sub>=4.7, 2CH<sub>Ant</sub>), 7.52 (дд, 2H, J<sub>1</sub>=3.4, J<sub>2</sub>=4.7, 2CH<sub>Ant</sub>).

**м-ФТИФМА** 2.02 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 5.93 (с, 1H, C<sup>β</sup>H<sup>1</sup>), 6.31 (с, 1H, C<sup>β</sup>H<sup>2</sup>), 7.29 (д, 1H, J=8.1, CH<sub>Ar</sub>), 7.33 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.40 (д, 1H, J=8.1, CH<sub>Ar</sub>), 7.59 (т, 1H, J=8.1, CH<sub>Ar</sub>), 7.92 (м, 2H, 2CH<sub>Ph</sub>), 7.98 (м, 2H, 2CH<sub>Ph</sub>).

**м-НФТИФМА** 2.02 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 5.93 (с, 1H, C<sup>β</sup>H<sup>1</sup>), 6.31 (с, 1H, C<sup>β</sup>H<sup>2</sup>), 7.32 (м, 2H, 2CH<sub>Ar</sub>), 7.40 (д, 1H, J=8.1, CH<sub>Ar</sub>), 7.61 (т, 1H, J=8.4, CH<sub>Ar</sub>), 8.13 (т, 1H, J=7.6, CH<sub>Ph</sub>), 8.27 (д, 1H, J=7.1, CH<sub>Ph</sub>), 8.35 (д, 1H, J=7.8, CH<sub>Ph</sub>).

**м-ПХФТИФМА** 2.02 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 5.93 (с, 1H, C<sup>β</sup>H<sup>1</sup>), 6.32 (с, 1H, C<sup>β</sup>H<sup>2</sup>), 7.31 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.34 (д, 1H, J=8.2, CH<sub>Ar</sub>), 7.38 (д, 1H, J=7.9, CH<sub>Ar</sub>), 7.62 (т, 1H, J=8.0, CH<sub>Ar</sub>).

**п-МАФАц** 2.29 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 7.19 (с, 2H, 2CH<sub>Mal</sub>), 7.25 (д, 2H, J=7.9, 2CH<sub>Ar</sub>), 7.38 (д, 2H, J=8.0, 2CH<sub>Ar</sub>).

**м-ЕНДФАц** 1.60 (с, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.27 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.33 (с, 2H, 2CH), 3.49 (с, 2H, 2CHCO), 6.23 (с, 2H, HC=CH), 6.93 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.03 (д, 1H, J=7.7, CH<sub>Ar</sub>), 7.17 (д, 1H, J=7.9, CH<sub>Ar</sub>), 7.48 (т, 1H, J=7.9, CH<sub>Ar</sub>).

## 2.6. Методика визначення вмісту додатку в ПС за даними ІЧ-спектроскопії.

ІЧ-спектри (рис. 2.2) розчинів в тетрахлорметані (C=0,1 моль/л) ПС та його модифікованих зразків і механічних сумішей ПС+м-ЕНДФАц з вмістом додатку від 1 до 10% моль знімали на спектрофотометрі NIXUS-475 (Micolet) в інтервалі 900-4000 см<sup>-1</sup>.

Вміст додатку визначали за інтенсивністю валентних коливань трьох карбонільних груп: дві з яких знаходяться в імідному кільці [293], а третя – естерна [294] ( $\nu_{C=O} = 1793 - 1689 \text{ см}^{-1}$ ). За даними ІЧ-спектрів розчинів механічних сумішей полімеру з імідофенілпохідним – ПС+м-ЕНДФАц, приклад якого наведено на рис. 2.2, крива 2, при варіюванні концентрації додатку від 1 до 10% моль будували калібрувальні криві: залежність пікової інтенсивності менш інтенсивного (рис. 2.3) та інтегральної інтенсивності більш інтенсивного (рис. 2.4) валентних коливань карбонільних груп від вмісту м-ЕНДФАц.

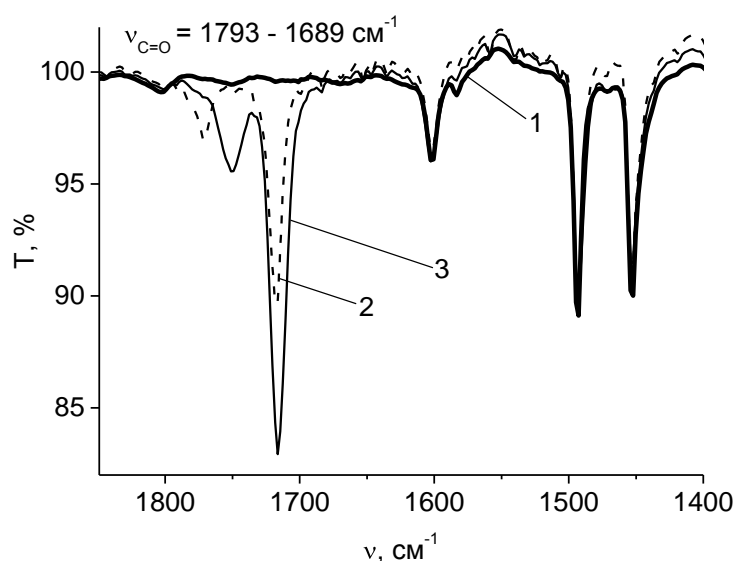


Рис. 2.2. Фрагменти ІЧ-спектрів для ПС-1, механічної суміші ПС+м-ЕНДФАц-2 та ПС-м-ЕНДФМА-3 при введенні 3 % моль додатку.

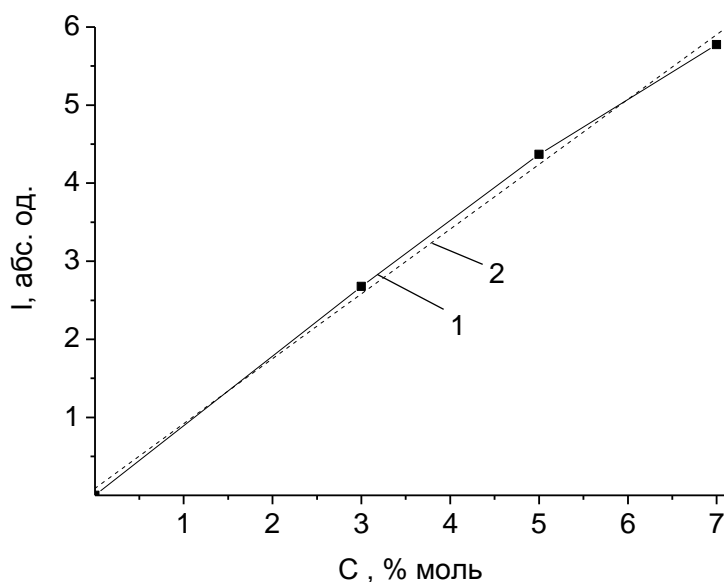


Рис.2.3. Залежність пікової інтенсивності менш інтенсивного валентних коливань карбонільних груп ( $\nu_{C=O} = 1793 - 1689 \text{ см}^{-1}$ ) від вмісту додатку -1 та усереднена пряма -2.

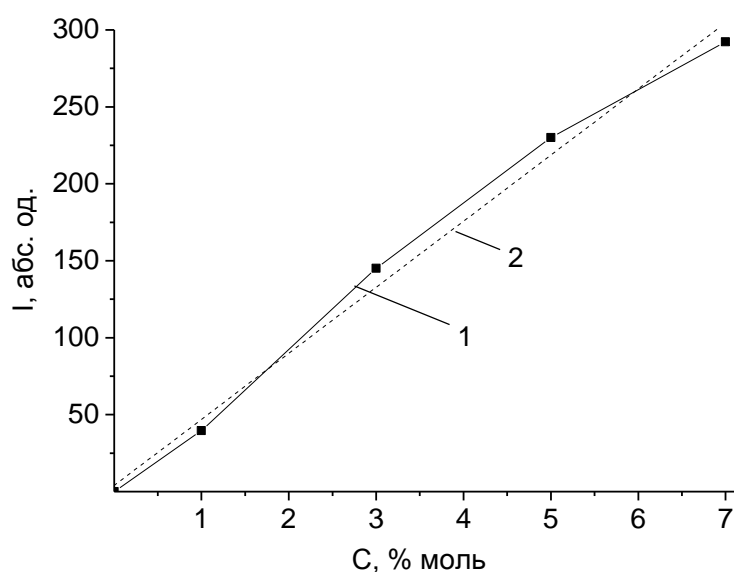


Рис. 2.4. Залежність інтегральної інтенсивності більш інтенсивного валентних коливань карбонільних груп ( $\nu_{C=O} = 1793- 1689 \text{ см}^{-1}$ ) від вмісту додатку-1 та усереднена пряма-2.

За калібрувальними кривими одержано рівняння прямої:  $y = 0.8306x + 0.0899$ , коефіцієнт лінійної кореляції  $R^2 = 0.9973$  (за піковою інтенсивністю) та  $y = 42.939x + 3.9927$ ,  $R^2 = 0.9918$  (за інтегральною інтенсивністю) було визначено

склад зразків ПС, що містять добавки імідофеніл(мет)акрилатів.

## **2.7. Метод термопрограмованої десорбції з мас-спектрометричною реєстрацією десорбованих частинок**

Дослідження продуктів деструкції ПС та його модифікованих зразків проведено за допомогою методу термодесорбції з мас-спектрометричним аналізом десорбованих частинок (метод іонізації – електронний удар). Зразки вакуумувалися до тиску  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  Па. Зйомку спектрів проводили в температурному інтервалі 20-800°C, при швидкості нагрівання 10 °C/хв., наважка зразка складала 1 мг. Для реєстрації десорбованих з поверхні каталізаторів частинок використовували однополярний квадрупольний мас-спектрометр MX7304A.

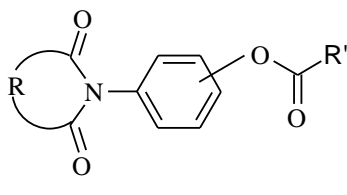
## РОЗДІЛ 3

ТЕРМОСТАБІЛЬНІСТЬ МОДИФІКОВАНОГО ПОЛІСТИРОЛУ  
В АТМОСФЕРІ ПОВІТРЯ

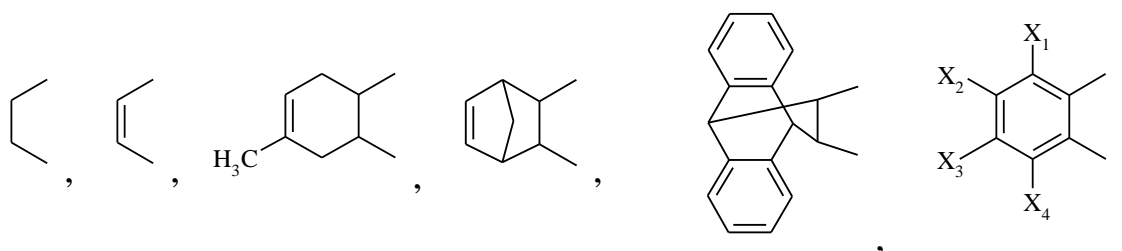
**3.1. Одержання ПС модифікованого додатками імідофеніл(мет)-акрилатів**

Раніше проведені на кафедрі хімії високомолекулярних сполук дослідження впливу деяких ковалентно введених додатків на основі амінопохідних на деструкцію вінілових полімерів та їх кополімерів показало, що деякі з таких додатків проявляють термостабілізуючий ефект до вище вказаних полімерів (див. розділ 1.2.2.1). В продовженні цього напрямку нами проведено дослідження впливу додатків діацильованих похідних амінофенілметакрилату на термостабільність ПС.

Для створення модифікованих імідофеніл(мет)акрилатами зразків ПС використовувались: ацильовані оксифенілмалеїмід, оксифенілсукцинімідні похідні, що є продуктами конденсації за Дільсом-Альдером оксифенілмалеїмїду з дієнами різної молекулярної архітектури та деякі оксифенілфталімідні похідні, структуру яких можна представити загальною формулою:

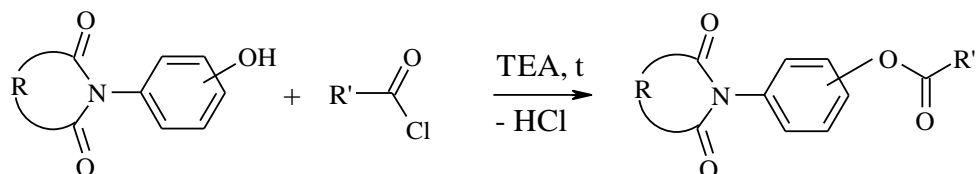


де  $R' = -CH=CH_2$ ,  $-C(CH_3)=CH_2$ ;  $R =$  радикал:



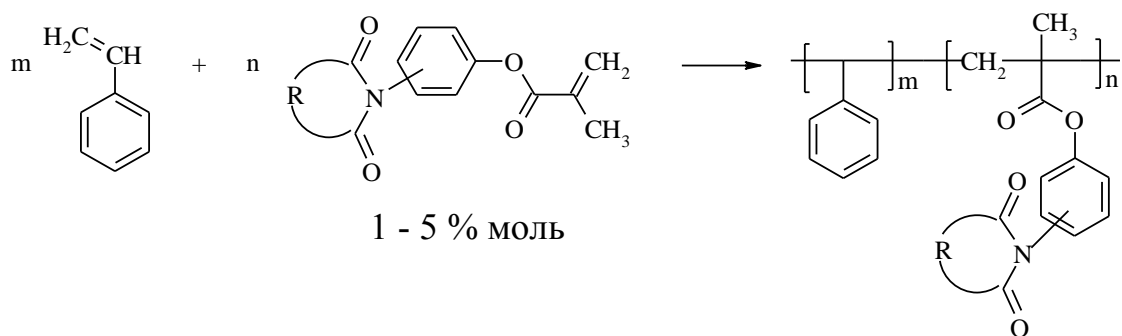
а саме: п-СІФМА, п-МАФМА, п-МТГФТІФМА, п- та м-ЕНДФМА, п- та м-АНТРИФА, п-АНТРИФМА, м-ФТІФМА, м-НФТІФМА та м-ПХФТІФМА.

Ацильовані оксифенілмалеїмід, оксифенілсукцинімідні та оксифенілфталімідні похідні отримували за описаною методикою [50, 51]:



де R та R' наведені вище.

ПС та його модифіковані зразки з 1-7% моль додатку були одержані радикальною термоініційованною полімеризацією (вихід полімеру  $30 \pm 2\%$ ) (див. розд. 2.2.1). Полімеризація ПС модифікованого додатком імідофеніл(мет)-акрилату відбувається за схемою:



де R- наведено вище.

Для порівняння термостабільності модифікованого імідофеніл(мет)акрилатами ПС при їх ковалентному введенні і методі механічного змішування додатку з полімером були зроблені механічні суміші ПС з вмістом відповідних імідофенілацетатів 1-3% моль: ПС+п-МАФАц, ПС+м-ЕНДФАц.

### 3.2. Вплив додатків імідофеніл(мет)акрилатів на термостабільність полістиролу в атмосфері повітря

Термостабільність ПС та його модифікованих зразків вивчали методом динамічного термогравіметричного аналізу, який є широко відомим методом

дослідження процесів термічного розкладу і термоокиснювальної деструкції полімерів [295]. Виділення або поглинання тепла, якими супроводжуються процеси деструкції, вивчали за допомогою диференційної скануючої калориметрії, яка є традиційним методом дослідження теплових ефектів різноманітної природи [296].

Перш за все було перевірено вплив додатку м-АМАФМА - перехідної сполуки між моно- та диацильованими похідними амінофеніл(мет)акрилату, який при нагріванні перетворюється в диацильовану циклічну сполуку, на термостабільність ПС. Виявилось, що ковалентно введений в ПС додаток м-АМАФМА, при введенні 3 % моль не змінює характер термоокиснювальної деструкції ПС (рис. 3.2.1, 3.2.2), але впливає на характеристичні температури процесу (табл. 3.2.1): різниця між значеннями  $T_{\text{поч.}}$  для ПС-п-АМАФМА і немодифікованого ПС складає  $25^\circ$  і зберігається при переході від  $T_{10\%}$  до  $T_{\text{макс.}}$ , тобто м-АМАФМА виступає як ефективний інгібітор термоокиснювальної деструкції ПС.

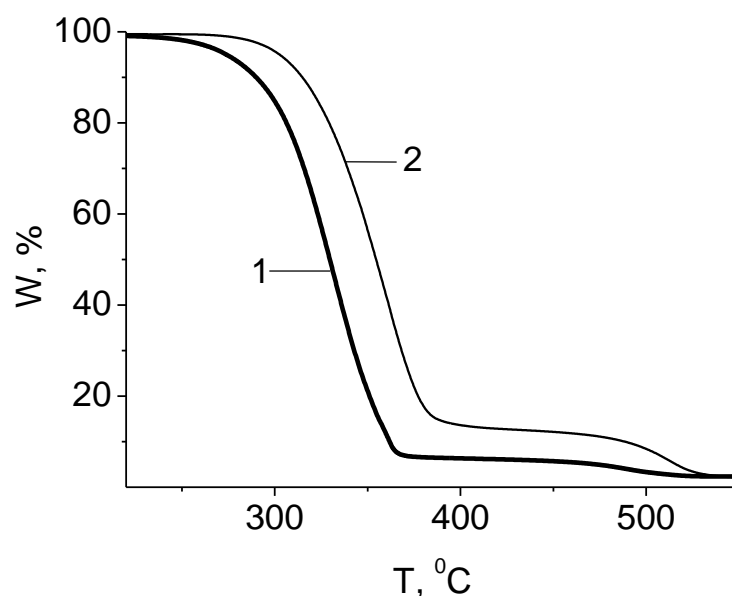


Рис. 3.2.1. Фрагменти ТГ кривих деструкції в атмосфері повітря ПС – (1), ПС-м-АМАФМА – (2) при введенні 3 % моль додатку.

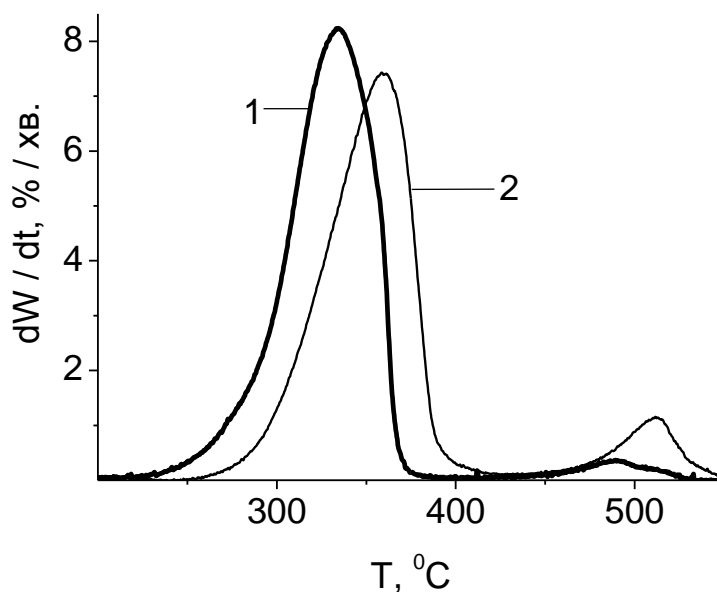


Рис. 3.2.2. Фрагменти ДТГ кривих деструкції в атмосфері повітря ПС – (1), ПС-м-АМАФМА – (2) при введенні 3 % моль додатку.

Таблиця 3.2.1

#### Характеристичні температури деструкції модифікованого ПС

| Зразок          | $T_{\text{поч.}}, ^\circ\text{C}$ | $T_{10\%}, ^\circ\text{C}$ | $T_{20\%}, ^\circ\text{C}$ | $T_{40\%}, ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{макс.}}, ^\circ\text{C}$ |
|-----------------|-----------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------------------------|
| ПС              | 240                               | 290                        | 307                        | 323                        | 334                                |
| ПС- 3% м-АМАФМА | 265                               | 315                        | 332                        | 347                        | 360                                |

Далі було досліджено термостабільність одержаних зразків ПС модифікованих імідофеніл(мет)акрилатами. Результати термогравіметричних досліджень показали (рис. 3.2.3 - 3.2.6), що термоокиснювальна деструкція ПС та його модифікованих зразків відбувається в дві стадії: I стадія при 240 - 430°C та II стадія при більш високих температурах (370 - 550°C). Автори роботи [284] вказують на те, що дві стадії термоокиснювальної деструкції спостерігаються у випадку зшитих зразків ПС, а лінійний ПС деструктує в одну стадію [297]. Для зшитих зразків ПС в результаті протікання I стадії утворюється залишок, який, в залежності від зшиваючих агентів, не розкладається [285] або деструктує при більш високих температурах (II стадія процесу) [298].

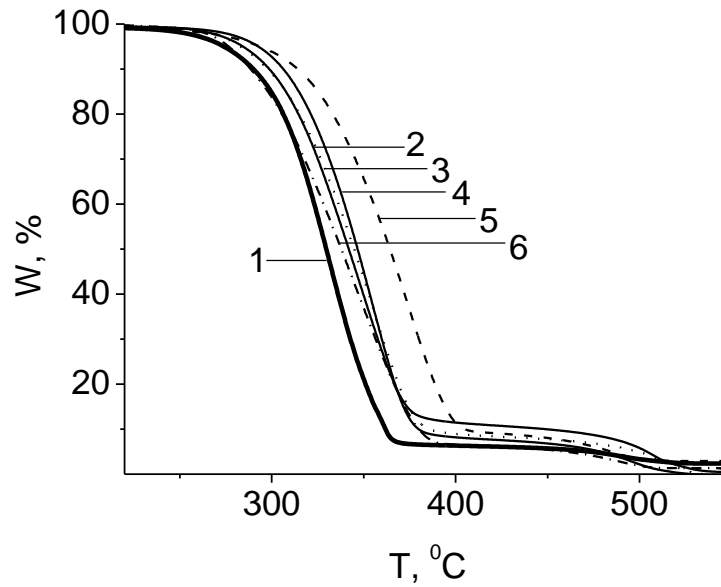


Рис. 3.2.3. Фрагменти ТГ кривих деструкції в атмосфері повітря ПС – (1), ПС-п-МАФМА – (2), ПС-п-АНТРИФМА – (3), ПС-п-МТГФТИФМА – (4), ПС-п-ЕНДФМА – (5) та ПС-п-СІФМА – (6) при введенні 1 % моль додатку.

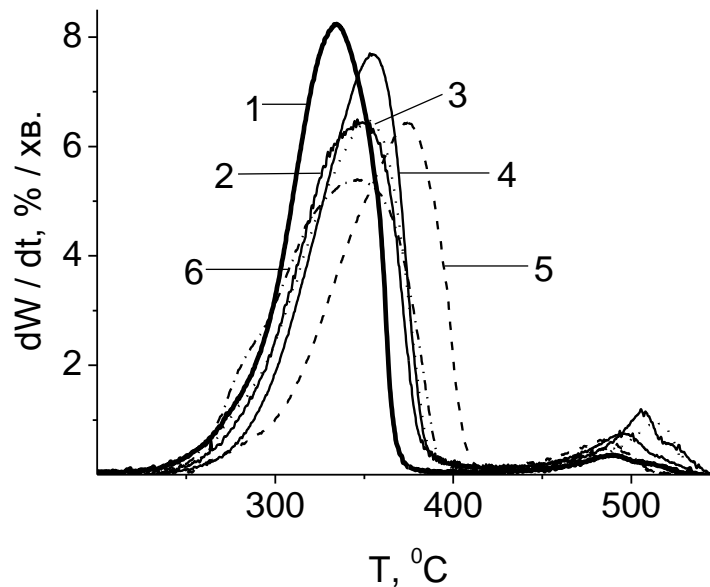


Рис. 3.2.4. Фрагменти ДТГ кривих деструкції в атмосфері повітря ПС – (1), ПС-п-МАФМА – (2), ПС-п-АНТРИФМА – (3), ПС-п-МТГФТИФМА – (4), ПС-п-ЕНДФМА – (5) та ПС-п-СІФМА – (6) при введенні 1 % моль додатку.

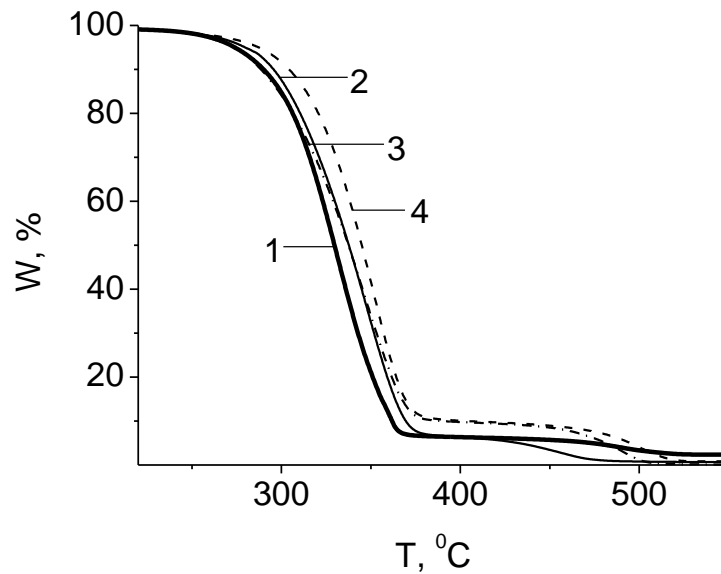


Рис. 3.2.5. Фрагменти ТГ кривих деструкції в атмосфері повітря ПС – (1), ПС-м-ФТІФМА– (2), ПС-м-ПХФТІФМА– (3) та ПС-м-НФТІФМА – (4) при введенні 1 % моль додатку.

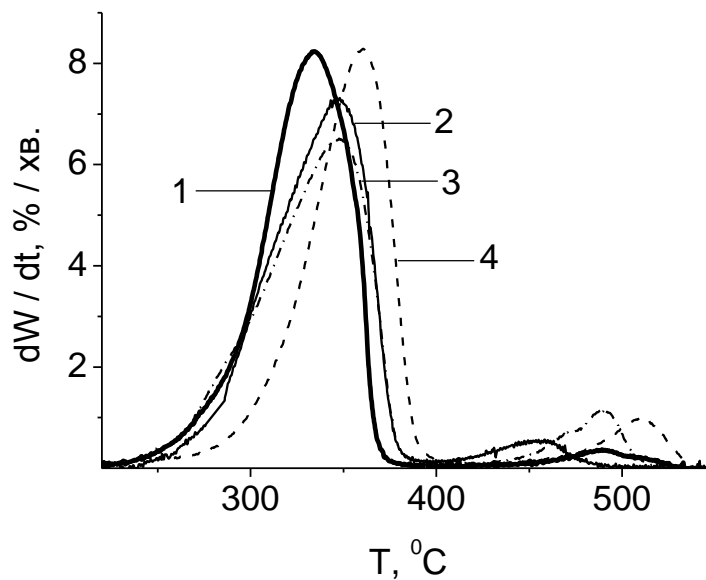


Рис. 3.2.6. Фрагменти ТГ кривих деструкції в атмосфері повітря ПС – (1), ПС-м-ФТІФМА– (2), ПС-м-ПХФТІФМА– (3) та ПС-м-НФТІФМА – (4) при введенні 1 % моль додатку.

В той же час, існують дослідження [282], де вказується, що ПС в

термоокиснювальних умовах деструктує в дві стадії. Під час протікання I стадії деструкції ПС утворюється тимчасовий залишок, який далі деструктує при вищих температурах. Автори пов'язують появу цього залишку з наступним: кисень ініціює деполімеризацію ПС [299], в результаті чого утворюються пероксиди, які, власне, і сприяють виникненню тимчасового залишку [300], кількість якого може збільшуватись при застосуванні термостабілізуючих додатків і змінюється при варіюванні швидкості нагрівання полімеру при термогравіметричному аналізі [282]. Фактично, ми одержали результати подібні до представлених в роботі [282], а саме: як немодифікований ПС, так і його модифіковані зразки деструктують в дві стадії. I стадія термоокиснювальної деструкції ПС, де відбувається окиснення полімеру та його деполімеризація [6, 181], супроводжується розмитим екзотермічним і чітким ендотермічним ефектами (рис. 3.2.7). На II стадії, яка супроводжується інтенсивним екзотермічним ефектом (рис. 3.2.7), відбувається деструкція тимчасового залишку.

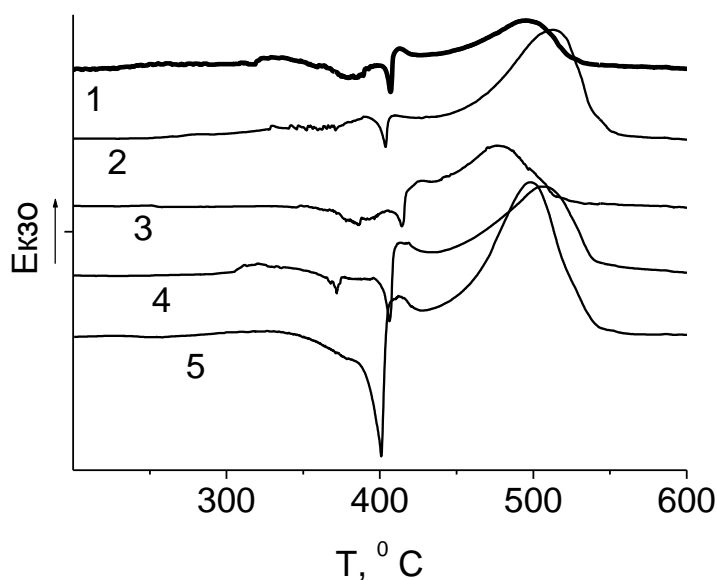


Рис. 3.2.7. Фрагменти ДСК кривих деструкції в атмосфері повітря ПС – (1), ПС-п-МАФМА – (2), ПС-п-АНТРИФМА – (3), ПС-п-ЕНДФМА – (4) та ПС-м-НФТИФМА – (5) при введенні 1 % моль додатку.

### Характеристичні температури деструкції модифікованого ПС

| Зразок             | T <sub>поч.</sub> , °C | T <sub>10%</sub> , °C | T <sub>20%</sub> , °C | T <sub>40%</sub> , °C | T <sub>макс.</sub> , °C |
|--------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|
| ПС                 | 240                    | 290                   | 307                   | 323                   | 334                     |
| ПС- 1% п-МАФМА     | 248                    | 299                   | 315                   | 334                   | 351                     |
| ПС- 3% п-МАФМА     | 248                    | 306                   | 328                   | 357                   | 376                     |
| ПС- 1% п-МТГФТІФМА | 256                    | 306                   | 323                   | 340                   | 356                     |
| ПС- 3% п-МТГФТІФМА | 272                    | 323                   | 340                   | 359                   | 373                     |
| ПС- 1% п-ЕНДФМА    | 248                    | 314                   | 333                   | 356                   | 375                     |
| ПС- 3% п-ЕНДФМА    | 248                    | 327                   | 348                   | 376                   | 398                     |
| ПС- 1% п-АНТРИФМА  | 248                    | 298                   | 315                   | 336                   | 354                     |
| ПС- 3% п-АНТРИФМА  | 248                    | 309                   | 332                   | 359                   | 387                     |
| ПС- 1% м-НФТІФМА   | 248                    | 304                   | 321                   | 338                   | 360                     |
| ПС- 3% м-НФТІФМА   | 248                    | 308                   | 331                   | 358                   | 367                     |

Слід відзначити, що кількість і термічна стійкість цього тимчасового залишку залежить від природи введеного додатку. Так, наприклад: для ПС модифікованого 1% моль п-АНТРИФМА, п-ЕНДФМА та п-МТГФТІФМА кількість тимчасового залишку складає 10%, м-НФТІФМА – 11%, а п-МАФМА – 13%, в той час як для немодифікованого ПС, кількість тимчасового залишку складає 7%.

Застосовані добавки імідофенілметакрилатів при введенні 1 % моль не змінюють характер термоокиснювальної деструкції ПС (див. рис. 3.2.3-3.2.6), але по-різному впливають на характеристичні температури процесу (табл. 3.2.2).

Так, додатки п-СІФМА (див. рис. 3.2.3, 3.2.4, крива б), м-ФТІФМА та м-ПХФТІФМА (див. рис. 3.2.5, 3.2.6, криві 2, 3) майже не впливають на процес деструкції ПС, тому далі розглядатися не будуть. Натомість, введення додатків

п-АНТРИФМА (див. рис. 3.2.3, 3.2.4, крива 3), п-МАФМА (див. рис. 3.2.3, 3.2.4, крива 2), м-НФТИФМА (див. рис. 3.2.5, 3.2.6, крива 4) та п-ЕНДФМА (див. рис. 3.2.3, 3.2.4, крива 5) помітно впливає на термостабільність ПС. Вони зсувають  $T_{\text{поч. деструкції ПС}}$  в бік більш високих температур на  $8^\circ$  (табл. 3.2.2). Що стосується  $T_{10\%}$ ,  $T_{20\%}$ ,  $T_{40\%}$  та  $T_{\text{макс.}}$ , то п-МАФМА зсуває їх значення в бік більш високих температур на  $9^\circ$ ,  $8^\circ$ ,  $11^\circ$  та  $17^\circ$ ; п-АНТРИФМА  $8^\circ$ ,  $8^\circ$ ,  $13^\circ$  та  $20^\circ$ , м-НФТИФМА  $14^\circ$ ,  $14^\circ$ ,  $15^\circ$  та  $26^\circ$ , а п-ЕНДФМА на  $24^\circ$ ,  $26^\circ$ ,  $33^\circ$  та  $41^\circ$  відповідно (див. табл. 3.2). Видно, що різниця між значеннями характеристичних температур для цих зразків і немодифікованого ПС збільшується при переході від  $T_{10\%}$  до  $T_{\text{макс.}}$ . Тобто, ця група додатків проявляє уповільнюючу дію на швидкість деструкції ПС, ефективність якої зростає в ряду п-МАФМА < п-АНТРИФМА < м-НФТИФМА < п-ЕНДФМА. Введення 1% моль додатку п-МТГФТИФМА суттєво впливає на температуру початку деструкції ПС (див. рис. 3.2.3, 3.2.4, крива 4). При цьому різниця  $T_{\text{поч.}}$  для модифікованого і немодифікованого зразків складає  $16^\circ$  та практично не змінюється при переході від  $T_{10\%}$  до  $T_{40\%}$ , тобто МТГФТИФМА виступає ефективним інгібітором деструкції ПС (див. табл. 3.2.2).

Для додатків, які проявляють антиоксидантну (стабілізуючу) дію щодо ПС при введенні у кількості 1% моль, було перевірено вплив збільшення їх концентрацій до 3 % моль на ефективність її виявлення (рис. 3.2.8, 3.2.9).

Виявилось, що при введенні 3 % моль для всіх додатків, які уповільнюють деструкцію ПС,  $T_{\text{поч. деструкції}}$ , як і у випадку 1 % моль вмісту, зсувається на  $8^\circ$  в бік більш високих температур (див. табл. 3.2.2). А от  $T_{10\%}$ ,  $T_{20\%}$ ,  $T_{40\%}$  та  $T_{\text{макс.}}$  для цих зразків зсуваються більш суттєво в високотемпературну область, у порівнянні з відповідними для зразків, що містять 1 % моль додатку. Так, вище вказані характеристичні температури зсуваються в бік більш високих температур для ПС-п-МАФМА – на  $16^\circ$ ,  $21^\circ$ ,  $34^\circ$  та  $42^\circ$ ; п-АНТРИФМА – на  $19^\circ$ ,  $25^\circ$ ,  $36^\circ$  та  $53^\circ$ ; ПС-м-НФТИФМА на  $18^\circ$ ,  $24^\circ$ ,  $35^\circ$  та  $35^\circ$ ; ПС-п-ЕНДФМА – на  $37^\circ$ ,  $41^\circ$ ,  $53^\circ$  та  $64^\circ$ , відповідно (див. табл. 3.2.2).

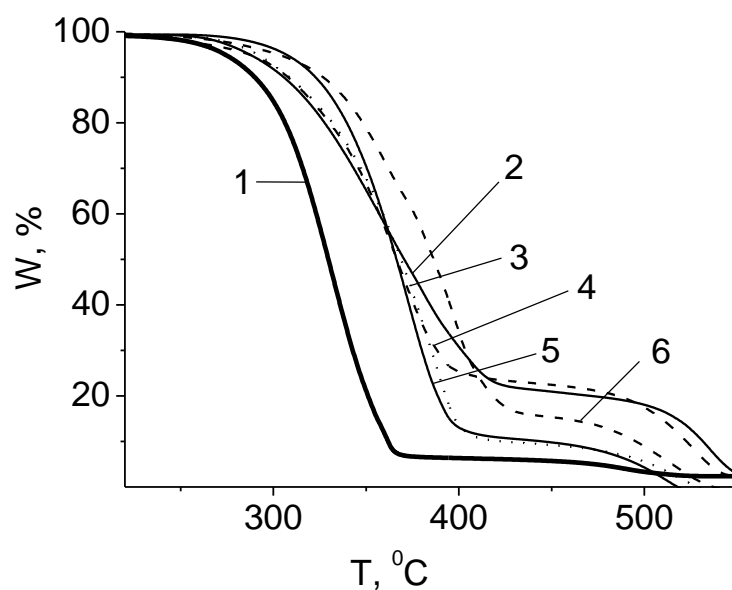


Рис. 3.2.8. Фрагменти ТГ кривих деструкції в атмосфері повітря ПС – (1), ПС-п-МАФМА – (2), ПС-п-АНТРИФМА – (3), ПС-м-НФТИФМА – (4), ПС-п-МТГФТИФМА – (5) та ПС-п-ЕНДФМА – (6) при введенні 3 % моль додатку.

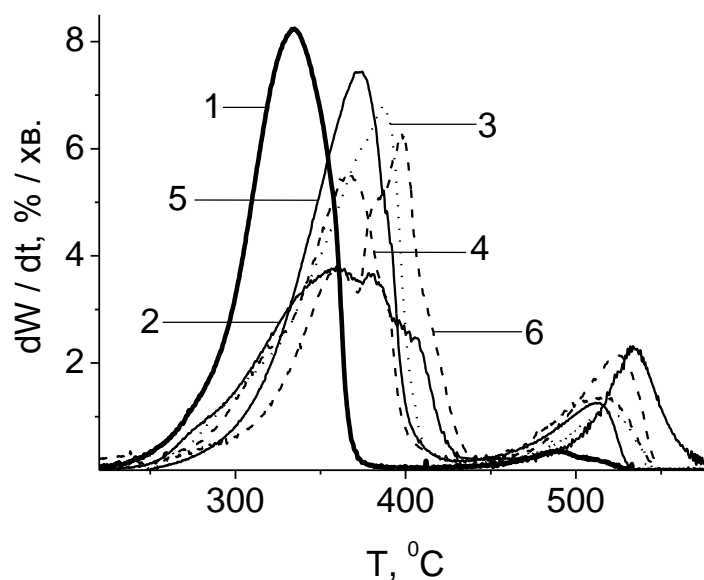


Рис. 3.2.9. Фрагменти ДТГ кривих деструкції в атмосфері повітря ПС – (1), ПС-п-МАФМА – (2), ПС-п-АНТРИФМА – (3), ПС-м-НФТИФМА – (4), ПС-п-МТГФТИФМА – (5) та ПС-п-ЕНДФМА – (6) при введенні 3 % моль додатку.

п-МТГФТІФМА (рис. 3.2.8, 3.2.9, крива 5) зсуває  $T_{\text{поч.}}$  деструкції на  $32^\circ$  в область більш високих температур, і ця різниця між значеннями для ПС-п-МТГФТІФМА і немодифікованого ПС зберігається при переході від  $T_{\text{поч.}}$  до  $T_{\text{макс.}}$  (див. табл. 3.2). Тобто, ефективність уповільнюючої дії п-МАФМА < п-АНТРИФМА < м-НФТІФМА < п-ЕНДФМА та інгібуючої дії п-МТГФТІФМА збільшується при підвищенні їх кількісного введення в ПС (див. табл. 3.2). При підвищенні кількісного введення додатку до ПС також збільшується кількість тимчасового залишку, який розкладається при більш високій температурі (див. рис. 3.2.3-3.2.6, 3.2.8 та 3.2.9), що узгоджується з даними, наведеними в роботі [282]. Особливо помітно кількість тимчасового залишку зростає для ПС-п-ЕНДФМА, ПС-п-МАФМА та ПС-м-НФТІФМА і складає 17, 23 та 25%, відповідно.

Отже, досліджені добавки імідофеніл(мет)акрилатів характеризуються різною ефективністю стабілізуючої дії щодо ПС. В першу чергу це пов'язано з різною хімічною активністю додатків або продуктів їх розпаду щодо взаємодії з киснем та вільними радикалами [7, 31]. Оскільки деякі добавки імідофеніл(мет)акрилатів, такі як: п-МТГФТІФМА, п-ЕНДФМА та п-АНТРИФМА, є продуктами конденсації оксифенілмалеїміду з відповідними дієнами за реакцією Дільса-Альдера, то можна припустити, що їх термостабілізуюча здатність може бути пов'язана з температурою проходження ретро-дієнної реакції. Тому нами було зроблено термічний аналіз відповідних неметакрильованих оксифенілмалеїміду, що містять циклопентадієновий, метилбутадієновий або антраценовий фрагмент, а також, для порівняння неметакрильованого оксифенілмалеїміду. Процес руйнування неметакрильованого оксифенілмалеїміду починається при  $172^\circ$  (рис. 3.2.10, крива 6), тобто при температурі, яка набагато нижче температури початку деструкції ПС (див. рис. 3.2.10, 3.2.11, крива 1, табл. 3.2.2) і проходить в три стадії в широкому температурному інтервалі (рис. 3.2.11, крива 2). Можливо тому, п-МАФМА мало впливає на початок деструкції ПС, але подальше накопичення

продуктів його деструкції, уповільнює загальну швидкість деструкції ПС (рис. 3.2.10, крива 2, табл. 3.2.2).

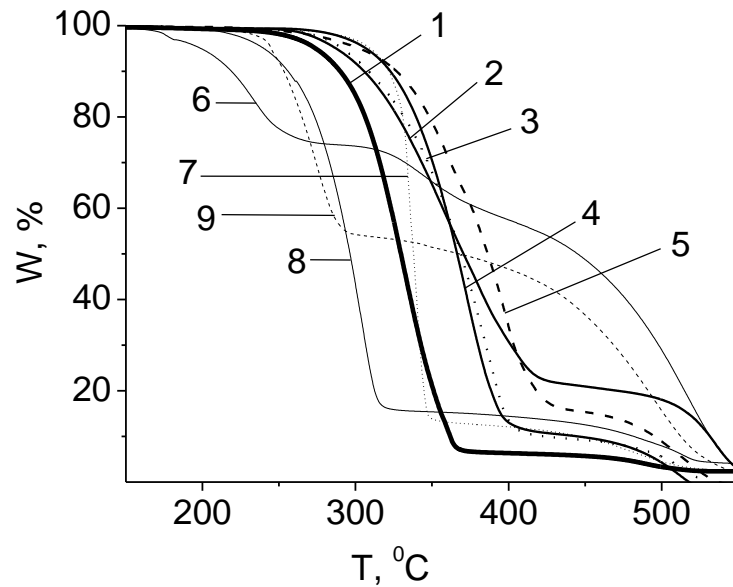


Рис. 3.2.10. Фрагменти ТГ кривих деструкції в атмосфері повітря ПС – (1), ПС-п-МАФМА – (2), ПС-п-АНТРИФМА – (3), ПС-п-МТГФТИФМА – (4) і ПС-п-ЕНДФМА – (5) при введенні 3 % моль додатку і неметакрильованих оксифенілмалеїмїду – (6), та його продуктів конденсації, що містять антраценовий – (7), метилбутадієновий – (8) і циклопентадієновий – (9) фрагменти.

Неметакрильований оксифенілмалеїмід, з якого в умовах ретродієнної реакції утворюється метилбутадієн, руйнується в одну стадію з досить великою швидкістю (див. рис. 3.2.10, крива 8, 3.2.11, крива 4) і починається цей процес на  $35^\circ$  нижче початку деструкції ПС. Завдяки цьому (утворенню дієну), можливо і відбувається суттєва затримка початку руйнування ПС модифікованого додатком п-МТГФТИФМА (на  $32^\circ$ ) (рис. 3.2.10, крива 4, табл. 3.2.2).

Неметакрильований оксифенілмалеїмід, що містить циклопентадієновий фрагмент, руйнується в дві стадії (див. рис. 3.2.10, крива 9, рис. 3.2.11, крива 5), і цей процес починається при  $228^\circ$ , тобто майже перед початком деструкції ПС (див. рис. 3.2.10, 3.2.11, крива 1, табл. 3.2.2). Продукти, що утворюються на I

стадії його руйнування, і які складають 30% від маси зразка, незначно впливають на  $T_{\text{поч.}}$  деструкції ПС, але найбільш суттєво з усіх досліджених додатків уповільнюють швидкість деструкції ПС на початкових і на кінцевих стадіях процесу (рис. 3.2.10, крива 5).

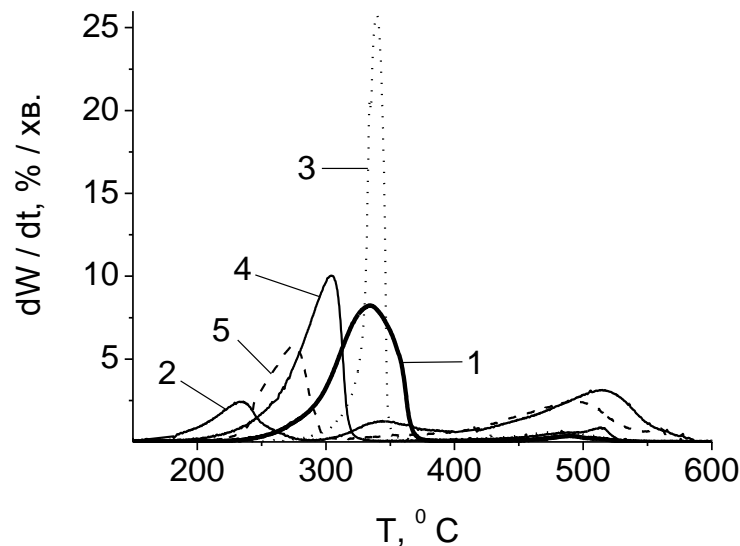


Рис. 3.2.11. Фрагменти ДТГ кривих деструкції в атмосфері повітря ПС – (1), неметакрильованих оксифенілмалеїмїду – (2), та його продуктів конденсації, що містять антраценовий – (3), метилбутадієновий – (4) і циклопентадієновий – (5) фрагменти.

Неметакрильований оксифенілмалеїмід, що містить фрагмент антрацену, руйнується в I стадію у вузькому температурному інтервалі з дуже великою швидкістю (див. рис. 3.2.10, крива 7, 3.2.11, крива 3), але цей процес починається при  $250^{\circ}\text{C}$ , тобто після початку деструкції ПС (див. рис. 3.2.10, 3.2.11, крива 1, табл. 3.2.2). Імовірно тому, п-АНТРИФМА мало впливає на початок деструкції ПС, але уповільнює сам процес (рис. 3.2.10, крива 3).

Таким чином, якщо порівняти термічну стійкість самих додатків з термостабільністю ПС (рис. 3.2.10, 3.2.11), то видно, що температура термічної деструкції модифікатора, наряду з іншими факторами [7, 31], також впливає на ефективність його термостабілізуючої дії щодо ПС. Додатки, які починають руйнуватися при температурах нижчих, але близьких до температури початку деструкції ПС – п-МТГФТІФМА та п-ЕНДФМА проявляють найбільш

ефективну відповідно інгібуючу та уповільнюючу дію на деструкцію ПС. Тобто при пошуку ефективних стабілізаторів ПС треба враховувати термостабільність самих додатків у порівнянні з відповідною для полімеру.

На прикладі додатку п-ЕНДФМА, який найбільш ефективно уповільнює процес деструкції ПС (див. табл. 3.2.2, рис. 3.2.3, 3.2.8), було досліджено вплив збільшення кількості його введення від 1 до 7 % моль на ефективність антиоксидантної дії щодо ПС (рис. 3.2.12 - 3.2.14, табл. 3.2.3).

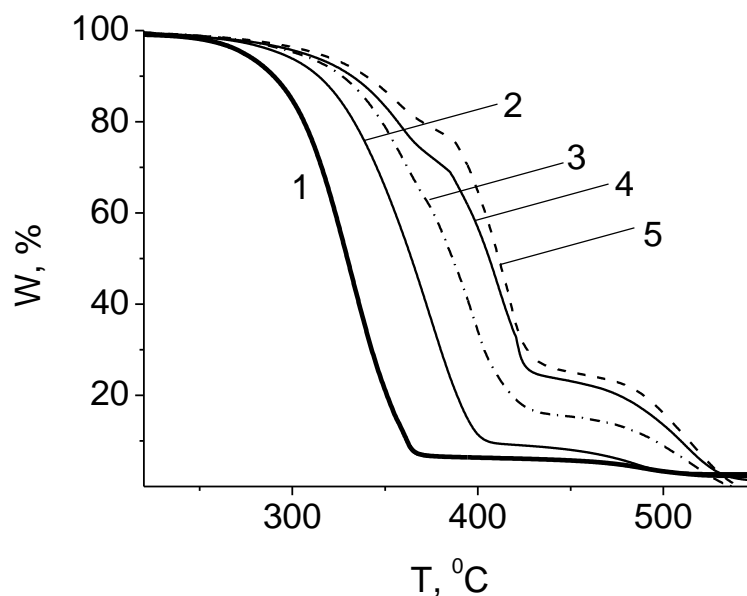


Рис. 3.2.12. Фрагменти ТГ кривих деструкції в атмосфері повітря ПС – (1) та ПС-п-ЕНДФМА при введенні 1 – (2), 3 – (3), 5 – (4) і 7 % моль – (5) додатку.

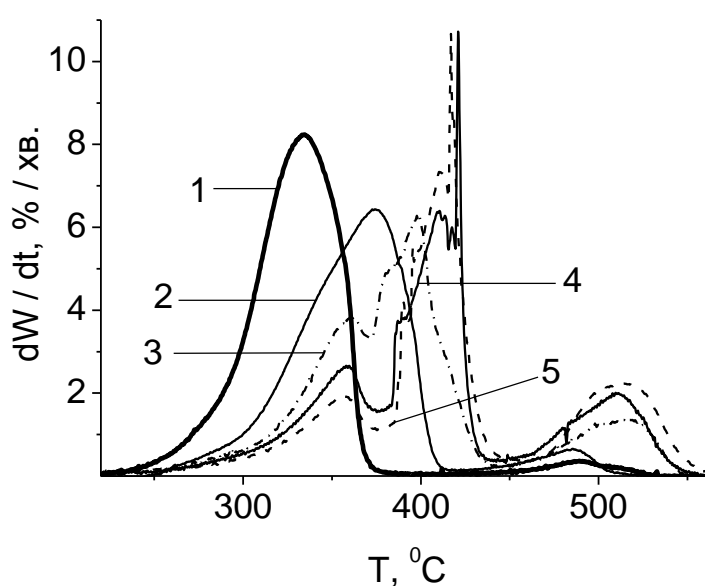


Рис. 3.2.13. Фрагменти ДТГ кривих деструкції в атмосфері повітря ПС – (1) та ПС-п-ЕНДФМА при введенні 1 – (2), 3 – (3), 5 – (4) і 7 % моль – (5) додатку.

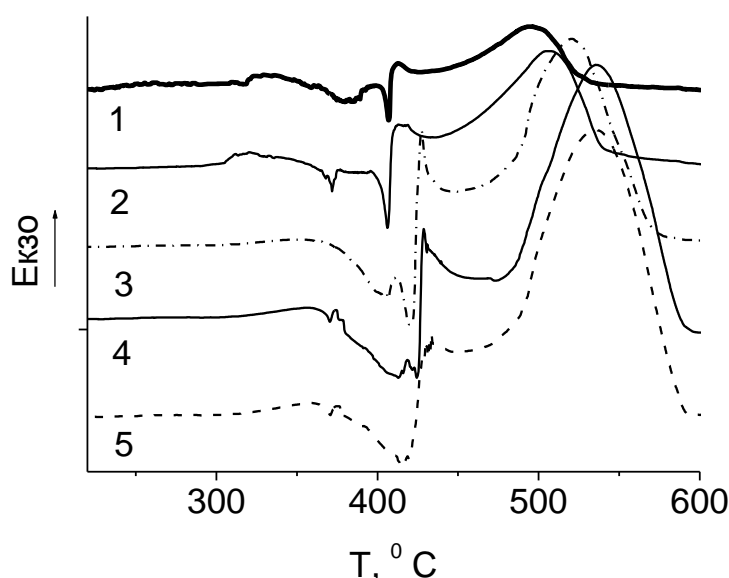


Рис. 3.2.14. Фрагменти ДСК кривих деструкції в атмосфері повітря ПС – (1) та ПС-п-ЕНДФМА при введенні 1 – (2), 3 – (3), 5 – (4) і 7 % моль – (5) додатку.

Таблиця 3.2.3

**Характеристичні температури деструкції модифікованого ПС  
при введенні п-ЕНДФМА від 1 до 7% моль**

| Зразок          | $T_{\text{поч.}}, ^\circ\text{C}$ | $T_{10\%}, ^\circ\text{C}$ | $T_{20\%}, ^\circ\text{C}$ | $T_{40\%}, ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{макс.}}, ^\circ\text{C}$ |
|-----------------|-----------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------------------------|
| ПС              | 240                               | 290                        | 307                        | 323                        | 334                                |
| ПС- 1% п-ЕНДФМА | 248                               | 314                        | 333                        | 356                        | 375                                |
| ПС- 3% п-ЕНДФМА | 248                               | 327                        | 348                        | 376                        | 398                                |
| ПС- 5% п-ЕНДФМА | 248                               | 332                        | 357                        | 397                        | 421                                |
| ПС- 7% п-ЕНДФМА | 248                               | 340                        | 370                        | 404                        | 417                                |

Одержані результати показали, що збільшення вмісту цього додатку не впливає на початок деструкції ПС (див. табл. 3.2.3). При зростанні кількості введення додатку п-ЕНДФМА від 1 до 5 % моль спостерігається поступове зміщення значень температур екзо- та ендотермічного ефектів (див. рис. 3.2.14) і характеристичних температур деструкції в високотемпературну область (див. табл. 3.2.3), які при подальшому зростанні кількості додатку до 7 % моль змінюються вже не суттєво (рис. 3.2.15.). Тобто, при стабілізації ПС додатками

імідофеніл(мет)акрилатів оптимальною концентрацією при їх введенні є  $\sim 5\%$  моль.

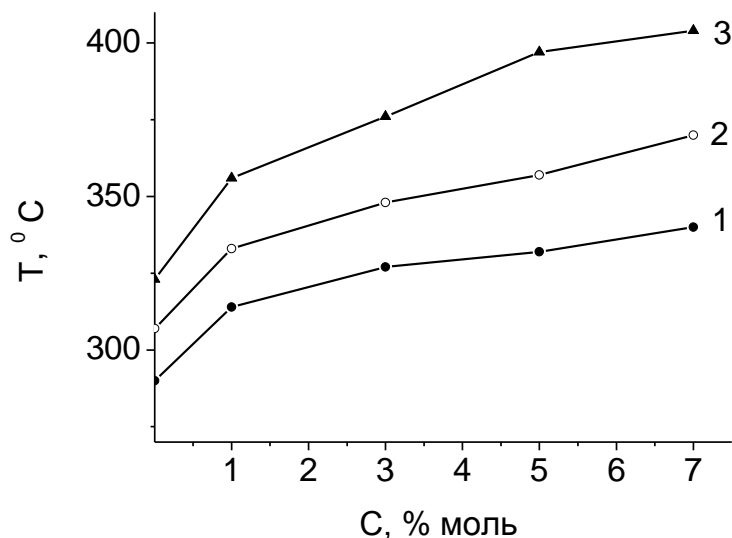


Рис. 3.2.15. Характеристичні температури термоокиснювальної деструкції:  $T_{10\%}$  – (1),  $T_{20\%}$  – (2) та  $T_{40\%}$  – (3) ПС-п-ЕНДФМА, в залежності від кількості введення додатку.

Для деяких додатків імідофеніл(мет)акрилатів було перевірено вплив ізомерії (мета- або пара-ізомер) та їх акрилових або метакрилових похідних на термостабілізуючу здатність щодо ПС. Різниця значень характеристичних температур для ПС-п-ЕНДФМА (рис. 3.2.16, 3.2.17, криві 3 і 5) і ПС-м-ЕНДФМА (рис. 3.2.16, 3.2.17, криві 2 і 4) при концентрації введення додатку 1 та 3 % моль в деяких випадках складає не більше ніж  $2^\circ$  (табл. 3.2.4). Характеристичні температури деструкції ПС-п-АНТРИФМА (рис. 3.2.18, 3.2.19, криві 2 і 5), ПС-п-АНТРИФА (рис. 3.2.18, 3.2.19, криві 3 і 6) і ПС-м-АНТРИФА (рис. 3.2.18, 3.2.19, криві 4 і 7) також відрізняються не більше ніж на  $2^\circ$  (див. табл. 3.2.4). Отже, ізомерія додатку мономеру (мета- або пара-похідна) та наявність акрилату або метакрилату практично не впливають на ефективність антиоксидантної дії додатку щодо ПС (див. табл. 3.2.4).

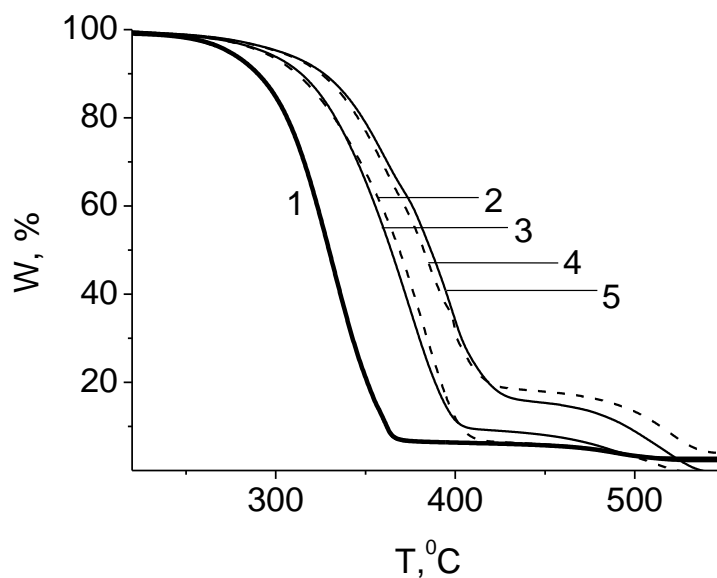


Рис. 3.2.16. Фрагменти ТГ кривих деструкції в атмосфері повітря ПС – (1), ПС-м-ЕНДФМА – (2, 4) та ПС-п-ЕНДФМА – (3, 5) при введенні 1 – (2, 3) та 3 % моль – (4, 5) додатку.

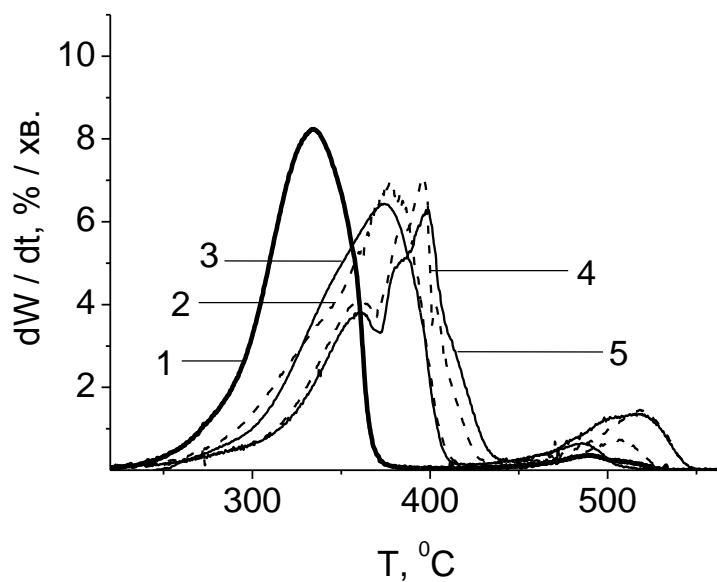


Рис. 3.2.17. Фрагменти ДТГ кривих деструкції в атмосфері повітря ПС – (1), ПС-м-ЕНДФМА – (2, 4) та ПС-п-ЕНДФМА – (3, 5) при введенні 1 – (2, 3) та 3 % моль – (4, 5) додатку.

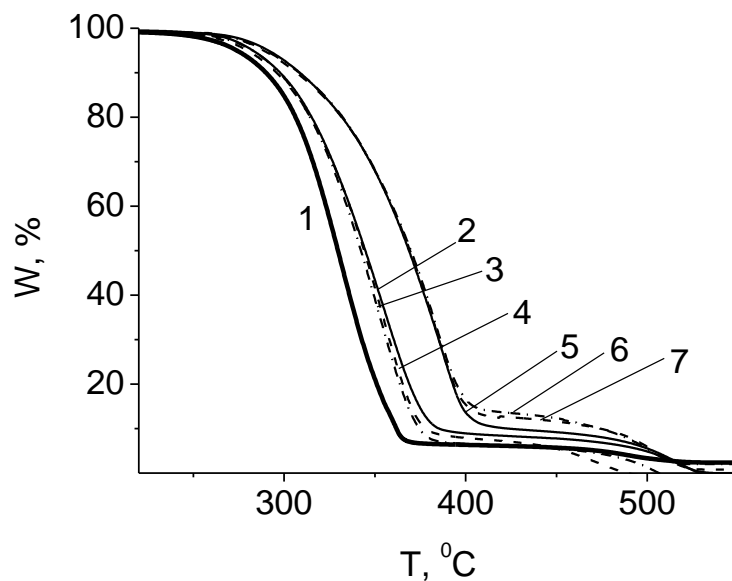


Рис. 3.2.18. Фрагменти ТГ кривих деструкції в атмосфері повітря ПС – (1), ПС-п-АНТРИФМА – (2, 5), ПС-п-АНТРИФА – (3, 6) та ПС-м-АНТРИФА – (4, 7) при введенні 1 – (2-4) та 3 % моль – (5-7) додатку.

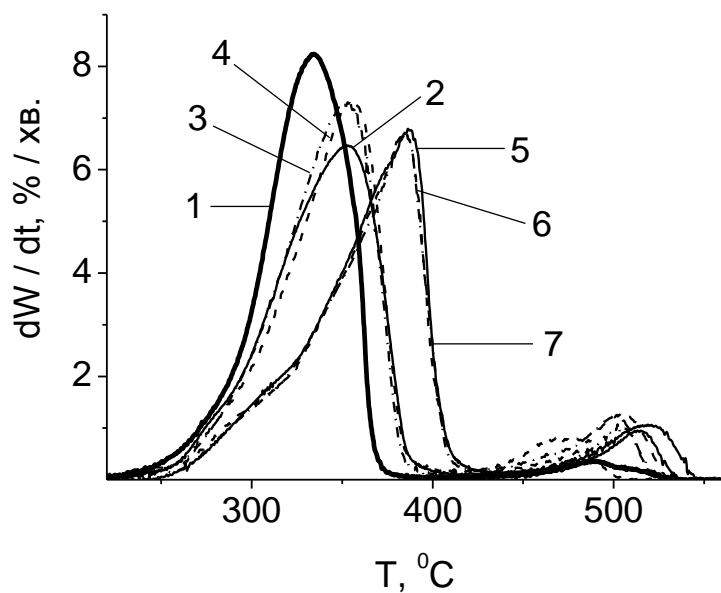


Рис. 3.2.19. Фрагменти ДТГ кривих деструкції в атмосфері повітря ПС – (1), ПС-п-АНТРИФМА – (2, 5), ПС-п-АНТРИФА – (3, 6) та ПС-м-АНТРИФА – (4, 7) при введенні 1 – (2-4) та 3 % моль – (5-7) додатку.

**Характеристичні температури деструкції ПС модифікованого метакриловими і акриловими похідними та мета- і пара-ізомерами додатків імідофені(мет)акрилатів**

| Зразок            | T <sub>поч.</sub> , °C | T <sub>10%</sub> , °C | T <sub>20%</sub> , °C | T <sub>40%</sub> , °C | T <sub>макс.</sub> , °C |
|-------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|
| ПС                | 240                    | 290                   | 307                   | 323                   | 334                     |
| ПС- 1% п-ЕНДФМА   | 248                    | 314                   | 333                   | 356                   | 375                     |
| ПС- 3% п-ЕНДФМА   | 248                    | 327                   | 348                   | 376                   | 398                     |
| ПС- 1% м-ЕНДФМА   | 248                    | 312                   | 333                   | 358                   | 377                     |
| ПС- 3% м-ЕНДФМА   | 248                    | 325                   | 346                   | 374                   | 396                     |
| ПС- 1% п-АНТРИФМА | 248                    | 298                   | 315                   | 336                   | 354                     |
| ПС- 3% п-АНТРИФМА | 248                    | 309                   | 332                   | 359                   | 387                     |
| ПС- 1% п-АНТРИФА  | 248                    | 298                   | 314                   | 335                   | 354                     |
| ПС- 3% п-АНТРИФА  | 248                    | 308                   | 332                   | 360                   | 385                     |
| ПС- 1% м-АНТРИФА  | 248                    | 296                   | 314                   | 336                   | 356                     |
| ПС- 3% м-АНТРИФА  | 248                    | 307                   | 332                   | 359                   | 385                     |

Було цікавим порівняти ефективність стабілізуючої дії додатків імідофеніл(мет)акрилатів щодо ПС при використаному в роботі їх ковалентному введенні і методі механічного змішування ПС з додатками відповідних імідофенілацетатів. Виявилось, що, незалежно від введеної кількості, добавки імідофенілацетатів: м-ендікімідофенілацетат (рис. 3.2.20 і 3.2.21, криві 3, 5) та п-малеімідофенілацетат (рис. 3.2.22 і 3.2.23, криві 3, 5) при механічному змішуванні з ПС практично не проявляють термостабілізуючого ефекту щодо ПС, а на початкових стадіях деструкції навіть дещо погіршують термостабільність полімеру. Це може бути пов'язано з факторами, які обумовлюють ефективність стабілізуючої дії додатку при його механічному змішуванні з полімером: несумісністю додатку з полімером [5] та певними

фізичними параметрами [24, 25], які можуть не сприяти виявленню його стабілізуючої дії.

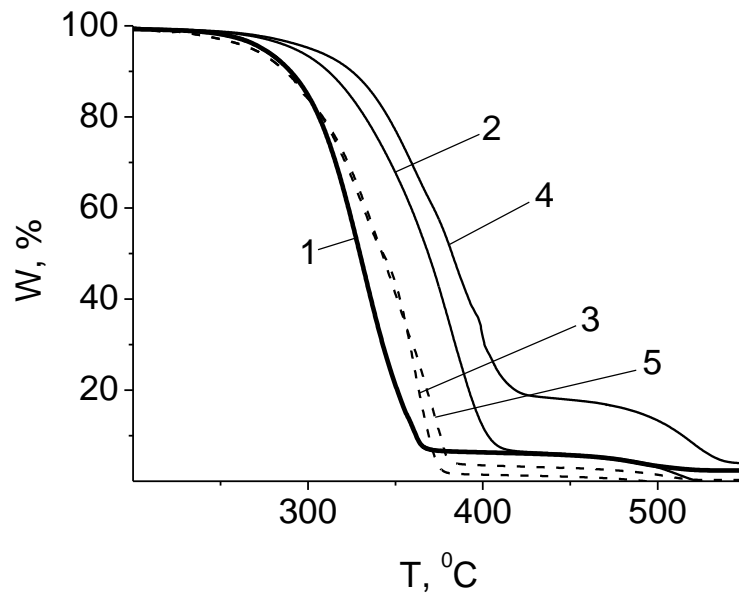


Рис. 3.2.20. Фрагменти ТГ кривих деструкції в атмосфері повітря ПС – (1), ПС-м-ЕНДФМА – (2, 4) та ПС + м-ЕНДФАц – (3, 5) при введенні 1 – (2, 3) та 3 % моль – (4, 5) додатку.

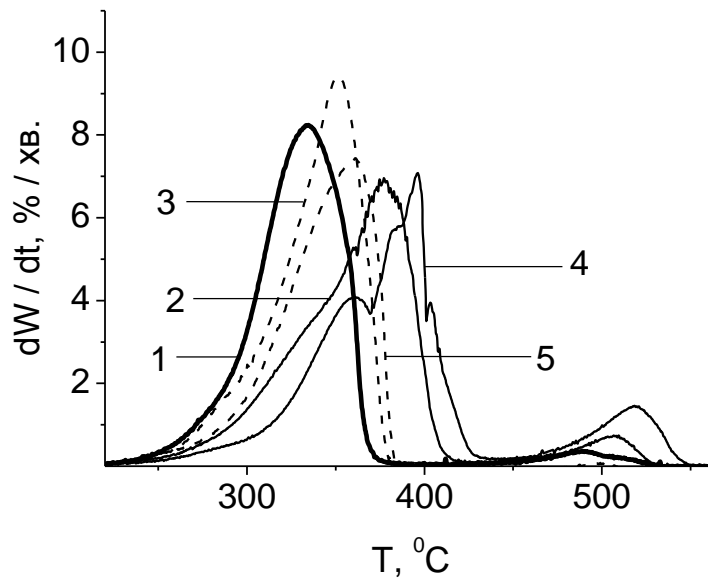


Рис. 3.2.21. Фрагменти ДТГ кривих деструкції в атмосфері повітря ПС – (1), ПС-м-ЕНДФМА – (2, 4) та ПС + м-ЕНДФАц – (3, 5) при введенні 1 – (2, 3) та 3 % моль – (4, 5) додатку.

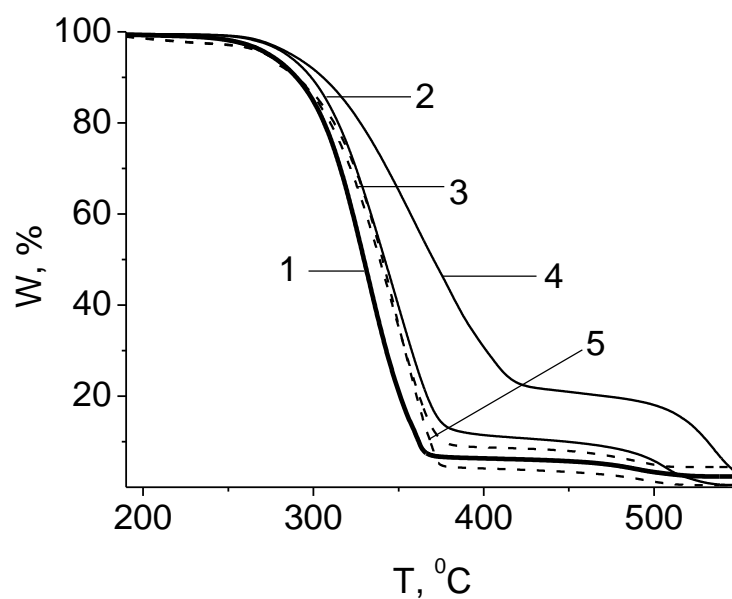


Рис. 3.2.22. Фрагменти ТГ кривих деструкції в атмосфері повітря ПС – (1), ПС-п-МАФМА – (2, 4) та ПС + п-МАФАц – (3, 5) при введенні 1 – (2, 3) та 3 % моль – (4, 5) додатку.

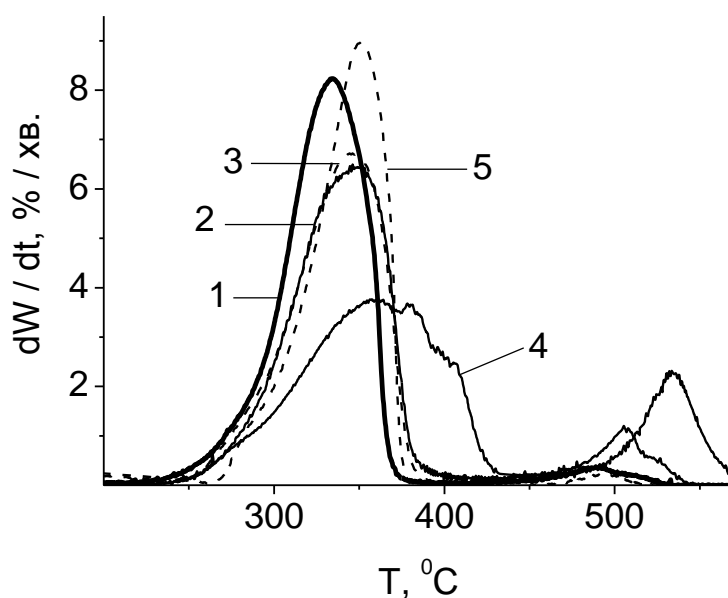


Рис. 3.2.23. Фрагменти ДТГ кривих деструкції в атмосфері повітря ПС – (1), ПС-п-МАФМА – (2, 4) та ПС + п-МАФАц – (3, 5) при введенні 1 – (2, 3) та 3 % моль – (4, 5) додатку.

Таким чином, досліджені добавки імідофеніл(мет)акрилатів не можуть застосовуватись як антиоксиданти ПС в разі їх механічного змішування з полімером.

Слід відзначити, що зразки ПС модифіковані додатками п-МАФМА, п-АНТРИФМА, п-МТГФТІФМА та п-ЕНДФМА, при їх введенні 3% моль, виявились більш термостабільнішими ніж промислові зразки ПС марки STYRON (Швейцарія) та марки KRASTEN (Польща) (рис. 3.2.24, 3.2.25, криві 1 та 2), термостабільність яких майже не відрізняється. Так  $T_{10\%}$  для цих зразків перевищує відповідну для ПС марки STYRON та KRASTEN більш ніж на  $20^\circ$  (табл. 3.2.5). А різниця між значеннями характеристичних температур при переході від  $T_{10\%}$  до  $T_{40\%}$  для модифікованого ПС і промислового зразка ПС зростає (див. табл. 3.2.5).

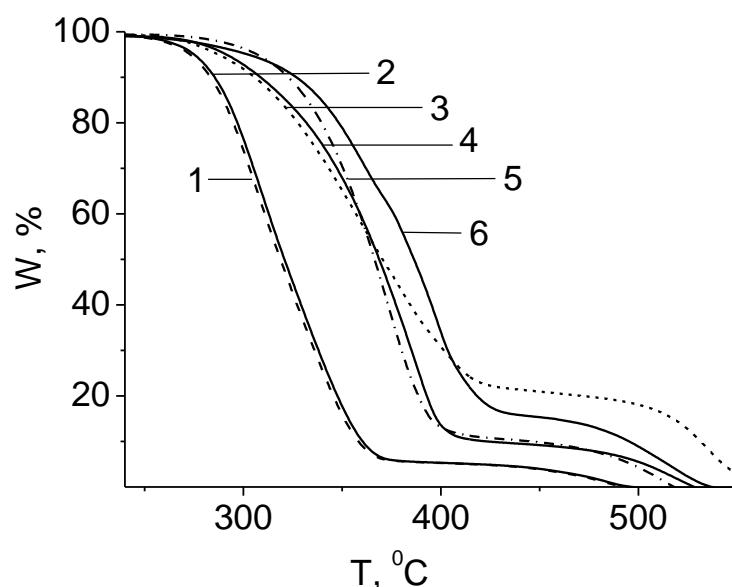


Рис. 3.2.24. Фрагменти ТГ кривих деструкції в атмосфері повітря ПС<sub>STYRON</sub> – (1), ПС<sub>KRASTEN</sub> – (2), ПС-п-МАФМА – (3), ПС-п-АНТРИФМА – (4), ПС-п-МТГФТІФМА – (5) та ПС-п-ЕНДФМА – (6) при введенні 3 % моль добавки.

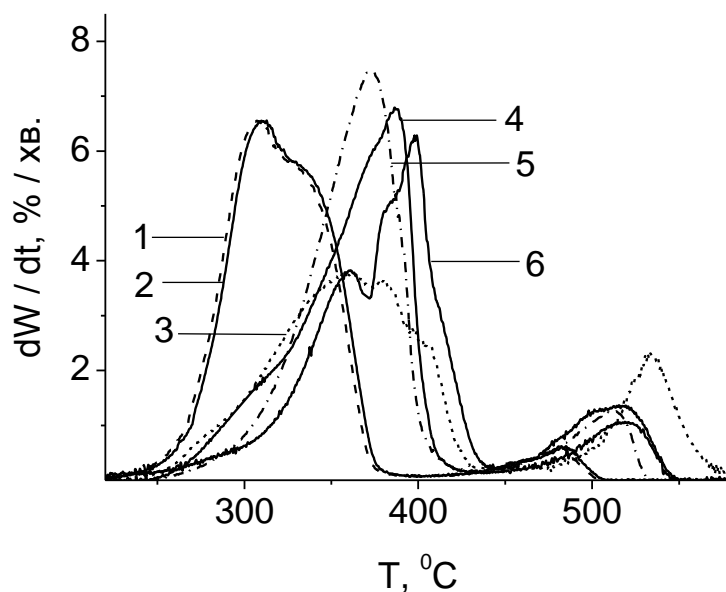


Рис. 3.2.25. Фрагменти ДТГ кривих деструкції в атмосфері повітря ПС<sub>STYRON</sub> – (1), ПС<sub>KRASTEN</sub> – (2), ПС-п-МАФМА – (3), ПС-п-АНТРИФМА – (4), ПС-п-МТГФТИФМА – (5) та ПС-п-ЕНДФМА – (6) при введенні 3 % моль добавки.

Таблиця 3.2.5

**Характеристичні температури деструкції ПС модифікованого додатками імідофеніл(мет)акрилатів і промислового зразка ПС**

| Зразок               | T <sub>10%</sub> , °C | ΔT <sub>10%</sub> *, °C | T <sub>20%</sub> , °C | ΔT <sub>20%</sub> *, °C | T <sub>40%</sub> , °C | ΔT <sub>40%</sub> *, °C | T <sub>макс.</sub> , °C | ΔT <sub>макс.</sub> *, °C |
|----------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------|
| ПС <sub>STYRON</sub> | 283                   |                         | 295                   |                         | 310                   |                         | 320                     |                           |
| ПС- 3% п-МАФМА       | 306                   | 23                      | 328                   | 33                      | 357                   | 47                      | 376                     | 56                        |
| ПС- 3% п-АНТРИФМА    | 309                   | 26                      | 332                   | 37                      | 359                   | 49                      | 387                     | 67                        |
| ПС- 3% п-МТГФТИФМА   | 323                   | 40                      | 340                   | 45                      | 359                   | 49                      | 373                     | 53                        |
| ПС- 3% п-ЕНДФМА      | 327                   | 44                      | 348                   | 53                      | 376                   | 66                      | 398                     | 78                        |

\* - різниця між значеннями відповідних характеристичних температур для ПС модифікованого додатками імідофеніл(мет)акрилатів і ПС марки STYRON.

Отримані результати дають можливість пропонувати вище вказані добавки, одержані на основі багатотонажних промислових ангідридів, як ефективні антиоксиданти ПС, оскільки їх ковалентне введення не потребує зміни технічного регламенту при одержанні полімеру та дозволяє уникнути

небажані фізичні фактори [24, 25], які обумовлюють їх стабілізуючу дію при механічному змішуванні з полімером, і вказують на перспективність обраного наукового напрямку в області розробки ефективних стабілізаторів ПС.

## РОЗДІЛ 4

ВПЛИВ ДОДАТКІВ ІМІДОФЕНІЛ(МЕТ)АКРИЛАТІВ НА  
ТЕРМОСТАБІЛЬНІСТЬ ПОЛІСТИРОЛУ В ІНЕРТНІЙ АТМОСФЕРІ

Для додатків імідофеніл(мет)акрилатів, що проявляють антиоксидантні властивості щодо ПС, було досліджено їх стабілізуючу дію в інертній атмосфері.

Слід відзначити (рис. 4.1, 4.2), що термічна деструкція ПС та його модифікованих додатками імідофеніл(мет)акрилатів зразків в атмосфері аргону проходить в одну стадію (~280 - 450 °С) та супроводжується ендотермічним ефектом [281] (рис. 4.3), який пов'язаний з деполімеризацією полімеру [295]. У випадку зразків модифікованих п-МАФМА, п-АНТРИФМА та п-ЕНДФМА утворюється залишок (до 4%), який далі не розкладається.

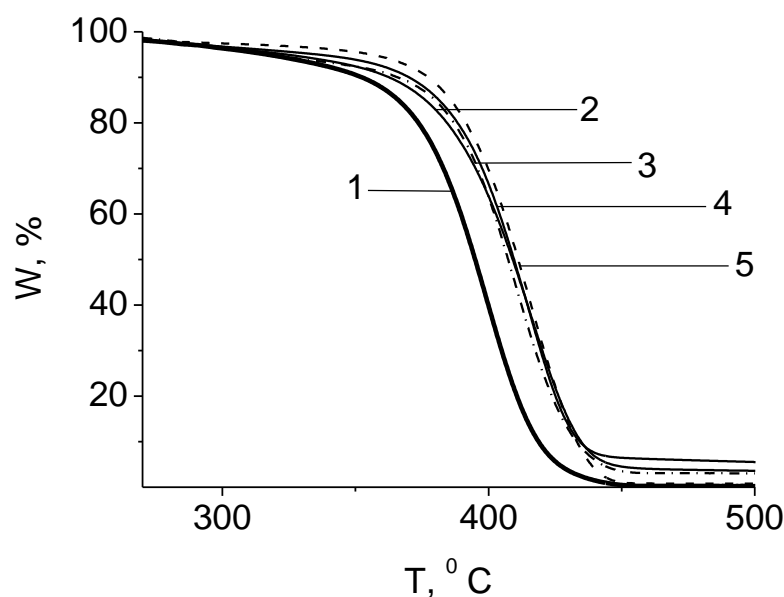


Рис. 4.1. Фрагменти ТГ кривих деструкції в інертній атмосфері ПС – (1), ПС-п-МАФМА – (2), ПС-п-АНТРИФМА – (3), ПС-п-ЕНДФМА – (4) та ПС-п-МТГФТІФМА – (5) при введенні 3 % моль добавки.

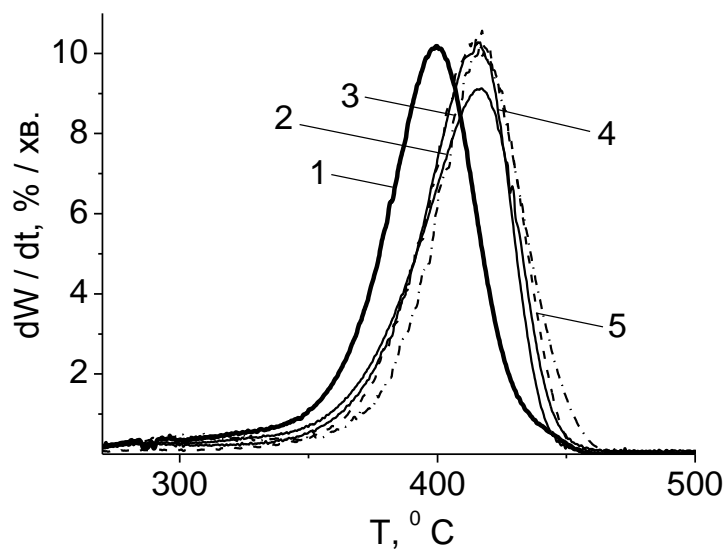


Рис. 4.2. Фрагменти ДТГ кривих деструкції в інертній атмосфері ПС – (1), ПС-п-МАФМА – (2), ПС-п-АНТРИФМА – (3), ПС-п-ЕНДФМА – (4) та ПС-п-МТГФТІФМА – (5) при введенні 3 % моль додатку.

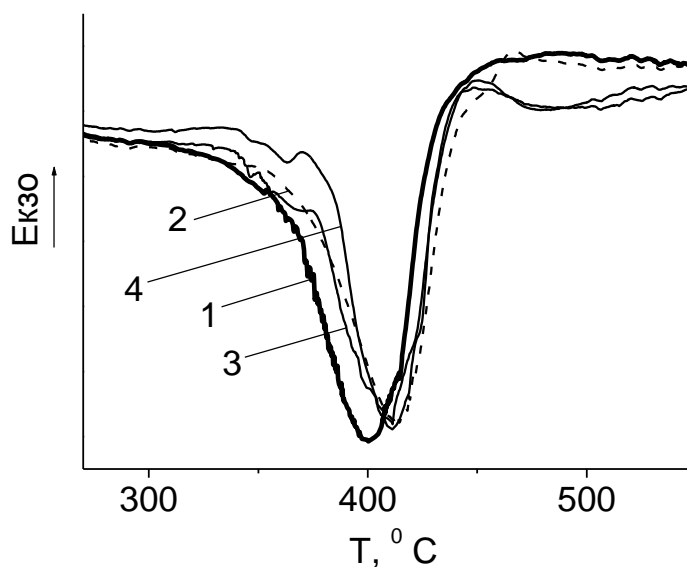


Рис. 4.3. Фрагменти ДСК кривих деструкції в інертній атмосфері ПС – (1), ПС-п-МАФМА – (2), ПС-п-АНТРИФМА – (3) та ПС-п-ЕНДФМА – (4) при введенні 3 % моль додатку.

Додаток ПС-м-НФТІФМА (рис. 4.4, 4.5, крива 2) практично не впливає на термостабільність ПС в інертній атмосфері.

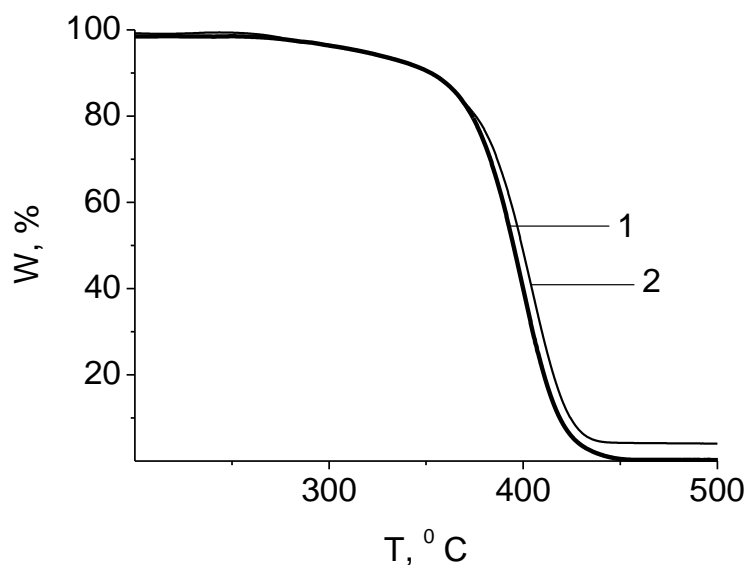


Рис. 4.4. Фрагменти ТГ кривих деструкції в інертній атмосфері ПС – (1) та ПС-м-НФТІФМА – (2) при введенні 3 % моль додатку.

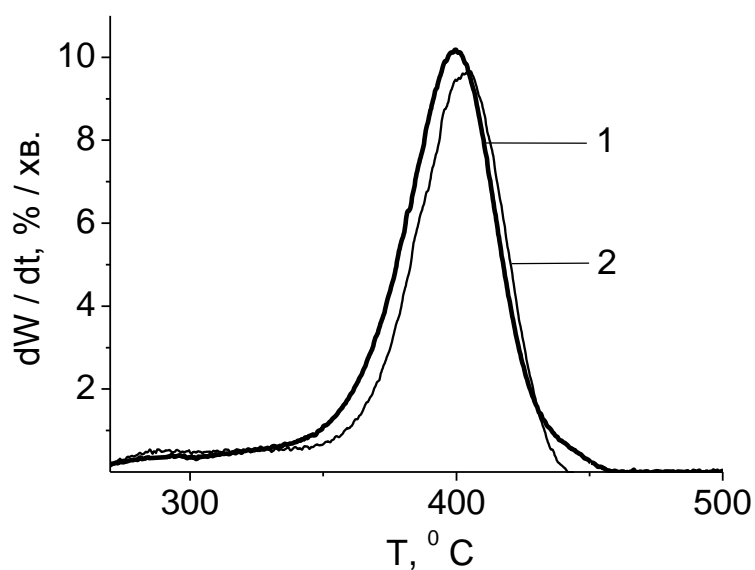


Рис. 4.5. Фрагменти ДТГ кривих деструкції в інертній атмосфері ПС – (1) та ПС-м-НФТІФМА – (2) при введенні 3% моль додатку.

Одержані результати свідчать про те, що в інертній атмосфері добавки п-МАФМА, п-АНТРИФМА та п-ЕНДФМА при введенні 3% моль, впливають на процес деструкції ПС (див. рис. 4.1, 4.2), в результаті чого температура проявлення ендотермічного ефекту зсувається в область більш високих

температур на  $\sim 10^\circ$  (див. рис. 4.3). Ці добавки, як і на повітрі, уповільнюють деструкцію ПС в інертній атмосфері, причому ефективність їх дії дещо зростає у ряду п-МАФМА < п-АНТРИФМА < п-ЕНДФМА (див. табл. 4.1). Додаток п-МТГФТИФМА (див. рис. 4.1 і 4.2, крива 5), як і на повітрі, проявляє інгібуючу дію на деструкцію полімеру зсуваючи температуру її початку та інші характеристичні температури деструкції ПС в бік більш високих температур на  $16-18^\circ$ , а  $T_{10\%}$  навіть на  $25^\circ$  (див. табл. 4.1). В інертній атмосфері додаток п-МТГФТИФМА проявляє найбільш ефективну стабілізуючу дію (див. рис. 4.1, 4.2, табл. 4.1).

Таблиця 4.1

### Характеристичні температури деструкції модифікованого ПС

| Зразок             | $T_{\text{поч.}}, ^\circ\text{C}$ | $T_{10\%}, ^\circ\text{C}$ | $T_{20\%}, ^\circ\text{C}$ | $T_{40\%}, ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{макс.}}, ^\circ\text{C}$ |
|--------------------|-----------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------------------------|
| ПС                 | 280                               | 353                        | 374                        | 390                        | 400                                |
| ПС- 1% п-МАФМА     | 280                               | 364                        | 384                        | 401                        | 411                                |
| ПС- 3% п-МАФМА     | 280                               | 364                        | 385                        | 403                        | 416                                |
| ПС- 1% п-ЕНДФМА    | 280                               | 371                        | 389                        | 403                        | 412                                |
| ПС- 3% п-ЕНДФМА    | 280                               | 371                        | 389                        | 404                        | 417                                |
| ПС- 1% п-АНТРИФМА  | 280                               | 364                        | 385                        | 401                        | 415                                |
| ПС- 3% п-АНТРИФМА  | 280                               | 366                        | 387                        | 402                        | 416                                |
| ПС- 3% п-МТГФТИФМА | 298                               | 378                        | 392                        | 406                        | 416                                |

Слід відзначити, що стабілізуюча дія розглянутих додатків в інертній атмосфері (див. рис. 4.1., 4.2., табл. 4.1) менш ефективна ніж на повітрі (див. рис. 3.8., 3.9., табл. 3.1, табл. 3.2) і концентрація 1% моль є достатньою для її виявлення, оскільки введення 3% моль додатку, вже майже не покращує термостабільності ПС (див. табл. 4.1). Так, різниця значень характеристичних температур для ПС-п-МАФМА (рис. 4.6, 4.7), ПС-п-АНТРИФМА (рис. 4.8, 4.9) та ПС-п-ЕНДФМА (рис. 4.10, 4.11) при концентрації введення додатку 1% та

3% моль складає не більше 2° (див. табл. 4.1). Тобто, при стабілізації ПС імідофенілметакрилатами в інертній атмосфері, оптимальною концентрацією при введенні додатку  $\epsilon \sim 1\%$  моль.

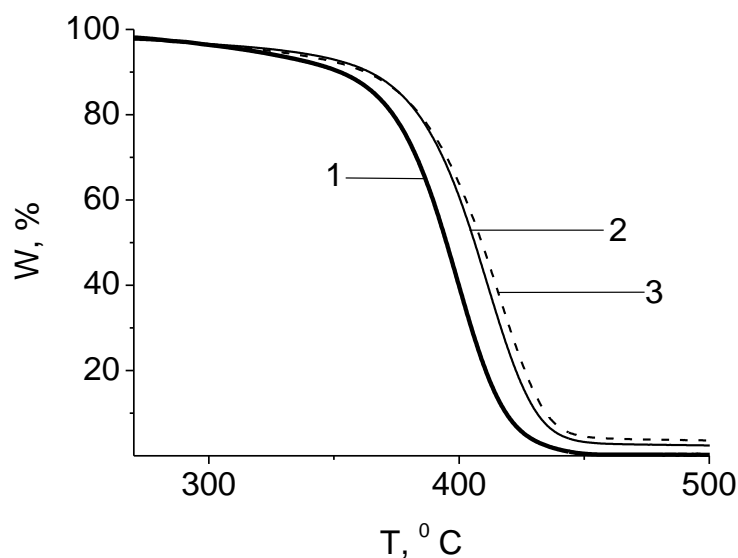


Рис. 4.6. Фрагменти ТГ кривих деструкції в інертній атмосфері ПС – (1) та ПС-п-МАФМА при введенні 1 % – (2) і 3 % моль – (3) додатку.

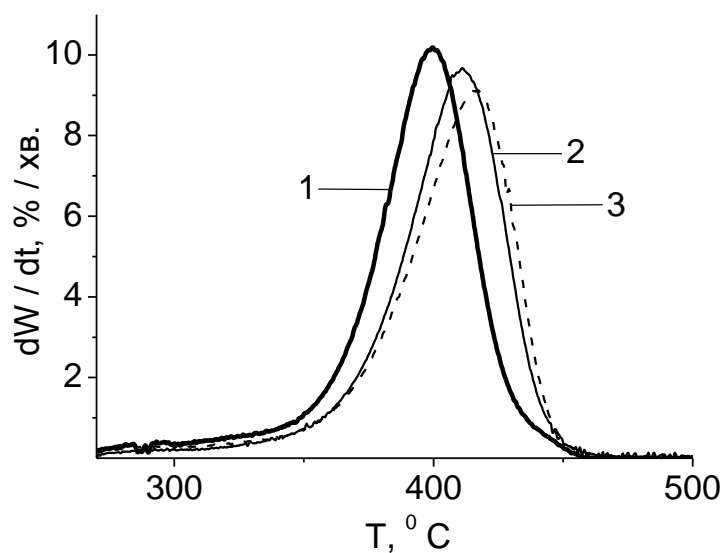


Рис. 4.7. Фрагменти ДТГ кривих деструкції в інертній атмосфері ПС – (1) та ПС-п-МАФМА при введенні 1 % – (2) і 3 % моль – (3) додатку.

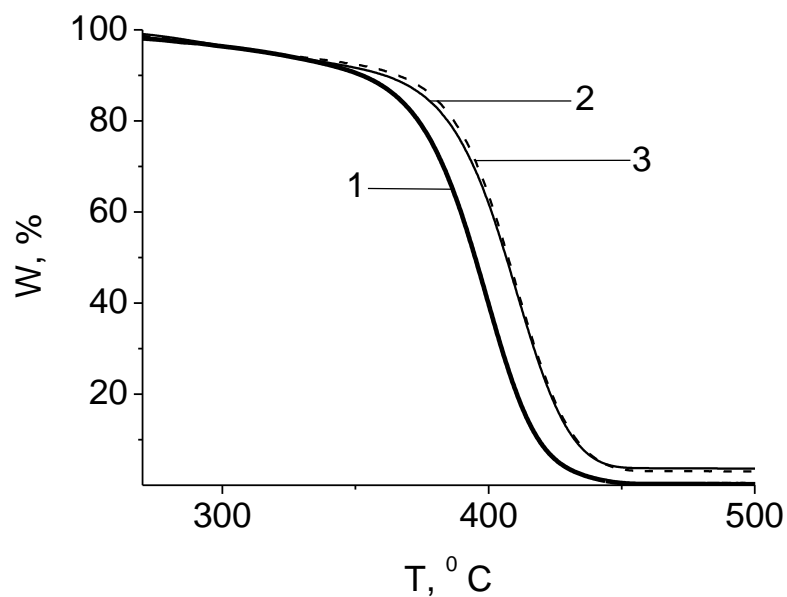


Рис. 4.8. Фрагменти ТГ кривих деструкції в інертній атмосфері ПС – (1) та ПС-п-АНТРИФМА при введенні 1 % – (2) і 3 % моль – (3) додатку.

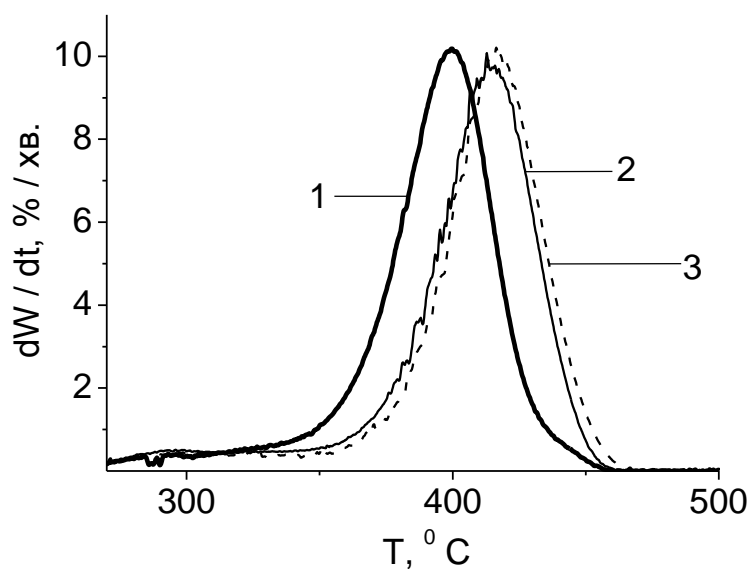


Рис. 4.9. Фрагменти ДТГ кривих деструкції в інертній атмосфері ПС – (1) та ПС-п-АНТРИФМА при введенні 1 % – (2) і 3 % моль – (3) додатку.

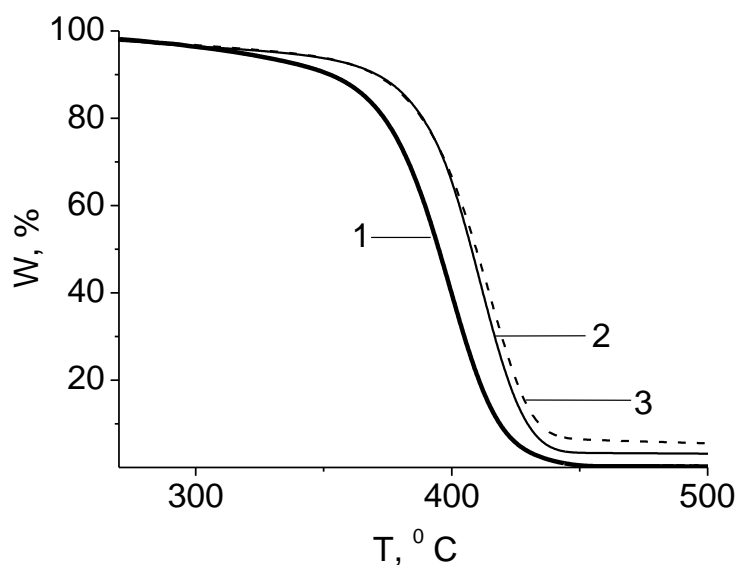


Рис. 4.10. Фрагменти ТГ кривих деструкції в інертній атмосфері ПС – (1) та ПС-п-ЕНДФМА при введенні 1 % – (2) і 3 % моль – (3) додатку.

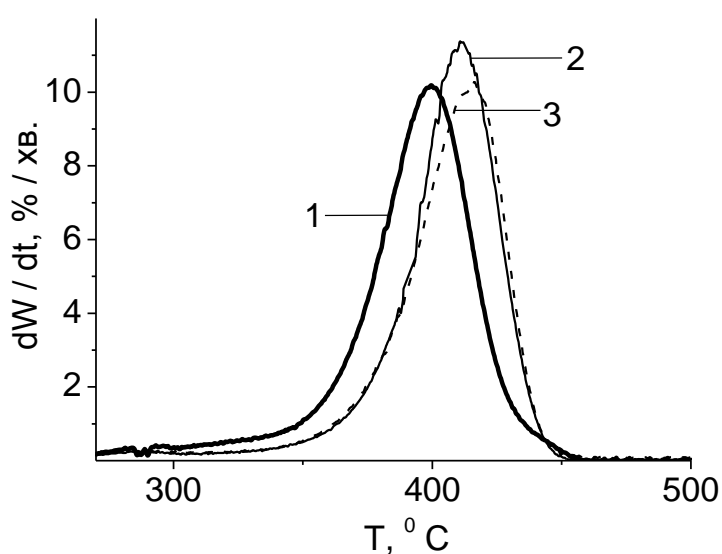


Рис. 4.11. Фрагменти ДТГ кривих деструкції в інертній атмосфері ПС – (1) та ПС-п-ЕНДФМА при введенні 1 % – (2) і 3 % моль – (3) додатку.

Для встановлення можливого механізму впливу імідофеніл(мет)акрилатів на деструкцію ПС в інертній атмосфері було проведено дослідження продуктів деструкції немодифікованого і модифікованого ПС методом термопрограмованої десорбції з мас-спектрометричною реєстрацією

десорбованих частинок (ТПД - МС). Ідентифікацію іонів, що утворюються при ТПД-МС зразків здійснювали використовуючи літературні дані [301]. Встановлено, що основним процесом при деструкції ПС в інертній атмосфері є деполімеризація, про що свідчить поява в його ТПД - МС спектрі (рис. 4.12) піків для  $m/z = 39; 51; 63; 77; 91; 104$ , які вказують на утворення наступних іонів:  $C_3H_3^+$ ;  $C_4H_3^+$ ;  $C_5H_3^+$ ;  $C_6H_5^+$  (феніл);  $C_7H_7^+$ ;  $C_6H_5C_2H_3^+$  (стирол) [301].

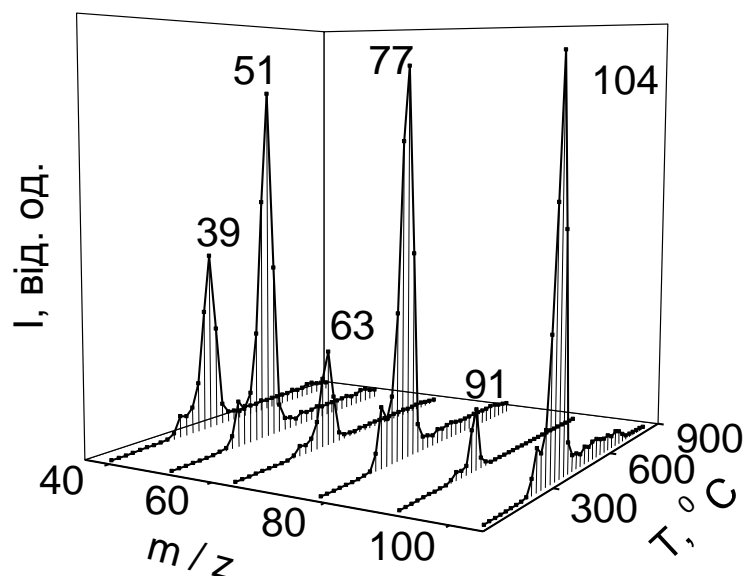


Рис. 4.12. ТПД - МС спектр продуктів деструкції у вакуумі ПС.

У випадку модифікованого ПС, на ряду з основним процесом деполімеризації, відбувається руйнування стабілізуючого додатку. Так в ТПД - МС спектрі ПС-п-МАФМА (рис. 4.13), додатково з піками характерними для ПС, фіксуються піки для  $m/z = 44; 54; 90$  і  $118$ . Ці піки вказують на утворення наступних іонів:  $(-O-C=O)^+$ ;  $C_3H_2O^+$ ;  $C_6H_4N^+$  (фенілнітрен) і  $C_6H_4NCO^+$  [301]. Іони з  $m/z = 44; 54$  та  $118$  з'являються в результаті декарбоксілювання та подальшого розпаду фенілмалеїмідної частинки. Далі, в процесі декарбонілювання фенілізоціанатної структури  $C_6H_4NCO^+$  утворюється фенілнітрен  $C_6H_4N^+$  з  $m/z = 90$  – активний бірадикал, який може реагувати з вільними радикалами, що утворюються в процесі деструкції ПС.

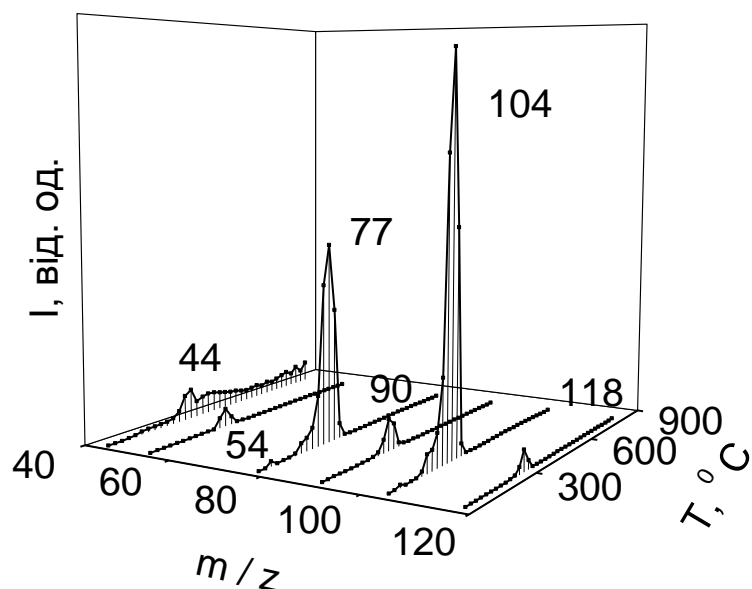


Рис. 4.13. ТПД - МС спектр продуктів деструкції у вакуумі ПС-п-МАФМА при введенні 3 % моль додатку.

В ТПД - МС спектрах ПС-п-ЕНДФМА (рис. 4.14), ПС-п-АНТРИФМА (рис. 4.15) та ПС-п-МТГФТІФМА (рис. 4.16) додатково з піками характерними для ПС-п-МАФМА, з'являються, відповідно, піки для  $m/z = 66$ , який вказує на існування характеристичного іону  $C_5H_6^+$  (циклопентадієн);  $m/z = 178 - C_{14}H_{10}^+$  (антрацен) та  $m/z = 68 - C_5H_8^+$  (2-метилбутадієн-1,3), що фрагментується на іони  $CH_3^+$  та  $C_2H_3^+$  з  $m/z = 15$  та  $27$  [301].

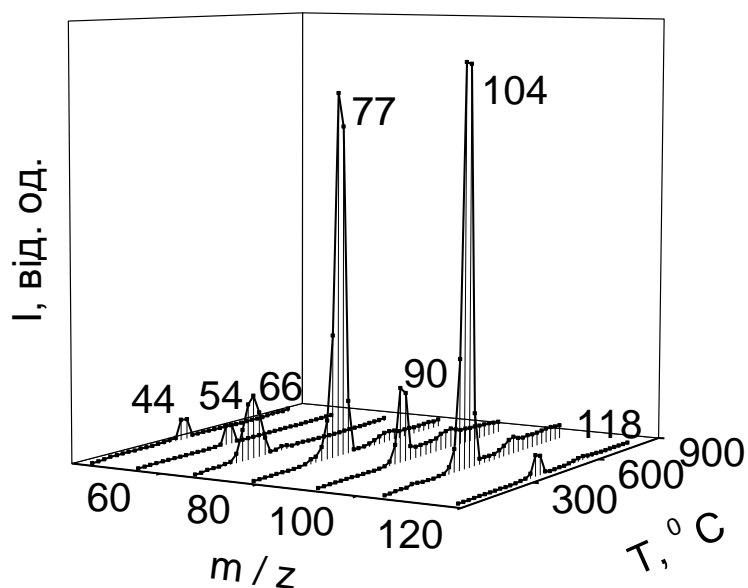


Рис. 4.14. ТПД - МС спектр продуктів деструкції у вакуумі ПС-п-ЕНДФМА при введенні 3 % моль додатку.

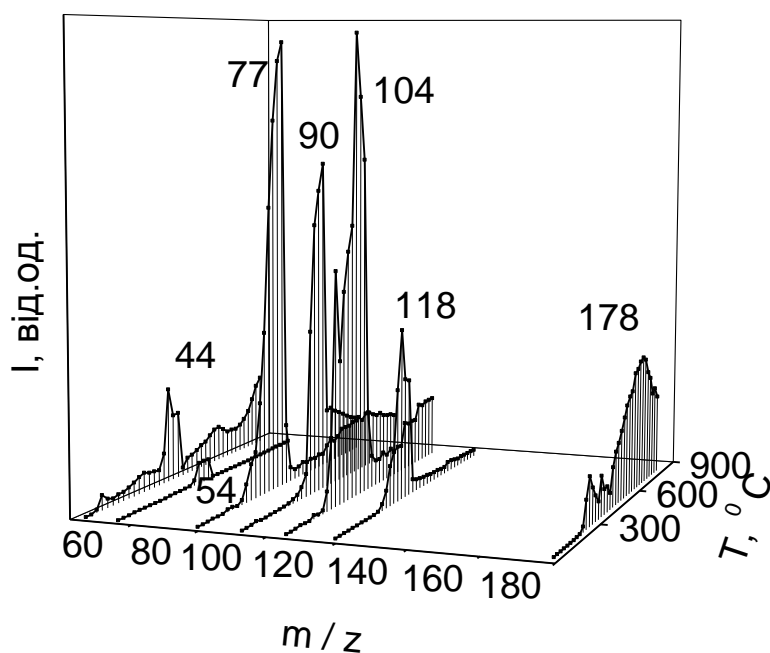


Рис. 4.15. ТПД - МС спектр продуктів деструкції у вакуумі ПС-п-АНТРИФМА при введенні 3 % моль додатку.

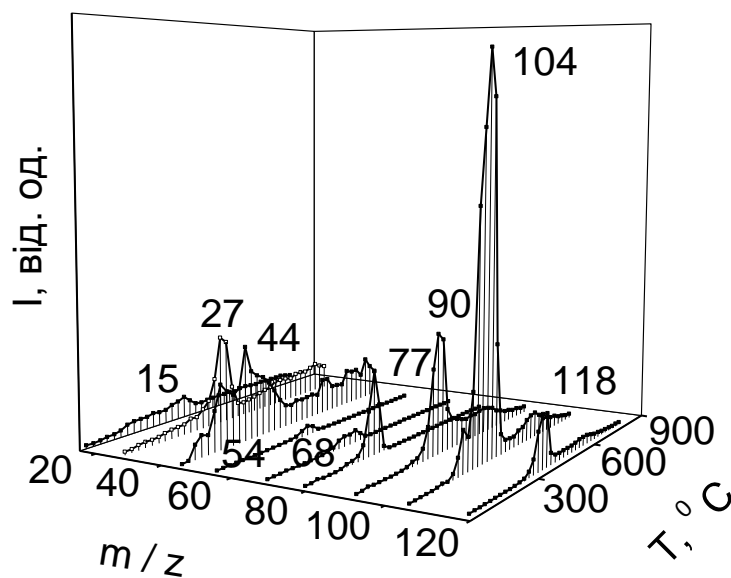


Рис. 4.16. ТПД - МС спектр продуктів деструкції у вакуумі ПС-п-МТГФТІФМА при введенні 3 % моль.

Тобто, при термодеструкції в інертній атмосфері ПС-п-ЕНДФМА, ПС-п-АНТРИФМА та ПС-п-МТГФТІФМА відбувається ретрореакція Дільса-Альдера, в результаті якої виділяються відповідні дієни та дієнофіл, що містить малеїмідний цикл, який потім розкладається так, як і у випадку ПС-п-МАФМА з утворенням фенілнітрону.

Якщо порівняти термостабілізуючу дію п-МАФМА з оксифенілсукцинімідними похідними, то останні більш ефективно впливають на деструкцію ПС. Тому можна припустити, що утворення дієнів (самі дієни або ефекти, що супроводжують ретро-дієновий синтез) також впливає на деструкцію ПС, в результаті чого ПС-п-АНТРИФМА, ПС-п-ЕНДФМА та ПС-п-МТГФТИФМА є термостабільнішими в інертній атмосфері ніж ПС-п-МАФМА. Слід відзначити, що термостабілізуюча дія похідних сукцинімідофеніл(мет)-акрилатів в інертній атмосфері зростає в ряду п-АНТРИФМА < п-ЕНДФМА < п-МТГФТИФМА.

Оскільки деякі додатки імідофеніл(мет)акрилатів, такі як п-МТГФТИФМА та п-ЕНДФМА, є продуктами конденсації оксифенілмалеїміду з відповідними дієнами за реакцією Дільса-Альдера і розкладаються у вакуумі з виділенням газоподібних дієнів, то можна припустити, що їх різна термостабілізуюча здатність може бути пов'язана з температурою проходження ретро-дієнної реакції в інертній атмосфері. Для перевірки цього припущення, було зроблено порівняльний аналіз ТПД - МС спектрів для газоподібних дієнів, що утворюються при розкладі імідного фрагменту додатку (рис. 4.17),

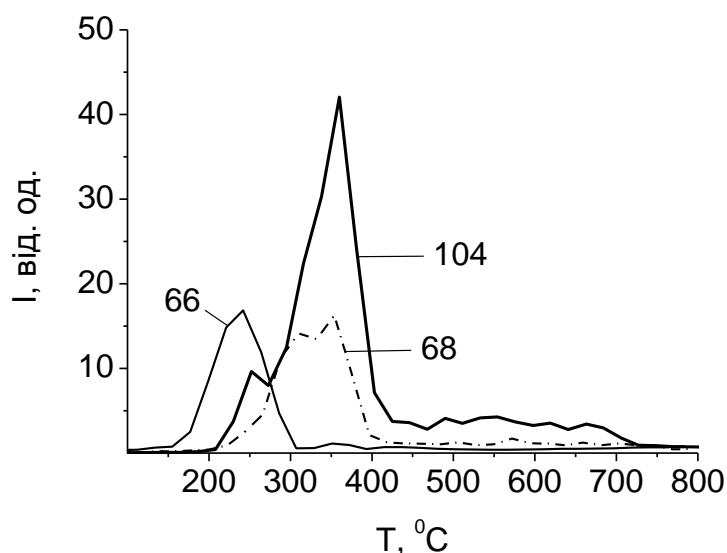


Рис. 4.17. ТПД - МС спектри для  $m/z = 104$  (стиролу),  $m/z = 66$  (циклопентадієну) та  $m/z = 68$  (2-метилбутадієну-1,3) при деструкції немодифікованого ПС, ПС-п-ЕНДФМА та ПС-п-МТГФТИФМА при введенні 3 % моль додатку у вакуумі.

а саме: циклопентадієну ( $m/z = 66$ ) та 2-метилбутадієну-1,3 ( $m/z = 68$ ) з ТПД – МС спектром для стиролу ( $m/z = 104$ ), що утворюється при деструкції ПС (див. рис. 4.17). Видно, що ретро-дієновий синтез для п-МТГФТІФМА починається при температурі деструкції ПС, а для п-ЕНДФМА при більш низьких температурах. Тобто, деяка кількість продуктів розпаду п-ЕНДФМА може витрачатися ще до початку деструкції ПС. Можливо саме тому п-МТГФТІФМА ефективніше впливає на термостабільність ПС ніж п-ЕНДФМА (табл. 4.1).

У випадку використання додатку п-АНТРИФМА під час його розкладу утворюється антрацен. Тому було цікаво порівняти стабілізуючу дію антрацену, механічно змішаного з ПС, із ковалентно введеним до ПС додатком п-АНТРИФМА (рис. 4.18). Виявилось, що механічно змішаний з ПС антрацен проявляє деяку стабілізуючу дію щодо деструкції ПС:  $T_{10\%}$  для ПС+антрацен зміщується в бік більш високих температур на  $9^\circ$ , у порівнянні з немодифікованим ПС, а додаток п-АНТРИФМА введений в ПС зміщує  $T_{10\%}$  на  $13^\circ$  відповідно (табл. 4.1). Тобто антрацен, змішаний з ПС, проявляє меншу стабілізуючу дію ніж ковалентно введений до ПС додаток п-АНТРИФМА, з якого при нагріванні також виділяється антрацен.

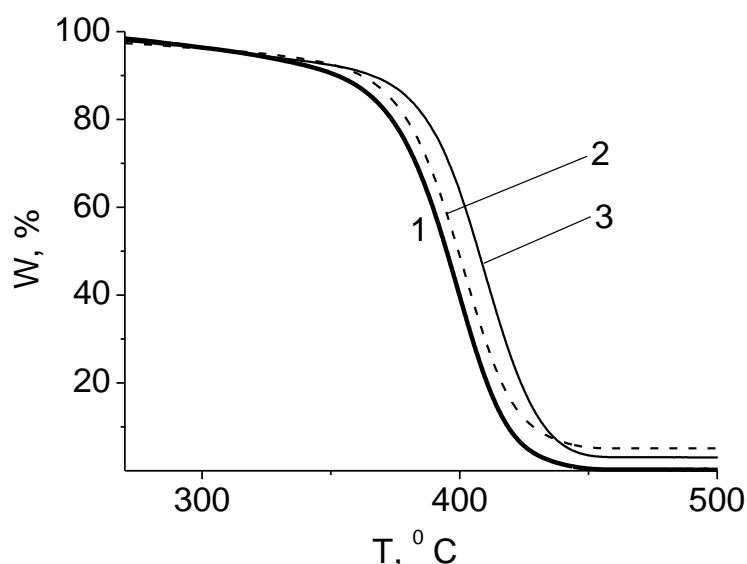


Рис. 4.18. Фрагменти ТГ кривих деструкції в інертній атмосфері ПС – (1), механічної суміші ПС+антрацен – (2) та ПС-п-АНТРИФМА – (3) при введенні 3% моль додатку.

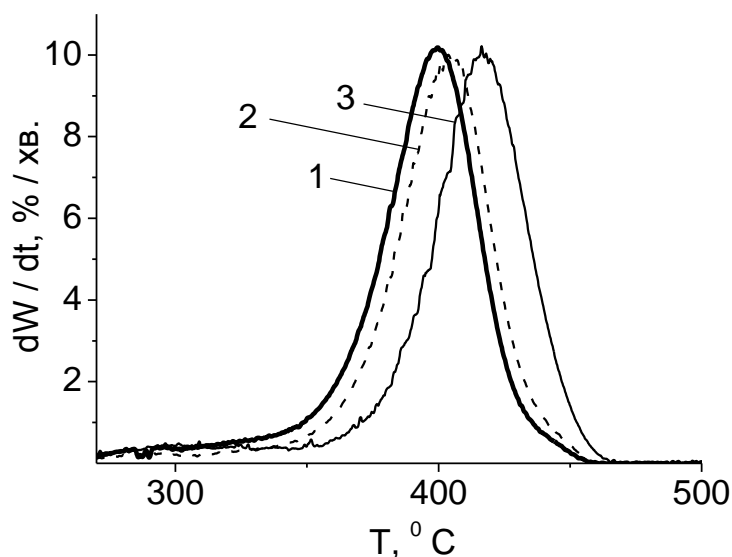


Рис. 4.19. Фрагменти ДТГ кривих деструкції в інертній атмосфері ПС – (1), механічної суміші ПС+антрацен – (2) та ПС-п-АНТРИФМА – (3) при введенні 3% моль додатку.

Таким чином, термостабілізуюча дія додатків п-МАФМА, п-АНТРИФМА, п-ЕНДФМА та п-МТГФТИФМА щодо ПС в інертній атмосфері, ймовірно, відбувається в результаті уповільнення розпаду макромолекул за рахунок утворення фенілнітрону при розкладі додатку, та, для продуктів на основі конденсації за Дільсом-Альдером, ще й за рахунок виділення дієнів під час ретро-дієнового синтезу, що можуть реагувати з вільними радикалами.

## РОЗДІЛ 5

ВПЛИВ ДОДАТКІВ ІМІДОФЕНІЛ(МЕТ)АКРИЛАТІВ НА  
ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛІСТИРОЛУ

Для можливого практичного використання імідофенілметакрилатів як стабілізаторів полістиролу необхідною умовою є мінімальні зміни характеристик та властивостей полімеру при його стабілізації. Тому необхідно було вивчити вплив досліджуваних додатків імідофенілметакрилатів на молекулярну масу та молекулярно-масовий розподіл ПС, що утворюється, а також визначити фактичний вміст введеного в полістирол додатку.

Для дослідження молекулярних параметрів ПС та його модифікованих зразків було використано метод ексклюзійної хроматографії. В основі ексклюзійної хроматографії, на відміну від інших видів рідинної хроматографії, лежить залежність розміру молекул від їх молекулярної маси [302-305].

Дослідження молекулярних характеристик полімерів частіше за все зводиться до визначення трьох величин: середньочислової  $M_n$ , середньомасової  $M_w$  та середньої  $M_z$  молекулярних мас а також ширини молекулярно-масового розподілу  $M_w/M_n$ . Звичайно, графічно молекулярно-масовий розподіл полімеру можна зобразити як функцію масової частки макромолекул певної молекулярної маси від ступеню полімеризації досліджуваного зразка. Форма і ширина даної кривої залежить від методу отримання полімеру.

Процедура обробки експериментальних даних для визначення молекулярно-масових характеристик полімерів проводилась за допомогою спеціальної програми "Chrom-1", розробленої сумісно з "Insoftus Group", з використанням рекомендацій фірми "Spectra Physics" для Gel-Exclusive Liquid Chromatography [306, 307]. В результаті обробки експериментальних даних програмою отримали розраховані значення середніх молекулярних мас  $M_w$ ,  $M_n$ , а також ширину розподілу  $M_w/M_n$ .

Одержані результати показали, що додатки імідофенілметакрилатів майже

не впливають на молекулярну масу та молекулярно-масовий розподіл ПС (табл. 5.1, рис. 5.1), а полідисперсність модифікованих зразків залишається близькою до немодифікованих і становить  $1,02 \pm 0,01$ .

Таблиця 5.1

### Молекулярна маса та полідисперсність модифікованого ПС

| Зразок             | $M_w$  | $M_n$  | $M_w/M_n$ |
|--------------------|--------|--------|-----------|
| ПС                 | 103000 | 102000 | 1,01      |
| ПС- 1 % п-АНТРИФМА | 94000  | 92000  | 1,02      |
| ПС- 1 % м-НФТИФМА  | 114000 | 111000 | 1,03      |
| ПС- 3 % м-ЕНДФМА   | 92000  | 91000  | 1,01      |
| ПС- 5 % п-ЕНДФМА   | 91000  | 90000  | 1,01      |

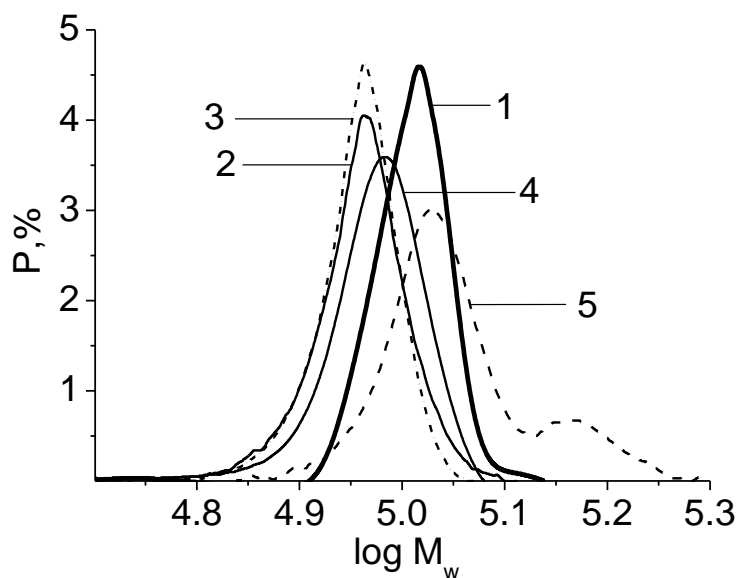


Рис. 5.1. Молекулярно-масовий розподіл ПС – (1), ПС-м-ЕНДФМА – (2) при введенні 3 % моль додатку, ПС-п-ЕНДФМА – (3) при введенні 5 % моль додатку, ПС-п-АНТРИФМА – (4) та ПС-м-НФТИФМА – (5) при введенні 1 % моль додатку.

Такі незначні зміни молекулярної маси полімеру при введенні ланок стабілізуючих додатків до його макромолекул – не перешкоджають

практичному застосуванню таких додатків для підвищення термостабільності полімерів.

Для визначення фактичного вмісту додатку в модифікованому ПС нами було використано метод ІЧ-спектроскопії. Вміст додатку визначали за інтенсивністю валентних коливань карбонільних груп, які відсутні в ПС (див. розд. 2.6). За одержаними калібрувальними кривими було визначено склад зразків ПС, що містять добавки імідофеніл(мет)акрилатів (табл. 5.2).

Таблиця 5.2.

### Вміст додатку у модифікованих зразках ПС

| Зразок        | Введена кількість додатку, % моль | Фактичний вміст додатку, % моль |                  |
|---------------|-----------------------------------|---------------------------------|------------------|
|               |                                   | за пік. інт.                    | за інтеграл. інт |
| ПС-м-ЕНДФМА   | 1                                 | 2,1                             | 1.9              |
| ПС-м-ЕНДФМА   | 3                                 | 5,5                             | 5.2              |
| ПС-п-ЕНДФМА   | 1                                 | 1,6                             | 1.8              |
| ПС-п-ЕНДФМА   | 3                                 | 5,1                             | 5.0              |
| ПС-п-ЕНДФМА   | 5                                 | 7,3                             | 7.1              |
| ПС-п-ЕНДФМА   | 7                                 | 8,5                             | 8.6              |
| ПС-п-АНТРИФМА | 3                                 | 4,9                             | 4.3              |

Як видно з таблиці, всі модифіковані зразки ПС виявилися збагаченими ланками модифікаторів, можливо, через дещо більшу активність їх радикалів, що раніше було показано для подібних мономерів [308]. Це означає, що при полімеризації такі добавки витрачаються ще до кінця процесу і при високих конверсіях можливе паралельне протікання процесу гомополімеризації стиролу [309]. Тобто, можна передбачити, що у кінцевому продукті полімеризації не всі макромолекули полістиролу містять ланки модифікатора.

Для встановлення впливу рівномірності розподілу додатку в макромолекулах ПС на його термостабілізуючу дію нами було одержано модифікований ПС в стаціонарних умовах, коли концентрації мономерів близькі до початкових) [310]. Для визначення таких умов полімеризації нами було досліджено кінетику полімеризації стиролу (конверсії визначали

гравіметрично) (розд. 2.2.2) та встановлено час полімеризації, за який конверсія мономеру не перевищує 10% (рис. 5.2). За одержаними кінетичними даними було обрано час полімеризації 2 год., за який вихід ПС складав 7,5% (див. рис. 5.2).

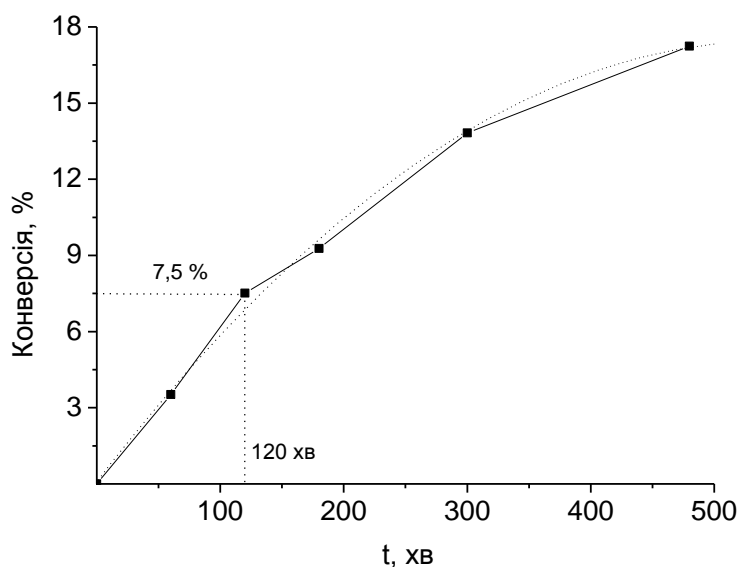


Рис. 5.2. Кінетична крива полімеризації стиролу.

Вихід зразка ПС модифікованого 3% моль м-ЕНДФМА за час полімеризації 2 год. становив 6,5%.

Дослідження термостабільності одержаного зразка показало, що цей зразок, всі макромолекули якого містять ланки модифікатора, має практично таку саму термостабільність (деяка різниця спостерігається від  $T_{20\%}$ ) (рис. 5.3, 5.4, табл. 5.3), молекулярну масу ( $M_w=93000$ ,  $M_n=92000$ ) та полідисперсність ( $M_w/M_n=1,02$ ), як і зразок ПС-м-ЕНДФМА (табл. 5.1), який було отримано за високих конверсій (30%), коли час полімеризації складав 16 годин, і який, імовірно, містить як модифіковані молекули ПС, так і макромолекули гомополімеру ПС.

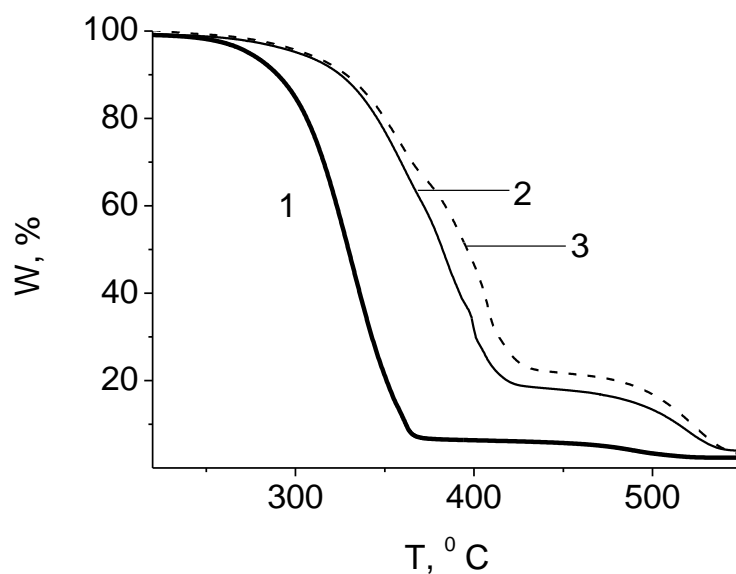


Рис. 5.3. Фрагменти ТГ кривих деструкції в атмосфері повітря ПС – (1), ПС-м-ЕНДФМА час полімеризації 16 – (2) та 2 год. – (3) при введенні 3 % моль додатку.

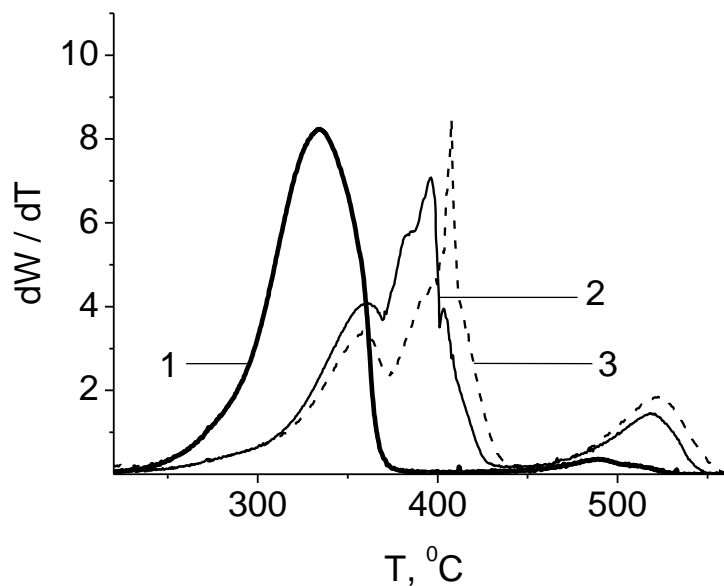


Рис. 5.4. Фрагменти ДТГ кривих деструкції в атмосфері повітря ПС – (1), ПС-м-ЕНДФМА час полімеризації 16 – (2) та 2 год. – (3) при введенні 3 % моль додатку.

**Характеристичні температури деструкції зразків ПС модифікованих  
3% моль м-ЕНДФМА одержаних за різних конверсій**

| Зразок  | $T_{\text{поч.}}, ^\circ\text{C}$ | $T_{10\%}, ^\circ\text{C}$ | $T_{20\%}, ^\circ\text{C}$ | $T_{40\%}, ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{макс.}}, ^\circ\text{C}$ |
|---|-----------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------------------------|
| ПС  | 240                               | 290                        | 307                        | 323                        | 334                                |
| ПС- 3% м-ЕНДФМА (час полімеризації 2 год., вихід 6,5 %) | 248                               | 326                        | 349                        | 383                        | 407                                |
| ПС- 3% м-ЕНДФМА (час полімеризації 16 год., вихід 30 %) | 248                               | 325                        | 346                        | 374                        | 396                                |

Таким чином, ефективність термостабілізуючої дії додатку щодо ПС, не залежить від рівномірності його розподілу в макромолекулах полімеру.

## ВИСНОВКИ

1. Показано, що з досліджених ковалентно введених додатків імідофеніл(мет)акрилатів деструкцію ПС інгібують або уповільнюють на повітрі: п-МАФМА, м-НФТІФМА, п-АНТРИФМА, п-МТГФТІФМА та п-ЕНДФМА; в інертній атмосфері – п-МАФМА, п-АНТРИФМА, п-ЕНДФМА та п-МТГФТІФМА. Встановлено, що механічно змішані з ПС добавки імідофеніл(мет)акрилатів практично не проявляють термостабілізуючого ефекту щодо ПС, а на початкових стадіях деструкції навіть дещо погіршують термостабільність полімеру.

2. Виявлено, що на термостабільність модифікованого ПС практично не впливає ізомерія додатку мономеру (мета- або пара-похідна) та наявність акрилату або метакрилату.

3. Показано, що оптимальною концентрацією введення додатків імідофеніл(мет)акрилатів, що стабілізують ПС при його термодеструкції на повітрі є близько 5 % моль, а в інертній атмосфері – близько 1 % моль.

4. Встановлено, що добавки імідофенілметакрилатів майже не впливають на молекулярну масу та молекулярно-масовий розподіл ПС, а полідисперсність модифікованих зразків залишається близькою до немодифікованого і становить  $1,02 \pm 0,01$ .

5. Методом термопрограмованої десорбції з мас-спектрометричною реєстрацією десорбованих частинок показано, що модифікований ПС в інертній атмосфері стабілізують продукти розпаду саме імідного фрагменту додатку. Стабілізуюча дія імідофеніл(мет)акрилатів обумовлена утворенням фенілнітрону при розкладі додатку та, для продуктів на основі конденсації за Дільсом-Альдером, ще й за рахунок виділення відповідних дієнів.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Семенов Н.Н. Цепные реакции / Н.Н. Семенов. – Л.: Госхимтехиздат, 1934. – 555 с.; 2-е изд. М.: Наука, 1986. – 540с.
2. Эмануэль Н.М. Некоторые проблемы химической физики старения и стабилизации полимеров / Н.М. Эмануэль // Успехи химии. – 1979. – Т. 48, № 12. – С. 2113-2158.
3. Эмануэль Н.М. Современные представления о механизме действия ингибиторов окисления / Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов // Нефтехимия. – 1976. – Т. 16, № 3. – С. 366-382.
4. Денисов Е.Т. Радикальные реакции в твердой фазе и механизм окисления карбоцепных полимеров / Е.Т. Денисов // Успехи химии. – 1978. – Т. 47, № 6. – С. 1090-1118.
5. Эмануэль Н.М. Химическая физика старения и стабилизации полимеров / Н.М. Эмануэль, А.Л. Бучаченко. – М.: Наука, 1982. – 360 с.
6. Грасси Н. Химия процессов деструкции полимеров / Н. Грасси. – М.: Издательство Иностранной Литературы, 1959. – 252 с.
7. Шляпников Ю.А. Антиокислительная стабилизация полимеров / Ю.А. Шляпников, С.Г. Кирюшкин, А.П. Марьин. – М.: Химия, 1986. – 256 с.
8. Нейман М.Б. Химическая кинетика и цепные реакции / М.Б. Нейман. – М.: Наука, 1966. – 603 с.
9. Заиков Г.Е. Почему стареют полимеры / Г.Е. Заиков // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6, № 12. – С. 48-55.
10. Эмануэль Н.М. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе / Н.М. Эмануэль, Е.Т. Денисов, З.К. Майзус. – М.: Наука, 1965. – 375 с.
11. Кнорре Д.Г. Современные представления о механизме окисления углеводов в жидкой фазе / Д.Г. Кнорре, З.К. Майзус, Л.К. Обухова, Н.М. Эмануэль. // Успехи химии. – 1957. – Т. 26, № 4. – С.416-458.
12. Кузьминский А.С. Старение и стабилизация полимеров / А.С. Кузьминский. – М.: Химия, 1966. – 212 с.

13. Шляпников Ю.А. О закономерностях действия ингибиторов в реакциях окисления / Ю.А. Шляпников, В.Б. Миллер, М.Б. Нейман, Е.С. Торсуева // Высокомол. соед., Сер. А. – 1963. – Т. 5, № 10. – С. 1507-1512.
14. Левин П.И. Механизм действия антиоксидантов и синергизм их композиций / П.И. Левин, В.В. Михайлов // Успехи химии. – 1970. – Т. 39, № 9. – С. 1687-1706.
15. Ковтун Г.А. Химия ингибиторов окисления органических соединений / Г.А. Ковтун, В.А. Плужников. – К.: Наук. Думка. – 1995. – 296 с.
16. Ясина Л.Л. О зависимости выхода свободных радикалов при распаде гидроперекиси полипропилена от давления кислорода / Л.Л. Ясина, И.А. Шляпникова // Кинетика и катализ. – 1969. - Т.10, № 2. - С.435.
17. Шляпникова И.А. Окисление полипропилена, стабилизированного смесью фенил- $\beta$ -нафтиламина и дилаурилтиодипропионата / И.А. Шляпникова, В.Б. Миллер, Ю.А. Шляпников // Высокомол. соед., Сер. Б. – 1972. – Т. 14, № 6. – С. 526-529.
18. Денисов Е.Т. Окисление и стабилизация реактивных топлив / Е.Т. Денисов, Г.И. Ковалев. – М.: Химия, 1983. – 272 с.
19. Гурвич Я.А. Синтез и исследование эффективности химикатов для полимерных материалов / Я.А. Гурвич, И.П. Маслова. – Тамбов: Тамбовская правда, 1969. – вып. 2. – С. 10-37.
20. Гурвич Я.А. Фенольные стабилизаторы. Тематический обзор. / Я.А. Гурвич, Л.К. Золотаревская, С.Т. Кумок. – М.: Изд. ЦНИИТЭнефтехим, 1978. – 80 с.
21. Карпухина Г.В. Роль структуры ароматических аминов в механизме их ингибирующего действия в смесях с замещенными фенолами / Г.В. Карпухина, З.К. Майзус, М.Я. Мескина // Кинетика и катализ. – 1968. – Т.9, Вып. 2. – С.245-249.
22. Пчелинцев В. В. Влияние структуры фенола на его активность как ингибитора окислительной деструкции 1,4-полиизопрена / В.В. Пчелинцев, Л.Н. Трунова, Е.Т. Денисов // Высокомол. Соед., Сер. Б. – 1986. – № 2. – С. 156-158.

23. Schwetlick K. Antioxidant action mechanisms of hindered amine stabilizers / K. Schwetlick, W. Habicher // *Polym Degrad Stab.* – 2002. – V. 78, № 1. – P. 35-40.
24. Smoliak L.Yu. Estimation of parameters that correlate molecular structure of hindered amines with their stabilizing efficiency / L.Yu. Smoliak, N.R. Prokopchuk // *Polym Degrad Stab.* – 2003. – V. 82, № 2. – P. 169-172.
25. Boersma A. Predicting the efficiency of antioxidants in polymers / A. Boersma // *Polym Degrad Stab.* – 2006. – V. 91, № 3. – P. 472-478.
26. Денисов Е.Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров / Е.Т. Денисов. – Л.: Химия, 1990. – 286 с.
27. Денисов Е.Т. Механизм действия ингибиторов в цепных реакциях жидкофазного окисления / Е.Т. Денисов, Н.М. Эмануэль // *Успехи химии.* – 1958. – Т. 27, № 4 – С. 365-402.
28. Hawkins W.L. Synergistic Antioxidant Combinations. Carbon Black Substitutes / W.L. Hawkins, Mrs. M.A. Worthington // *J. Polym. Sci., Pt. A.* – 1963. – V. 1, № 11. – P. 3489-3497.
29. Брык М.Т. Деструкция наполненных полимеров / М.Т. Брык. – М.: Химия, 1989. – 192 с.
30. Нейман М.Б. Старение и стабилизация полимеров. – М.: Наука, 1964. – 332 с.
31. Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия тепла и света / И. Фойгт. – Л.: Химия, 1972. – 544с.
32. Горбунов Б.Н. Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов / Б.Н. Горбунов, Я.А. Гурвич, И.П. Маслова. – М.: Химия, 1981. – 368 с.
33. Варламов В.Т. Многократный обрыв цепей на ароматических аминах при окислении углеводов / В.Т. Варламов, Б.В. Харитонов, Е.Т. Денисов // *Докл. АН СССР.* – 1975. – Т. 220, № 3. – С. 620-622.
34. Письменский А.В. Влияние структуры некоторых аминов на механизм и эффективность их ингибирующего действия в окисляющемся полиэтилене низкой плотности / А.В. Письменский, Б.Л. Психа, В.В. Харитонов // *Высокомолекуляр. соед., Сер. А.* – 1998. – Т.40, №4. - С.632-642.

35. Большакова С.И. Усиление ингибирующей способности антиоксидантов класса вторичных ароматических аминов в процессе окисления каучуков / С.И. Большакова, А.С. Кузьминский // Высокомол.соед., Сер. Б. – 1982. – Т. 24, № 5. – С. 347-353.
36. Bickel A.F. Alkylperoxy-radicals. Part III. Kinetics of autoxidations retarded by aromatic amines / A.F. Bickel, E.C. Kooyman // J. Chem. Soc. – 1957. – p. 2217-2221.
37. Пчелинцев В.В. Кинетика окислительной деструкции цис-1,4-полиизопрена, ингибированной ароматическими аминами / В.В. Пчелинцев, Е.Т. Денисов // Высокомол. соед. – 1984. – Т.26. – С. 624-628.
38. Победимский Д.Г. Кинетика и механизм взаимодействия перекисных соединений с фосфитами, сульфидами и ароматическими аминами / Д.Г. Победимский // Успехи химии. – 1971. – Т.40, вып. 2. – С. 254-275.
39. Бучаченко А.Л. Стабильные радикалы / А.Л. Бучаченко. – М.: Изд. АН СССР, 1963. – 172 с.
40. Победимский Д.Г. О механизме реакций перекисей с ароматическими аминами / Д.Г. Победимский, А.Л. Бучаченко, М.Б. Нейман // Ж. физ. хим. – 1968. – Т. 42, №6. – С.1436-1440.
41. Денисов Е.Т. Роль водородной связи в реакции перекисных радикалов с ингибиторами / Е.Т. Денисов, Р.Л. Варданян // Изв. АН СССР, Сер. хим. – 1972. – № 11. – С. 2463 – 2467.
42. Варламов В.Д. О роли хинониминных структур в регенерации дифениламина из дифениламинильного радикала / В.Д. Варламов // Нефтехимия. – 1982. – Т. 22, №4. – С. 488-493.
43. Токарева М.Ю. Влияние компонентов стабилизирующей системы на кинетику расхода алкилпроизводных п-фенилендиамина при атмосферном старении резин / М.Ю. Токарева, Л.А. Сидорова, А.В. Матвеев, А.С. Лыкин // Каучук и резина. – 1990. – №5. – С.14-17.
44. Токарева М.Ю. Влияние компонентов стабилизирующей системы на кинетику расхода алкиларилпроизводных п-фенилендиамин при атмосферном

старении резин / М.Ю. Токарева, Л.А. Сидорова, А.В. Матвеев, А.С. Лыкин // Каучук и резина. – 1990. – №5. – С. 23-27.

45. United States Patent 2897177. C08K5/32, C08K5/00; 524/189. N-nitroso bis(alkoxyphenyl)phenylenediamines / Ching C. Tung, Nitro, W.Va.; assignor to Monsanto Chemical Company. – Ser. No. 523119; application July 19, 1955; patented July 28, 1959.

46. United States Patent 6395942. C07C7/20, C07C7/00; 585/5. Increasing the Thermal Stability of a Vinyl Aromatic Polymerization Inhibitor / Paul R. Kurek (Barrington), Robert R. Frame (Glenview, IL); assignor UOP LLC, Des Plaines, IL. – Ser. No. 09/371349; filed Aug. 10, 1999; patented May 28, 2002.

47. Пат. 2169722 Российская Федерация, МПК C06D5/06, C06B25/26. Баллиститное ракетное твердое топливо / Жегров Е.Ф.; Михайлова М.И.; Гаврилова Л.А.; Иваньков Л.Д.; Агафонов Д.П.; Телепченков В.Е.; Вотяков А.Г.; заявитель и патентообладатель Федеральный центр двойных технологий "Союз". – № 99109175/02; заявл. 28.04.1999; опубл. 27.06.2001.

48. Паскаль Л.П. Синтез акрилових мономерів – похідних оксианлідів аліфатичних карбонових кислот / Л.П. Паскаль, В.Г. Сыромятников, В.Я. Починок // Вісник Вісн. Київ.ун-ту. Хімія. – 1975. – V. 16. – Р. 65-69.

49. Паскаль Л.П. Синтез и исследования новых фоточувствительных мономеров на основе аминокфенолов: дис. канд. хим. наук: 02.00.06 / Паскаль Людмила Павловна. – К., 1984. – 185 с.

50. Сыромятников В.Г. Синтез и полимеризация м-сукцинимидофенил(мет)-акрилатов / В.Г. Сыромятников, А.Ю. Колендо, Л.П. Паскаль, Е.Л. Шаповалова // Вестник КГУ. – 1990. – Вып. 31. – С. 44-47.

51. Колендо А.Ю. (Мет)акриловые мономеры на основе продуктов конденсации малеинового ангидрида по Дильсу-Альдеру / А.Ю. Колендо, В.Г. Сыромятников, Л.П. Паскаль // Укр. хим. Журнал. – 1990. – Т. 56, №6. – С. 647-651.

52. Syromiatnikow W. Nowe monomery imidowe dla wewnatrzlaczuchowej modyfikacji polimerow styrenu / W. Syromiatnikow, A. Kolendo, I. Sawczenko, L.

Wretik, L. Paskal, W. Zagnij, N. Lysenko, T. Prot, M. Okulska-Bozek // *Prace Naukowe Instytutu Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej (Modyfikacja polimerow, XIII konferencja naukowa)*, Wrocław. – 1997. – T. 46. - P. 81-82.

53. Syromyatnikov V.G. Excitons Transport and Destruction-Stabilization Processes in Styrene-Based Polymers / V.G. Syromyatnikov, V.M. Yashchuk, A.Yu. Kolendo, L.O. Vretik, L.P. Paskal', T.Yu. Ogul'chansky, A.G. Rusin, I.A. Savchenko // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1998. – V. 324. – P. 231-236.

54. Syromyatnikov V.G. Studies on aging and intrachain stabilization of styrene-based polymeric materials / V.G. Syromyatnikov, A.Yu. Kolendo, I.A. Savchenko, V.M. Yashchuk, L.P. Paskal, T. Prot // *Reactive and Functional Polymers.* – 1998. – V.38, № 1. – P. 31-34.

55. Сиром'ятніков В.Г. Нові можливості внутрішньоланцюгової стабілізації полімерних матеріалів / В.Г. Сиром'ятніков, О.Ю. Колендо, І.О. Савченко, Л.О. Вретік, Л.П. Паскаль, О.В. Демченко, Е.Г. Бездушна, К. Голец // *Укр. хім. журн.* – 2000. – Т. 66, № 9. – С. 41-45.

56. Syromyatnikov V. New Photoactive Imidoaryl(meth)acrylates Based on Tetrahydrophthalyc Anhydride as Plastics Modifiers / V. Syromyatnikov, L. Vretik, L. Paskal', L. Gryshchuk // *Prace Naukowe Instytutu Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej.* – 2001. – № 50. – P. 367-371.

57. Грищук Л.Ю. Малеймидофенилметакрилаты как новый класс мономеров / Л.Ю. Грищук, Л.А. Вретик, Л.П. Паскаль, В.Г. Сыром'ятніков // *Вопросы химии и химической технологии.* – 2002. – № 3. – С. 51-53.

58. Вретік Л.О. Нафталінвмісні метакрилати з ацильною групою як нові легуючі мономери / Л.О. Вретік, В.В. Загній, М.В. Казимірова, О.Ю. Колендо, І.О. Савченко, В.Г. Сиром'ятніков // *Вісн. Київ.ун-ту. Хімія.* – 1996. – №33. – С.136-139.

59. Вретік Л.О. Нові нафтилметакрилати на основі аддуктів конденсації малеїнового ангідриду за реакцією Дільса-Альдера та янтарного ангідриду //

Л.О. Вретік, О.Ю. Колендо, В.Г. Сиром'ятніков // Укр.хім.журн. – 1997. – №7-8. – С.124-128.

60. United States Patent 3008901. C08K3/22, C08K3/00; 508/209. Preparation of stabilized fluid silicone compositions / Hayward R. Baker, Silver Spring, Md., Curtis R. Singleterry, Potomac Valley, Va., and Harold Ravner, Md.; assignors U. S. Secretary of Navy. – Ser. No. 40486; application July 1, 1960; patented Nov. 14, 1961.

61. United States Patent 3764580. C08K5/3477, C08K5/372; 524/101. Phenol-bis-amide Stabilizer Combinations for Polyolefins / Warren L. Beears, Brecksville, Ohio; assignee The B. F. Goodrich Company. – Ser. No. 137066; filed Apr. 23, 1971; patented Oct. 9, 1973.

62. United States Patent 4279805. C08K5/00, C08K5/20; 524/225. Alkylene-bis-thioalkanoic acid amide stabilizers for synthetic resins and synthetic resin compositions containing the same / Toshio Ohzeki (Urawa, JP), Takanori Semba (Matsudo, JP); assignee Argus Chemical Corporation. – Ser. No. 101300; filed Dec. 7, 1979; patented Jul. 21, 1981.

63. United States Patent 4822522. C07D319/00, C07D493/10; 252/400.24. Hindered phenol amides / Kenji Tajima (Kuwana, JP), Takao Nishina (Kitamoto, JP), Kazunori Nishikawa (Matsudo, JP); assignee Adeka Argus Chemical Co. – Ser. No. 89463; filed Aug. 26, 1987; patented Apr. 18, 1989.

64. Biggs B.S. Deterioration of Organic Polymers / B.S. Biggs // Bell System Tech. J.– 1951. – V. 30. – P. 1078-1102.

65. United States Patent 2945838. 524/728. Amide Stabilized Organopolysiloxane Compositions and Their Preparation / Maurice Prober, Schenectady, N.Y.; assignor to General Electric Co. – Ser. No. 543251; application Oct. 27, 1955; patented July 19, 1960.

66. Lloyd W.G. Inhibition of Polyglycol Autoxidation / W.G. Lloyd // J. Chem. Eng. Data. – 1961. – 6/4. – P. 541-547.

67. Deutsches Patentamt 1104695. C08K5/00, C08K5/20. Verfahren zum Stabilisieren von Polymeren des Formaldehyds / Dr. Hans Dieter Hermann, Dr.

Edgar Fischer; anmelder Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft. – anmeldetag Nov. 3, 1958; auslegeschrift Apr. 13, 1961.

68. United States Patent 2993025. C08L59/02, C08L77/00; 524/343. Polyoxymethylene compositions stabilized with a synthetic superpolyamide / Richard Glenn Alsup and Philip Ervin Lindvig, Wilmington, Del.; assignors E.I. du Pont Nemous & Co. – Ser. No. 738972; filed June 2, 1958; patented July 18, 1961.

69. FR 1307355. C08L59/02, C08L33/26. Procédé de stabilisation de polymères et copolymères du trioxane; société British Industrial Plastics Limited; demandé Sep. 14, 1961; publié Oct. 26, 1962.

70. Mohamed N.A. Organic thermal stabilizers for rigid poly(vinyl chloride) IV. *N*-Arylphthalimides / N.A. Mohamed, M.W. Sabaa, E.H. Oraby, A.A. Yassin // Polym. Degrad. Stab. – 2002. – V. 76, № 3. – P. 355-365.

71. Abdel-Naby Abir S. Stabilization of poly(vinyl chloride) against laser radiation with ethyl-*N*-phenylmaleimide-4-carboxylate / Abir S. Abdel-Naby, Samir A. Nouh // Polym. Degrad. Stab. – 2002. – V. 76, № 3. – P. 419-424.

72. United States Patent 2484529. C08J7/012, C08J7/00; 522/33. Process for altering the properties of solid polymers of ethylene / Milton J. Roedel, Wilmington, Del.; assignors E.I. du Pont Nemous & Co. – Ser. No. 556086; application Sep. 27, 1944; patented Oct. 11, 1949.

73. Nishiyama T. Antioxidant activity of aromatic cyclic amine derivatives / T. Nishiyama, T. Suzuki, Y. Hashiguchi, S. Shiotsu, M. Fujioka // Polym Degrad Stab. – 2002. – V. 75, № 3. – P. 549-554.

74. Пат. 2176424 Российская Федерация, МПК H01L31/18. Способ герметизации фотоэлементов акриловой фотополимерной композицией / Карабанов С.М.; Злотопольский А.И.; Шушканова Т.А.; заявитель и патентообладатель ОАО Рязанский завод металлокерамических приборов. – № 2000115647/28; заявл. 15.06.2000; опубл. 27.11.2001.

75. Лидер Е.В. Синтез и структура комплекса бромида меди (II) с бис(бензотриазол-1-ил)метаном / Е.В. Лидер, А.С. Потапов, Е.В. Пересыпкина,

А.И. Смоленцев, В.Н. Икорский, А.И. Хлебников, Л.Г. Лавренова // Жур. Структ. Хим. – 2007. – Т. 48, №3. – С. 543-547.

76. Луковников А.Ф. Производные бензимидазола как ингибиторы окисления полипропилена и влияние оксидифениламина на их эффективность / А.Ф. Луковников, Б.П. Федоров, А.Г. Васильева, Э.А. Краснянская, П.И. Левин, Я.Л. Гольдфарб // Высокомол. соед. – 1963. – Т.5, № 12. – С. 1785-1789.

77. Sabaа M.W. Organic thermal stabilizers for rigid poly(vinyl chloride) V. Benzimidazolylacetonitrile and some of its derivatives / M.W. Sabaа, N.A. Mohamed, E.H. Oraby, A.A. Yassin // Polym. Degrad. Stab. – 2002. – V. 76, № 3. – P. 367-380.

78. Рогинский В.А. Фенольные антиоксиданты. Реакционная способность и эффективность. / В.А. Рогинский. – М.: Наука, 1988. – 247с.

79. Гурвич Я.А. Фенольные стабилизаторы. Состояние и перспективы: Обз. Информ. / Я.А. Гурвич, С.Т. Кумок, В.В. Лопатин, О.Ф. Старикова. – М.: ЦНИИТЭнефтехим. – 1990. – 75 с.

80. Bolland J.L. Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. IV. The inhibitory effect of hydroquinone on the thermal oxidation of ethyl linoleate / J.L. Bolland, P. Ten Have // Trans. Faraday Soc. – 1947. – V. 43. – p. 201-210.

81. Bolland J.L. Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. V. Inhibitory effect of phenolic compounds on thermal oxidation of ethyl linoleate / J.L. Bolland, P. Ten Have // Disc. Faraday Soc. – 1947. – V. 2. – p. 252-263.

82. Беляков В.А. Энергии связи О-Н и ингибирующая способность пространственнотрудненных фенолов / В.А. Беляков, Е.Л. Шанина, В.А. Рогинский, В.Б. Миллер // Изв. АН СССР, Сер. хим. – 1975. – №12. – С. 2685-2691.

83. Мартемьянов В.С. Реакция фенолов с гидроперекисью кумила / В.С. Мартемьянов, Е.Т. Денисов, Л. А. Самойлова // Изв. АН СССР, Сер. хим. – 1972. – № 5. – С. 1039 – 1042.

84. Rosenwald R.H. Alkyl Phenols as Antioxidants / R. H. Rosenwald, J. R. Hoatson, J. A Chenicek // Ind. Eng. Chem. – 1950. – V. 42. № 1. – P. 162-165.

85. United States Patent 2714120. C07C37/14, C07C37/00; 568/744. Method of preparing aralkylated phenolic compounds / Henry J. Kehe, Akron, Ohio; assignors to The B.F. Goodrich Company. – Ser. No. 163808; application May 23, 1950; patented July 26, 1955.
86. Гурвич Я.А. Структура и антиокислительная активность некоторых бис- и трисфенолов / Я.А. Гурвич, И.Г. Арзаманова, Г.Е. Заиков // Химическая физика. – 1996. – Т.15, №1. – С. 23-42.
87. Четкина Л.А. Строение фенольных стабилизаторов полимеров. Структура кристаллов 2,2'-метилен-бис(4-метил-6-трет-бутилфенола) / Л.А. Четкина, В.Е. Заводник, В.К. Вельский // Журнал структурной химии. – 1984. – Т.25, №6. – С. 109-113.
88. United States Patent 2967774. C08K15/13, C09K15/08; 424/526. Stabilization of oxidizable materials with 4, 4'-alkylenedioxybis(alkylatedphenols) / Alan Bell, M.B. Knowles and Clarence E. Tholstrup, Kingsport, Tenn.; assignors to Eastman Kodak Company, Rochester. – Ser. No. 702814; filed Dec. 16, 1957; patented Jan. 10, 1961.
89. United States Patent 2526755. C10L1/24, C11B5/00; 508/571. Turbine oil composition / Herman D. Kluge and Edwin C. Knowles, Beacon, N.Y.; assignors to The Texas Company. – Ser. No. 654823; application March 15, 1946; patented Oct. 24, 1950.
90. Bickel A.F. Alkylperoxy-radicals. Part II. Kinetics of autoxidations retarded by 2:4:6-trialkylphenols / A.F. Bickel, E.C. Kooyman // J. Chem. Soc. – 1956. – p. 2215-2221.
91. Canadian Intellectual Property Office 509243. Antioxidants / George H. Brice; assignors Dominion Rubber Company. – patented Jan. 18, 1955.
92. GB 758973. C07C39/15, C08K5/13. Improvements in and relating to polythene / James Donald Burnett, Norman David Huck and Arthur Lambert; ICI LTD. – Ser. No. 14973/54; filing Apr. 12, 1955; published Oct. 10, 1956.
93. United States Patent 3448133. C07C45/71, C08K5/00; 556/150. Benzophenone Stabilizers, Stabilized Compositions and Methods for Making Same / Albert F.

Strobel, Delmar and Sigmund C. Catino, Castleton; assignors to GAF Corporation. – Ser. No. 369660; filed May 25, 1964; patented June 3, 1969.

94. United States Patent 2787607. C07C45/54, C07C49/83; 524/335. Bis(2-hydroxy-3-benzoylphenyl)methanes and compositions containing the same / Carl B. Havens, Hope and John R. Mathieson, Rhodes, Mich.; assignors to The Dow Chemical Company. – Ser. No. 544818; application Nov. 3, 1955; patented Apr. 2, 1957.

95. Canadian Intellectual Property Office 493516. Light Stable Compositions Comprising Polymeric Vinylidene Chloride or Vinyl Chloride / Havens Carl B.; assignors Dow Chemical Company. – patented Jun. 09, 1953.

96. United States Patent 2904529. C08K5/132, C08K5/00; 524/336. Alkenyl-Substituted 2-hydroxybenzophenone Stabilizers / David A. Gordon, Midland, Mich.; assignors to The Dow Chemical Company. – Ser. No. 620802; application Nov. 7, 1956; patented Sept. 15, 1959.

97. GB 706151. C08K5/132. 2.2-dihydroxy-4.4-dialkoxybenzophenones and the process of preparing the same; GEN ANILINE & FILM CORP. – Ser. No. 2902/52; filing Feb. 4, 1952; published Mar. 24, 1954.

98. Mar' in Alexander Antioxidative activity of 3-aryl-benzofuran-2-one stabilizers (Irganox®HP-136) in polypropylene / Alexander Mar' in, Lucedio Greci, Paul Dubs // Polym. Degrad. Stab. – 2002. – V. 76, № 3. – P. 489-494.

99. Denison G.H. Oxidation of Lubricating Oils: Effect of Natural Sulfur Compounds and of Peroxides / G.H. Denison // Ind. Eng. Chem. – 1944. – V. 36, № 5. – P. 477-482.

100. [Иванов К. П., Савинова В. К. – С. 250-259.] из кн. Березин И.В. Вопросы химической кинетики катализа и реакционной способности / И.В. Березин, Е.Т. Денисов, Н.М. Эмануэль. – М.: АН СССР, 1955. – 273 с.

101. Победимский Д.Г. О механизме ингибирующего действия фосфитов и сульфидов / Д.Г. Победимский, А.Л. Бучаченко // Изв. АН СССР, Сер. хим. – 1968. – №12. – С. 2720-2725.

102. Scott G. Atmospheric Oxidation and Antioxidants / G. Scott – Amsterdam: Elsevir Co., 1965. – 528 p.

103. Bateman L. Oxidation of Organic Sulphides. Part I. Interaction of Cyclohexyl Methyl Sulphide with Hydroperoxides in Alcohols / L. Bateman and K. R. Hargrave // Proc. Roy. Soc. – 1954. – № 224. – P. 389-398.
104. Bateman L. Oxidation of Organic Sulphides. Part II. Interaction of Cyclohexyl Methyl Sulphide with Hydroperoxides in Hydrocarbons / L. Bateman and K. R. Hargrave // Proc. Roy. Soc. – 1954. – № 224. – P. 399-411.
105. Bateman L. Oxidation of Organic Sulphides. Part III. A survey of the autoxidizability of monosulphides / L. Bateman, J. I. Cunneen // J. Chem. Soc. 1955. – P. 1596-1603.
106. Hargrave K.R. Oxidation of Organic Sulphides. Part VI. Interaction of Hydroperoxides with Unsaturated Sulphides / K.R. Hargrave // Proc. R. Soc. – 1956. – № 235. – P. 55-67.
107. Bateman L. Oxidation of Organic Sulphides. Part VII. The mechanism of autoxidation of but-2-enylmethyl sulphide, methyl 1-methylbut-2-enyl sulphide, and *n*-butyl methyl sulphide / L. Bateman, J. I. Cunneen and J. Ford // J. Chem. Soc. – 1956. – P. 3056-3064.
108. Shelton J.R. Organic Sulphur Compounds as Preventive Antioxidants, Developments in Polymer Stabilisation / J.R. Shelton // Appl. Sci. Publ. – 1981. –V. 4. – P. 25-69.
109. Denison G.H. Oxidation of Lubricating Oils. Mechanism of Sulfur Inhibition / G.H. Denison, P.C. Condit // Ind. Eng. Chem. – 1945. – V.37, № 11, P. 1102-1108.
110. Золотова Н.В. Реакции гидроперекиси кумола и кумилпероксирадикалов с некоторыми сульфидами / Н.В. Золотова, Л.Л. Гервиц, Е.Т. Денисов // Нефтехимия. – 1975. – Т. 15, №1. – С. 146 -150.
111. United States Patent 2822413. C08K5/375, C08K5/00; 524/333. Process of vulcanizing rubber containing as an antiozone agent a bis (2-alkyl-4-chlorophenol) monosulfide and the resulting product / Harry E. Albert, Akron, Ohio; assignor to The Firestone Tire & Rubber Company. – Ser. No. 400343; application Dec. 24, 1953; patented Feb. 4, 1958.

112. United States Patent 2976324. 252/404, 252/406; 568/47. Bisphenol sulfide / Samuel Wendell Long and Rodney D. Moss, Midland, Mich.; assignors to The Dow Chemical Company. – Ser. No. 774123; filed Nov. 17, 1958; patented Mar. 21, 1961.
113. Томас Ч. Безводный хлористый алюминий в органической химии; пер. с англ. М. Е. Манденова / Ч. Томас. – М.: Издательство иностранной литературы, 1949. – 1000 с.
114. United States Patent 2195539. 524/330, 524/333, 562/899; 568/48. Di-alkyl diphenol Sulphides / Louis A. Mikeska and Charles A. Cohen, Elizabeth, N.J.; assignors to Standart Oil Development Company. – Ser. No. 224540; application Aug. 12, 1938; patented Apr. 2, 1940.
115. United States Patent 2581930. C08K5/375, C08K5/59; 524/333. Stabilization of Rubber with a Mixture of a Phenol Sulfide and Trivalent Antimony Oxide / Harry E. Albert, Akron, Ohio; assignor to The Firestone Tire & Rubber Company. – Ser. No. 140555; application Jan. 25, 1950; patented Jan. 8, 1952.
116. United States Patent 2841619. C07C37/14, C07C37/18; 568/48. Thio-bis Dialkylphenols / Harry E. Albert, Lafayette Hill, Pa.; assignor to The Firestone Tire & Rubber Company. – Ser. No. 700753; application Dec. 5, 1957; patented Juli 1, 1958.
117. United States Patent 2976325. 568/45, 568/51, 568/52; 568/44. Substituted Phenolic Sulfides / Samuel Wendell Long and Rodney D. Moss, Midland, Mich; assignors to The Dow Chemical Company. – Ser. No. 774140; filed Nov. 17, 1958; patented Mar. 21, 1961.
118. United States Patent 2849516. C08K5/375, C08K5/00; 524/333. Shaped Rubber Compositions Containing Petroleum Cresylic Acid Monosulfides / Harry E. Albert, Akron, Ohio, and Lloyd O. Bentz, Lancaster, Pa.; assignors to The Firestone Tire & Rubber Company. – Ser. No. 400342; application Dec. 24, 1953; patented Aug. 26, 1958.
119. United States Patent 2849517. C08K5/375, C08K5/00; 524/333. Porcess of Vulcanizing Rubber Containing Bis-alpha-methylbenzyl-substituted Phenol Monosulfides and Resulting Products / Harry E. Albert, Lafayette Hill, Pa.; assignor

to The Firestone Tire & Rubber Company. – Ser. No. 652105; application Apr. 11, 1957; patented Aug. 26, 1958.

120. Ковтун Г.А. Ингибирующие свойства тио- и дитиофенолятов переходных металлов в реакциях окисления эфиров пентаэритрита и монокарбоновых кислот / Г.А. Ковтун, Г.Б. Жуковская, А.С. Беренблум, И.И. Моисеев // Нефтехимия. – 1982. – Т. 22, №4. – С. 501-503.

121. Finn S.R. Formaldehyde condensations with phenol and its homologues. V. The methylol compounds of 3 : 5-dimethylphenol / S.R. Finn, G.J. Lewis, N.J. Megson // J. Soc. Chem. Ind. – 1950. – V. 69, № 5. – P. 129-132.

122. Osterreichisches Patentamt 203209. Stabilisierte Mischung; Western Electric Company. – Ser. No. A 7540/57; angemeldet Nov. 20, 1957; ausgegeben Mai 11, 1959.

123. Osterreichisches Patentamt 203210. Stabilisierte Mischung; Western Electric Company. – Ser. No. A 7541/57; angemeldet Nov. 20, 1957; ausgegeben Mai 11, 1959.

124. Osterreichisches Patentamt 203211. Stabilisierte Mischung; Western Electric Company. – Ser. No. A 7683/57; angemeldet Nov. 26, 1957; ausgegeben Mai 11, 1959.

125. Hawkins W.L. Loss of antioxidants from polyethylene by evaporation and aqueous extraction / W.L. Hawkins, MRS. M.A. Worthington, W. Matreyek // J. Appl. Polym. Sci. – 1960. – V. 3. – P. 277-281.

126. United States Patent 2982756. C08K3/06, C08K5/18; 524/222. Stabilization of Polymers with Sulfur / Philip L. Mercier, Plainfield, Francis P. Ford, Watchung, N.J.; assignors to Esso Research and Engineering Company. – Ser. No. 761685; filed Sep. 18, 1958; patented May 2, 1961.

127. FR 1159299. C07D277/72, C08K5/36. Stabilization of vinyl chloride polymers with sulfur containing compounds / M. Fernand Chevassus; demandé Oct. 11, 1956; publié Juin 25, 1958.

128. Brown F.C. 4-Thiazolidones / F.C. Brown // Chem. Rev. – 1961. – V. 61. – P. 463-521.

129. United States Patent 3097100. C07D277/42, C08K5/47; 106/170.11. Thiazolidones as light stabilizers for plastic compositions / Gerald R. Lappin, John W. Tamblyn, James A. Van Allan; assignors to Eastman Kodak Company. – Ser. No. 4174; filed Jan. 25, 1960; patented Jul. 9, 1963.
130. United States Patent 2680727. C08K5/47, C08K5/00; 524/83. Polyvinyl acetals stabilized with 2-thiazoline-2-thiol / Charles H. Jarboe; assignor to E. I. du Pont de Nemours and Company. – Ser. No. 349547; application Apr. 17, 1953; patented Jun. 8, 1954.
131. United States Patent 2987503. C08G63/688, C08K5/47; 528/290. Polyesters light-stabilized with 4-thiazolidone derivatives / Allan, James Van A., Gerald R. Lappin, John W. Tamblyn; assignors to Eastman Kodak Company. – Ser. No. 632406; filed Jan. 4, 1957; patented Jun. 6, 1961.
132. Кирпичников П.А. Фосфорорганические стабилизаторы полимеров: эффективность и механизмы действия / П.А. Кирпичников, Н.А. Мукменева, Д.Г. Победимский // Успехи химии. – 1983. – Т.52, № 11. – С.1834-1851.
133. Лебедева Л.П. Антиокислительная эффективность фосфитов и их смесей / Л.П. Лебедева, П.И. Левин // Высокомолекул. соед., Сер. Б. – 1982. – Т.24, №5. – С. 379-383.
134. Kharash M.S. Organophosphorus Chemistry. Addition Reactions of Diethyl Phosphonate and the Oxidation of Triethyl Phosphite / M. S. Kharash, R.A. Mosher, I.S. Bengelsdorf // J. Org. Chem. – 1960. – V. 25, № 6. – P. 1000–1006.
135. Denney D.B. Concerning the Mechanism of the Reduction of Hydroperoxides by Trisubstituted Phosphines and Trisubstituted Phosphites / D.B. Denney, W.F. Goodyear, B. Goldstein / J. Am. Chem. Soc. – 1960. – V. 82, № 6. – P. 1393–1395.
136. Победимский Д.Г. Реакции радикалов  $RO\cdot$ ,  $RS\cdot$  и  $RO_2\cdot$  с фосфитами и фосфинами / Д.Г. Победимский, Н.А. Мукменева, П.А. Кирпичников // Успехи химии. – 1972. – Т. 41, № 7. – С. 1242-1259.
137. Кирпичников П.А. Синтез и антиокислительные свойства фосфорорганических соединений / П. А. Кирпичников, Н. А. Мукменева, Е. Н.

Черезова // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 1999. – №1. – С. 83-92.

138. Kirpichnikov P.A. Efficiency and Mechanism of Stabilizing Effect of Organic Phosphorous Acids in Polymers / P.A. Kirpichnikov, N.A. Mukmenyova, O.A. Cherkasova // Intern. J. Polymeric. Mater. – 1990. – V. 14, № 1-2. – P. 41-52.

139. Кирпичников П.А. Фосфорорганические стабилизаторы полимеров / П.А. Кирпичников, Н.А. Мукменева, Е.Н. Черезова // Вестник КГТУ. – 2000. – С.79-103.

140. Ахмадуллина А.Г. О стабилизации полимеров эфирами фосфористой кислоты / А.Г. Ахмадуллина, Н.А. Мукменева, П.А. Кирпичников, Н.С. Колюбакина, Д.Г. Победимский // Высокомол. соед., Сер. А. – 1974. – Т. 16, № 2. – С. 370-375.

141. Ратникова Т.В. Фосфорорганические стабилизаторы для каучуков и резин (обзор) / Т.В. Ратникова // Каучук и резина. – 1980. – №8. – С.31-37.

142. United States Patent 2419354. C08K5/526, C08K5/00; 524/153. Preservation of synthetic rubber / Louis H. Howland, Waterbury and Byron A. Hunter, Naugatuck; assignors to United States Rubber Company. – Ser. No. 565195; application Nov. 25, 1944; patented Apr. 22, 1947.

143. United States Patent 2877259. C07F9/145, C08K5/526; 558/218. Di-(alkyl)-mono-(alkylphenyl)-phosphites / John C. Bill, Middlebury; assignors to United States Rubber Company.– Ser. No. 455366; application Sep. 10, 1954; patented Mar. 10, 1959.

144. United States Patent 2867594. C08K5/526, C08K5/00; 524/147. Vinyl Chloride Resin Stabilized with 2-ethyl-hexyl-aryl-phosphites / Floyd R. Hansen, Bedford and Baruch Zaremsky, Cleveland; assignors to Ferro Chemical Corporation. – Ser. No. 647466; application Mar. 21, 1957; patented Jan. 6, 1959.

145. United States Patent 2456231. C08K5/524, C08K5/00; 524/147. Chlorine-containing vinyl resins stabilized with a tri-(2-alkenyl)-phosphite / Richard H. Wiley; assignor E. I. du Pont de Nemours & Company. – Ser. No. 6341; application Feb. 4, 1948; patented Dec. 14, 1948.

146. Canadian Intellectual Property Office 517031. Cellulose Ethers Stabilized with an Ester of Phosphorous Acid / Horback William; applicant Camille Dreyfus. – patented Sep. 27, 1955.
147. United States Patent 2816876. C08K5/526, C08K5/00; 524/710. Phenol-formaldehyde Resins Stabilized with Triaryl Phosphites / Louis M. Higashi; assignor to Monsanto Chemical Company. – Ser. No. 510054; application May 20, 1955; patented Dec. 17, 1957.
148. United States Patent 2717902. 556/401. Organopolysiloxane Fluids Stabilized with Organic Phosphites / Alfred R. Gilbert; assignor to General Electric Company. – Ser. No. 363937; application Jun. 24, 1953; patented Sep. 13, 1955.
149. GB 803557. C08K5/00, C08K5/098. Improvements in or relating to polymeric materials comprising low pressure polyolefine / Robert Nobbs Haward, Thomas Holbech Boulton; Petrochemicals LTD. – Ser. No. 2083/56, 13074/56; filing Dec. 27, 1956; published Oct. 29, 1958.
150. GB 873697. C08K5/00. Stability of Polyether Glycol Urethane Products; Gen Tire & Rubber Company. – Ser. No. 11441/58; filing Apr. 10, 1958; published Jul. 26, 1961.
151. United States Patent 2493597. C08K5/524, C08K5/00; 525/420. Use of phosphite esters in the stabilization of linear polyamides / David A. Rothrock, Richard F. Conyne; assignors to Rohm and Haas Company. – Ser. No. 652238; application Mar. 5, 1946; patented Jan. 3, 1950.
152. FR 1366579. C07F9/145, C07F9/146. Esters phosphorés et procédé pour leur préparation; société Hooker Chemical Corporation; demandé Août 23, 1963; publié Jul. 10, 1964.
153. United States Patent 2612488. C08G79/04, C08G79/00; 525/152. Stabilization of Organic Materials with Aryl Polyphosphites / Joseph F. Nelson; assignor to Standart Oil Development Company. – Ser. No. 193751; application Nov. 2, 1950; patented Sep. 30, 1952.
154. Мукменева Н.А. Высокомолекулярные фосфиты – полифункциональные ингибиторы радикальных процессов / Н.А. Мукменева, Е.Н. Черезова, Р.З.

Биглова, В.П. Малинская, К.С. Минскер // Высокомолек. соед., Сер. А. – 1997. – Т. 39, № 6. – С. 953-959.

155. United States Patent 3131164. C08K5/55, C08K5/00; 524/183. Polymer compositions stabilized with boron compounds / Marshall E. Doyle, Gunter S. Jaffe; assignors to Shell Oil Company. – Ser. No. 46105; filed Jul. 29, 1960; patented Apr. 28, 1964.

156. Bondareva O.M. Synthesis of organic boron compounds and their use to stabilize polyethyleneterephthalate / O.M. Bondareva, V.I. Grachek, D.V. Lopatik, G.R. Motol'ko, S.F. Naumova, I.F. Osipenko and N.R. Prokopchuk // Fibre Chemistry. –1986. – V. 18, № 6. – P. 438-441.

157. United States Patent 3177267. C08K5/55, C08K5/00; 524/184. Retarding cracking of rubber due to ozone with a boron acid or borate ester / John P. Luvisi; assignor to Universal Oil Products Company. – Ser. No. 836945; filed Aug. 31, 1959; patented Apr. 6, 1965.

158. United States Patent 3244662. C07F5/04, C08K5/00; 524/151. Polymers stabilized by a combination of organic phosphites and organic borates / Richard Strauss, James Bottomley; assignors to National Polychemicals Inc. – Ser. No. 306339; filed Sep. 10, 1963; patented Apr. 5, 1966.

159. United States Patent 2949439. C08K5/55, C08K5/00; 524/183. Vinyl chloride resins stabilized with boric acid-polyhydric alcohol reaction products / Charles H. Fuchsman, Zaremsky Baruch, Floyd R. Hansen; assignors to Ferro Corporation. – Ser. No. 685090; filed Sep. 20, 1957; patented Aug. 16, 1960.

160. United States Patent 2969342. C08K5/55, C08K5/00; 524/183. Vinyl resin compositions stabilized with acyl borates / Otto Konig, Eliot G. Gordon, Daniel F. Herman; assignors to National Lead Company. – Ser. No. 733268; filed May 6, 1958; patented Jan. 24, 1961.

161. United States Patent 3024265. C08F5/02, C08K5/55; 558/298. Preparation of dialkoxyvinylboranes / George W. Willcockson, Joseph K.Sandie; assignors to United States Borax & Chemical Corporation. – Ser. No. 67155; filed Nov. 4, 1960; patented Mar. 6, 1962.

162. United States Patent 2617783. C08K3/38, C08K5/55; 524/183. Stabilized acrylonitrile polymers / Robert J. Slocombe, George L. Wesp; assignors to Monsanto Chemical Company. – Ser. No. 192345; application Oct. 26, 1950; patented Nov. 11, 1952.
163. Houtz R.C. Orlon acrylic fiber – chemistry and properties / R.C. Houtz // Textile Research J. – 1950. – V. 20, № 11. – P. 786-801.
164. United States Patent 3124546. C08G18/38, C08J9/00; 521/105. Method of Stabilizing Cellular Polyetherurethanes with an Amine Borane / George W. Fowler, William R. Proops; assignors to Union Carbide Corporation. – Ser. No. 24649; filed Apr. 26, 1960; patented Mar. 10, 1964.
165. United States Patent 3428469. C08K5/55, C08K5/00; 106/169.16. Plastic and Resin Stabilized with Borates of Alkanolamines / Henryk A. Cyba; assignor to Universal Oil Products Company. – Ser. No. 710791; application Mar. 6, 1968; patented Feb. 18, 1969.
166. United States Patent 3020307. C08F5/04, C08K5/55; 558/293. Cycloalkenyl borates and preparation thereof / John P. Luvisi; assignor to Universal Oil Products Company. – Ser. No. 861462; filed Dec. 23, 1959; patented Feb. 6, 1962.
167. Hawkins W.L. New thermal antioxidants for polyethylene containing carbon black / W.L. Hawkins, V.L. Lanza, B.B. Loeffler, W. Matreyek, F.H. Winslow // J. Appl. Polymer Sci. – 1959. – V. 1, № 1, P. 43–49.
168. United States Patent 3113139. C07F9/40, C10L1/28; 549/214. Silicon-phosphorus compounds / Gail H. Birum, George A. Richardson; assignors to Monsanto Chemical Company. – Ser. No. 853704; filed Nov. 18, 1959; patented Dec. 3, 1963.
169. United States Patent 3112331. C07F9/535, C07F9/70; 556/9. Silyl, germanyl and stannyl imido phosphoranes, arsanes and stibanes / Robert M. Washburn, Roger A. Baldwin; assignors to American Potash & Chemical Corporation. – Ser. No. 149887; filed Nov. 3, 1961; patented Nov. 26, 1963.
170. GB 882037. C08K5/053, C08K5/13. Stabilized polyolefins; Du Pont. – Ser. No. 11363/60; filing Mar. 31, 1960; published Nov. 8, 1961.

171. Grassie N. *Polymer Degradation and Stabilisation* / N. Grassie, G. Scott. – Cambridge: University Press., 1985. – 222 p.
172. GB 629332. C08K5/54. Improvements in and relating to stabilized synthetic polymers; British Thomson Houston CO LTD. – Ser. No. 12291/47; applikation May 13, 1947; published Sep. 16, 1949.
173. Jellinek H.H.G. Toxic gas evolution from polymers: evolution of hydrogen cyanide from polyurethanes // H.H.G. Jellinek, K. Takada // *J. Polym. Sci.* – 1977. – v. 15, № 9. – P. 2269-2288.
174. Van der Kerk G.J.M. *Neue Ergebnisse der Organozinn Forschung* / G.J.M. van der Kerk, J.G.A. Luijten, J.G. Noltes // *Angew. Chem.* – 1958. – V. 70, № 10. – P. 298-306.
175. Ingham R.K. *Organotin Compounds* / R.K. Ingham, S.D. Rosenberg, H. Gilman // *Chem. Rev.* – 1960. – V. 60, № 5. – P. 459-539.
176. United States Patent 3979359. C08L27/00, C07F7/22; 524/182. Carbofunctional Sulfur and Carboxylate Bridged Tin Compounds / Thomas G. Kugele, Arthur F. Koeniger; assignee Cincinnati Milacron Chemicals, Inc. (Reading, OH). – Ser. No. 524271; filed Nov. 15, 1974; patented Sep. 7, 1976.
177. FR 1269236. C08K5/56. Stabilisants thermiques du chlorure de polyvinyle; société Saint-Gobain; demandé Juin 29, 1960; publié Août 11, 1961.
178. United States Patent 2979482. C08K5/56, C08K5/00; 524/176. Organopolysiloxanes Stabilized with Ferrocene and Ferrocene Derivatives / William A. Piccoli; assignor to Dow Corning Corporation. – Ser. No. 615764; filed Oct. 15, 1956; patented Apr. 11, 1961.
179. Коварская Б.М. К вопросу о стабилизации полимеров азотсодержащими соединениями / Б.М. Коварская, М.Б. Нейман, В.В. Гурьянова, Э.Г. Розанцев // *Высокомолекулярные соединения*. – 1964. – Т. 6. – С. 1737-1738.
180. Нейман М.Б. Стабильные радикалы как антиоксиданты / М.Б. Нейман, Э.Г. Розанцев // *Изв. АН СССР, Сер. Хим.* – 1964. – № 7. – С. 1178-1184.
181. Гордон Г.Я. *Стабилизация синтетических полимеров* / Г.Я. Гордон. – М.: Госхимиздат, 1963. – 300 с.

182. Thomas J.R. The Identification of Radical Products from the Oxidation of Diphenylamine / J.R. Thomas // *Am. Chem. Soc.* – 1960. – V. 82, № 22. – P. 5955-5956.
183. Нейман М.Б. Торможение термоокислительной деструкции поликапроамида стабильными иминоксильными радикалами ряда гидрированного пиррола / М.Б. Нейман, Л.А. Криницкая, Э.Г. Розанцев // *Изв. АН СССР, Сер. Хим.* – 1965. – № 11. – С. 2055-2057.
184. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности / Н. Н. Семенов. – М.: Изд. АН СССР, 1958. – 346 с.
185. Грасси Н. Деструкция и стабилизация полимеров / Н. Грасси, Дж. Скотт [пер. с англ.]. – М.: Мир, 1988. – 446 с.
186. Moore R.F. The Retardation of Benzaldehyde Autoxidation. Part IV. Isolation of Chain-termination Products from 3:5:3':5'-tetramethyl-4:4'-diphenoquinone / R.F. Moore, W.A. Waters // *J. Chem. Soc.* – 1952. – P. 2432-2448.
187. Шляпников Ю.А. Антиокислительная стабилизация полимеров / Ю.А. Шляпников // *Успехи химии.* – 1981. – Т. 50, № 6. – С. 1105-1140.
188. Shlyapnikova I.A. Synergism in antioxidant mixtures / I.A. Shlyapnikova, V.B. Miller, Yu.A. Shlyapnikov // *Eur. Polym. J.* – 1977. – V. 13, №4. – P. 331-335.
189. GB 964647. C08K5/372. Stabilisation of Polyolefins; J. R. Geigy AG. – Ser. No. 14894/63; application Apr. 16, 1963; published Jul. 22, 1964.
190. United States Patent 3322718. C08K5/13, C08K5/00; 524/91. Polyolefins Stabilized with Phosphites, Phenols and Benzotriazoles / Carl N. Jacob; assignor to National Distillers and Chemical Corporation. – Ser. No.304215; filed Aug. 23, 1963; patented May 30, 1967.
191. Deutsches Patentamt 1025139. C08K5/17, C08K5/37. Verfahren zur Verminderung der Abbau- und Versproedungsneigung von Polyolefinen / Dr. O. Fuchs, Dr. E. Grams; anmelder Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft. – anmeldetag Nov. 18, 1955; auslegeschrift Feb. 27, 1958.
192. United States Patent 3179621. C08K3/00, C08K3/22; 524/146. Polyolefins Stabilized with a Trialkyl Trithiophosphite and a Dialkylamine of a Group ii Metal

Chalcogenide / Bernard Wright, G.R. Williamson; assignors to Shell Oil Company. – Ser. No. 237341; filed Nov. 13, 1962; patented Apr. 20, 1965.

193. Chien J.C.W. Sulfur compounds as synergistic antioxidants / J.C.W. Chien, C.R. Boss // *J. Polym. Sci.* – 1972. – V. 10, № 6. – P. 1579-1600.

194. Neureiter N.P. Synergism between Phenols and Sulfides in the Stabilisation of Polyolefines to Oxidation / N.P. Neureiter, D.E. Brown // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* – 1962. – V. 1, № 4. – P. 236-241.

195. Scott G. Developments in polymer stabilization V. 6: [Peroxidolytic antioxidants: sulphur antioxidants and autosynergistic stabilisers based on alkyl and aryl sulphides. — P. 29-71] / G. Scott. London: Appl. Sci. Publ. – 1983. – 342 p.

196. Hawkins W.L. Synergistic Antioxidant Combinations. Mechanism of Stabilization with Organo-Sulfur Compounds / W.L. Hawkins, H. Sautter // *J. Polym. Sci., Part A.* – 1963. – V. 1, № 11. – P. 3499-3509.

197. Челнокова З.Б. Синергизм смесей фенолов с эфирами фосфористой кислоты / З.Б. Челнокова, Ю.Б. Зимин, П.И. Левин // *Высокомоле. соед, Сер Б.* – 1968. – Т. 10, № 2. – С. 126-128.

198. Kharasch M.S. Organophosphorus Chemistry. Addition Reactions of Diethyl Phosphonate and the Oxidation of Triethyl Phosphite / M.S. Kharasch, R.A. Mosher, I. S. Bengelsdorf // *J. Org. Chem.* – 1960. – V. 25, № 6. – P. 1000–1006.

199. Kennerly G. W. Kinetic Studies of Petroleum Antioxidants / G. W. Kennerly, W. L. Patterson // *Ind. Eng. Chem.* – 1956. – V. 48, № 10. – P. 1917–1924.

200. Левин П.И. Ингибирование процессов окисления полимеров смесями стабилизаторов. – М.: НИИТЭИ, 1970. – 120 с.

201. Данишевский С.Л. Токсикология высокомолекулярных материалов и химического сырья для их синтеза. Сборник статей. / С.Л. Данишевский. – М.-Л.: Химия, 1966. – 346 с.

202. Кельман Г.Я. Токсические свойства химикатов-добавок для полимерных материалов / Г.Я. Кельман. – М.: Медицина, 1974. – 128 с.

203. Фрезер А.Г. Высокотермостойкие полимеры / А.Г. Фрезер. – М.: Химия, 1971. – 296 с.

204. United States Patent 3000854. B29C47/92, C08K5/13; 523/303. Stabilization of polymers / John A. Favre; assignor to Phillips Petroleum Company. – Ser. No. 641400; filed Feb. 20, 1957; patented Sep. 19, 1961.
205. Deutsches Patentamt 1141781. C08J7/06. Verfahren zum Schützen von transparenten und halbdurchsichtigen Kunststoffgebilden gegen die Einwirkung von UV-Strahlung / Hans-Dieter Selle, Angela Ruhнау; anmelder VEB Chemisches Werk. – anmeldetag März 22, 1960; aus legeschrift Dec. 27, 1962.
206. Wilson W.K. Degradation of Cellulose Acetate Films // W.K. Wilson, B.W. Forshee // Society of Plastics Engineers J. – 1959. – V. 15. – P. 146-156.
207. GB 467167. C08F2/22, C08F214/06. Improvements in the manufacture and production of polymerisation products; IG FARBENINDUSTRIE AG. – Ser. No. 31142/35; application Nov. 11, 1935; published Jun. 11, 1937.
208. Deutsches Patentschrift 663220. C08F2/22. Verfahren zur Herstellung von gegen Licht und Hitze beständigen Polymerisationsprodukten aus Vinylchlorid / Dr. Hans Fikentscher, Dr. Walter Franke; anmelder IG Farbenindustrie AG. – patentiert Oct. 19, 1935; ausgegeben Aug. 2, 1938.
209. FR 810459. C08F2/22, C08F214/06. Procédé pour préparer des produits de polymérisation; société I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft; demandé Sep. 5, 1936; publié Mar. 22, 1937.
210. United States Patent 2993034. C08F18/04, C08F214/06; 526/273. Copolymers of vinyl chloride and vinyl epoxystearate / Daniel Swern; assignor to United States of America. – Ser. No. 512914; filed Jun. 2, 1955; patented Jul. 18, 1961.
211. United States Patent 3012999. C08F30/04, C08F214/06; 526/240. Copolymers of vinyl chloride / Evieux Ernest Antonin; assignor to Rhone, Poulenc SA. – Ser. No. 714075; filed Feb. 10, 1958; patented Dec. 12, 1961.
212. United States Patent 3111499. C08K3/02, C08K3/06; 524/402. Zinc-oxide-sulfur stabilizer for polyolefin compositions / Claus Heuck, Ernst Stark, Werner Doppler; assignors to Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft. – Ser. No. 713316; filed Feb. 5, 1958; patented Nov. 19, 1963.

213. GB 824897. C08F214/06. New copolymers of vinyl chloride; RHONE POULENC SA. – Ser. No. 3816/58; application Feb. 5, 1958; published Dec. 9, 1959.
214. Deutsches Patentamt 1089165. C08K5/04. Gegen die Einwirkung von Hitze, Licht und Sauerstoff stabilisierte Formmasse aus Hoch- oder Niederdruckpolyolefinen / Dr. Werner Fuchs, Dr. Hans Wolz; anmelder Badische Anilin- und Soda-Fabrik. – anmeldetag Sep. 18, 1958; auslegeschrift Sep. 15, 1960.
215. United States Patent 3069400. C08F30/02, C08F214/06; 526/274. Copolymers of vinyl chloride with phosphite esters / Benjamin D. Halpern; assignor to The Borden Company. – Ser. No. 812801; filed May 13, 1959; patented Dec. 18, 1962.
216. United States Patent 3069394. C07F722/22, C08F30/04; 528/9. Stable polymers of vinyl chloride and unsaturated organotin compounds / Gerry P. Mack; assignor to Metal & Thermit Corporation. – Ser. No. 846796; filed Oct. 16, 1959; patented Dec. 18, 1962.
217. GB 807198. C08F10/00. Improvements in or relating to polymeric materials; Du Pont. – Ser. No. 16130/56; application May 24, 1956; published Jan. 7, 1959.
218. GB 849590. C08F10/00, C08F18/04. Improvements in or relating to polymeric materials; Du Pont. – Ser. No. 21360/59; application Jun. 22, 1959; published Sep. 28, 1960.
219. Deutsches Patentamt 1103028. C08F10/00, C08F18/04. Verfahren zur Herstellung von Mischpolymerisaten aus Äthylen und aromatischen ungesättigten Estern / C.T. Handy; H.S. Rothrock; anmelder E. I. du Pont de Nemours and Company. – anmeldetag Apr. 11, 1956; auslegeschrift Mär. 23, 1961.
220. GB 893507. C07C45/67, C07C45/71. Weather-resistant copolymers and their production; Du Pont. – Ser. No. 12158/60; application Apr. 6, 1960; published Apr. 11, 1962.
221. United States Patent 3113907. C08F20/16, C08F20/00; 428/336. Polymeric Compositions and Preparation Thereof / Stanley Tocker; assignor to E. I. du Pont de Nemours and Company. – Ser. No. 54840; filed Sep. 9, 1960; patented Dec. 10, 1963.

222. GB 885986. B32B27/00, C08F10/00. Improvements in or relating to organic polymeric structures; Du Pont. – Ser. No. 36158/60; application Oct. 21, 1960; published Jan. 3, 1962.
223. Deutsches Patentamt 1137219. B32B27/00, C08F10/00. Verfahren zur Herstellung von Mischpolymerisaten, die gegenüber UV-Licht beständig sind / Stanley Tocker; anmelder E. I. du Pont de Nemours and Company. – anmeldetag Oct. 20, 1960; auslegeschrift Sep. 27, 1962.
224. Deutsches Patentamt 1149898. C08D301/28, C07D303/24. Stabilisieren von flüssigen Epoxyd-Formmassen / R.W.F. Kreps, J.J.J. Drost; anmelder Shell Internationale Research Maatschappij. – anmeldetag Nov. 18, 1960; auslegeschrift Jun. 6, 1963.
225. United States Patent 2999836. C08G59/28, C08G59/42; 528/26. Reaction product of n-glycidyl-phthalimide and a dianhydride compound, process for preparing same, and modification thereof / Richard E. Ludwig; assignor to E. I. du Pont de Nemours and Company. – Ser. No. 806758; filed Apr. 16, 1959; patented Sep. 12, 1961.
226. FR 1325403. C08F26/00, C08F28/00. Procédé de préparation de composés de polyaddition stables à la lumière; société J. R. Geigy S.A.; demandé Juin 15, 1962; publié Avr. 26, 1963.
227. GB 898065. C07D213/50, C07D263/57. New monomeric, polymerisable, ultra-violet light-screening esters and amides, their polymerisation and use; CIBA LTD. – Ser. No. 8887/59; application Mar. 13, 1959; published Jun. 6, 1962.
228. FR 1334971. C07C317/24, C08F20/62. Compositions absorbant les radiations ultra-violettes et matières polymères les contenant; société General Aniline & Film Corporation; demandé Avr. 20, 1962; publié Août 16, 1963.
229. FR 1316925. C08G63/16, C08G63/199. Polyesters à stabilisants internes résistant à la chaleur; société to Eastman Kodak Company; demandé Mars 6, 1962; publié Feb. 1, 1963.
230. FR 1254725. C08G69/02, C08K5/00. Procédé de stabilisation de corps sensibles à l'oxydation; société J. R. Geigy S.A.; demandé Avr. 21, 1960; publié Feb. 24, 1961.

231. Deutsches Patentamt 1133546. C08K5/20. Stabilisierte Formmassen auf Grundlage von makromolekularem Polyformaldehyd / Dr. E. Schwartz, Dr. F. Schmidt, Dr. H. Pohlemann, Dr. H. Burkhardt; anmelder Badische Anilin- und Soda-Fabrik. – anmeldetag Mai 6, 1960; auslegeschrift Jul. 19, 1962.
232. Ebdon J.R. Thermal degradation and flame retardance in copolymers of methyl methacrylate with diethyl(methacryloyloxymethyl)phosphonate / J.R. Ebdon, B.J. Hunt, P. Joseph, C.S. Konkel, D. Price, K. Pyrah, T.R. Hull, G.J. Milnes, S.B. Hill, C.I. Lindsay, J. McCluskey, I. Robinson // Polym. Degrad. Stab. – 2000. – V. 70, № 3. – P. 425-436.
233. Deutsches Patentamt 1102405. C08F220/06, C08F220/44. Verfahren zur Herstellung von weitgehend thermostabilen Acrylnitril-Polymerisaten mit verbesserter Anfärbbarkeit gegenüber basischen Farbstoffen / Dr. D. Glabisch; anmelder Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft. – anmeldetag Apr. 15, 1959; auslegeschrift Mär. 16, 1961.
234. United States Patent 2967857. C08F2/00, C08F6/02; 528/494. Treatment for stabilizing polymerized olefins prepared with catalytic metal compounds / Charles R. Pfeifer, Richard O. Whipple; assignors to Dow Chemical Company. – Ser. No. 539698; filed Oct. 10, 1955; patented Jan. 10, 1961.
235. GB 835704. C08F2/00, C08F6/02. Improvements in or relating to stabilization of polymerized olefins prepared with catalytic metal compounds; Dow Chemical Co. – Ser. No. 22976/56; application Jul. 25, 1956; published May 25, 1960.
236. FR 1158804. C08F2/00, C08F6/02. Perfectionnements à la stabilisation des oléfines polymérisées préparées avec des composés métalliques catalytiques; société The Dow Chemical Company; demandé Aout 10, 1956; publié Juin 19, 1958.
237. Dunn J.R. The Protection of Transparent Vulcanizates against Aging in Sunlight / J.R. Dunn, S.G. Fogg // Rubber Chem. Technol. – 1961. – V. 34. – P. 919-921.
238. Dunn J.R. The protection of transparent vulcanizates against ageing in sunlight / J.R. Dunn, S.G. Fogg // J. Appl. Polymer Sci. – 1959. – V. 2, № 6. – P. 367-368.
239. GB 944308. C08G69/18. Treatment of Polyamides / P.A. Small, E.L. Zichy; ICI LTD. – Ser. No. 20577/61; application Jul. 7, 1961; published Dec. 11, 1963.

240. United States Patent 2661343. C08K3/00; 524/405. Stabilized acrylonitrile polymers / Robert J. Slocombe, George L. Wesp; assignors to Monsanto Chemical Company. – Ser. No. 192342; application Oct. 26, 1950; patented Dec. 1, 1953.
241. United States Patent 2661344. C08K3/16, C08K3/00; 524/429. Stabilized acrylonitrile polymers / Robert J. Slocombe, George L. Wesp; assignors to Monsanto Chemical Company. – Ser. No. 192343; application Oct. 26, 1950; patented Dec. 1, 1953.
242. [Платэ Н.А. – С. 250.] из кн. Каргин В.А. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул / В.А. Каргин. – М.: Наука, 1968. – 299 с.
243. FR 1146393. C08F8/04. Procédé de stabilisation de polyéthylène et produits obtenus / J. Daget; F. Hazera; société ETS KUHLMANN; demandé Avr. 3, 1956; publié Nov. 12, 1957.
244. GB 940190. C08F8/42. Process for Stabilizing Polyolefines; Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft. – Ser. No. 21192/61; application Jun. 12, 1961; published Oct. 23, 1963.
245. FR 1294410. C08F8/42. Procédé de stabilisation de polyoléfines; société Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft; demandé Juin 12, 1961; publié Mai 26, 1962.
246. Osterreichisches Patentamt 221808. Verfahren zur Stabilisierung von Polyolefinen; Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft. – Ser. No. A 4491/61; angemeldet Jun. 9, 1961; ausgegeben Jun. 25, 1962.
247. FR 1158642. C08F8/06, C08K3/20. Procédé de stabilisation de copolymères chlorure-acétate-alcool polyvinylique; société PECHINEY; demandé Sep. 25, 1956; publié Juin 17, 1958.
248. FR 1159642. B62J6/04. Indicateur électrique de direction pour cycliste, motocycliste ou piéton, se fixant sur le bras; société OUDIN JEAN; demandé Juil. 17, 1956; publié Juin 30, 1958.
249. FR 1256319. C08F8/00, C08F8/50. Production de polymères de fluorocarbures stabilisés; société E. I. du Pont de Nemours and Company; demandé Mai 4, 1960; publié Mars 17, 1961.

250. United States Patent 3115475. C08G63/06, C08G63/20; 528/285. Process for the Production of Stabilized Polyesters / Wolfgang Griehl, Chur, Graubunden; assignor to Inventa. – Ser. No. 791029; filed Feb. 4, 1959; patented Dec. 24, 1963.
251. United States Patent 2964500. C08G2/32, C08G2/00; 525/400. Preparation of formaldehyde polymers with improved thermal stability / S.H. Jenkins, J.O. Punderson; assignors to E. I. du Pont de Nemours and Company. – Ser. No. 763842; filed Sep. 29, 1958; patented Dec. 13, 1960.
252. United States Patent 2998409. C08G2/32, C08G2/00; 525/400. Polyoxymethylene carboxylates of improved thermal stability / Stephen Dal Nogare, John Oliver Punderson; assignors to E. I. du Pont de Nemours and Company. – Ser. No. 681188; filed Aug. 30, 1957; patented Aug. 29, 1961.
253. GB 875560. C08G18/56, C08G2/30. Improvements in the Stabilisation of High Molecular Weight Polyformaldehyde / Konrad Jost; BASF AG. – Ser. No. 20645/60; application Jun. 13, 1960; published Aug. 23, 1961.
254. GB 924295. C08G18/56, C08G2/00. Improvements in polymers; CELANESE Corp. – Ser. No. 32015/59; application Sep. 21, 1959; published Apr. 24, 1963.
255. GB 892178. C08G2/00. Stabilized Formaldehyde Polymers and Method for Preparing them; Sir Soc Italiana Resine SPA. – Ser. No. 1166/61; application Jan. 11, 1961; published Mar. 21, 1962.
256. FR 1236739. C08G18/56, C08G2/00. Procédé d'amélioration de la stabilité thermique des polyoxyméthylènes; société CELANESE Corp.; demandé Sep. 18, 1959; publié Juil. 22, 1960.
257. FR 1259321. C08G18/56, C08G2/30. Procédé pour la stabilisation de polyformaldéhyde à poids moléculaire élevé / K. Jost; société Badische Anilin- und Soda-Fabrik; demandé Juin 13, 1960; publié Avr. 21, 1961.
258. Заиков Г.Е. Старение и стабилизация полимеров / Г.Е. Заиков // Успехи Химии. – 1991. – Т. 60, № 10. – С. 2220-2249.
259. Платэ Н.А. Роль структурно-химических эффектов при модификации полимеров / Н.А. Платэ // Высокомогл. соед. – 1968. – Т. 10, № 12. – С. 2650-2661.

260. Платэ Н.А. Структурно-химическая модификация полимеров / Н.А. Платэ // Вестн. АН СССР. – 1966. – № 12. – С. 16-20.
261. Кестельман В.Н. Физические методы модификации полимерных материалов / В.Н. Кестельман. – М.: Химия, 1980. – 224с.
262. Eirich F.R. Thermal Degradation of Polymers / F. R. Eirich, H.F. Mark // Soc. Chem. Ind. (London). – 1961. – № 13. – P. 43.
263. GB 927822. C08G75/ Improvements in and relating to Polymeric Sulphones / John Dewing; ICI LTD. – Ser. No. 15717/60; application May 4, 1961; published Jun. 6, 1963.
264. GB 846176. C08G18/76. Weather and Age Resistant Polyurethane Compositions; Gen Tire & Rubber Company. – Ser. No. 15339/58; application May 13, 1958; published Aug. 24, 1960.
265. FR 1208412. C08G18/76. Compositions de Poly-uréthanes; société The General Tire & Rubber Company; demandé Juin 10, 1958; publié Fév. 23, 1960.
266. Dulog L. Über die Autoxydation gesättigter makromolekularer Kohlenwasserstoffe / L. Dulog, E. Radlmann, W. Kern // Makromol. Chem. – 1963. – V. 60, №1. – P. 1-17.
267. United States Patent 3052654. C08G69/46, C08G69/00; 528/326. Stabilized polypyrrolidone / Paul I. Roth, Allan R. Shultz; assignors to Minnesota Mining and Manufacturing Company. – Ser. No. 695212; filed Nov. 8, 1957; patented Sep. 4, 1962.
268. GB 894433. C08G69/24. A process for the Stabilization of Polypyrrolidone; Minnesota Mining and Manufacturing Company. – Ser. No. 35545/58; application Nov. 5, 1958; published Apr. 18, 1962.
269. Deutsches Patentamt 1109879. C08G69/24, C08G69/46. Verfahren zum Stabilisieren von Polypyrrolidon / P.I. Roth, A.R. Shultz; anmelder Minnesota Mining and Manufacturing Company. – anmeldetag Nov. 7, 1958; aus legeschrift Jun. 29, 1961.
270. United States Patent 3072615. C08G69/46, C08G69/00; 528/326. Polypyrrolidone Stabilization / Richard G. Riedesel; assignor to Minnesota Mining

and Manufacturing Company. – Ser. No. 712689; filed Feb. 3, 1958; patented Jan. 8, 1963.

271. Малкин А.Я. Полистирол. Физико-химические основы получения и переработки / А.Я. Малкин, С.А. Вольфсон, В.И. Кулезнев, Г.И. Фейдель. – М.: Химия, 1975. – 288 с.

272. Маслова И.П. Стабилизаторы, ускорители, агенты вулканизации, порообразователи за рубежом. Каталог (Справочник) / И.П. Маслова, Н.А. Глазунова, В.М. Делюсто, Г.А. Барышникова, А.С. Баранова, Л.А. Пугачева. – Тамбов: Пролетарский светоч, 1972. – 360 с.

273. Маслова И.П. Химические добавки к полимерам. Справочник / И.П. Маслова, К.А. Золотарева, Н.А. Глазунова, А.С. Баранова, Л.А. Скрипко, В.М. Делюсто, Л.А. Пугачева, Г.А. Барышникова. – М.: Химия, 1973. – 272 с.

274. Золотарева К.А. Вспомогательные вещества для полимерных материалов / К.А. Золотарева, И.П. Маслова, В.М. Делюсто, Н.А. Глазунова, В.И. Тацитов, Л.П. Чалова, А.С. Баранова, Л.А. Пугачева, Г.А. Барышникова. – М.: Химия, 1966. – 176 с.

275. United States Patent 2701241. C08K5/32, C08K5/00; 524/189. Stabilization of polystyrene with 2, 4-dinitrophenylhydrazine / Ernest H. Wood, Westfield and James R. Wilkinson, Milwaukee; assignors to Union Carbide and Carbon Corporation. – Ser. No. 356102; application May 19, 1953; patented Feb. 1, 1955.

276. Canadian Intellectual Property Office 552448. Stabilization of polystyrene with 2, 4-dinitrophenylhydrazine / James R. Wilkinson, Ernest H. Wood; assignors to Union Carbide and Carbon Corporation. – patented Jan. 28, 1958.

277. United States Patent 2759905. C08K5/18, C08K5/00; 524/256. Stabilization of Polystyrene with N, N'-di- $\beta$ -naphthyl-p-phenylenediamine / Ernest H. Wood, Westfield and James R. Wilkinson, Milwaukee; assignors to Union Carbide and Carbon Corporation. – Ser. No. 356101; application May 19, 1953; patented Aug. 21, 1956.

278. Canadian Intellectual Property Office 552449. Stabilization of Polystyrene with N, N'-di- $\beta$ -naphthyl-p-phenylenediamine; assignors to Union Carbide and Carbon Corporation. – patented Jan. 28, 1958.
279. United States Patent 2704749. C08K5/107, C08K5/12; 524/291. Stabilization of Polystyrene / Ernest H. Wood, Westfield and James R. Wilkinson, Milwaukee; assignors to Union Carbide and Carbon Corporation. – Ser. No. 296706; application July 1, 1952; patented Mar. 22, 1955.
280. GB720971. C08K5/107, C08K5/12. Stabilization of polystyrene; assignors to Union Carbide and Carbon Corporation. – Ser. No. 14667/53; application May 26, 1953; patented Dec. 29, 1954.
281. Xiaobo Fan Aromatic Compounds with a 3a,6a-Dihydrofuro[2,3-*b*]furan Moiety. 3. Novel Stabilizer for Polystyrene at Higher Temperatures / Fan Xiaobo, Okazaki Hiroshi, Yamaye Makoto, Hamada Tetsuo, Yanai Tomoko, Takemura Shin and Kito Taketoshi // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1996, V.35. № 10. – P. 3431–3436.
282. Bourbigot S. Kinetic analysis of the thermal degradation of polystyrene–montmorillonite nanocomposite / S. Bourbigot, J. W. Gilman, C.A. Wilkie // *Polym. Degrad. Stab.* – 2004. – V. 84, № 3. – P. 483-492.
283. Xinsheng Z. Infrared and thermogravimetric studies of thermal degradation of polystyrene in the presence of ammonium sulfate / Zhu Xinsheng, Elomaa Matti, Sundholm Franciska, Lochmüller Charles H. // *Polym. Degrad. Stab.* – 1998. – V. 62, № 3. – P. 487-494.
284. Levchik G.F. The correlation between cross-linking and thermal stability: Cross-linked polystyrenes and polymethacrylates / G.F. Levchik, K. Si, S.V. Levchik, G. Camino, C. Wilkie // *Polym Degrad Stab.* – 1999. – V. 65, № 3. – P. 395-403.
285. Zhu J. Stabilization of polystyrene by Friedel-Crafts chemistry: effect of position of alcohol and the catalyst / J. Zhu, M.A. McKinney, C.A. Wilkie // *Polym. Degrad. Stab.* – 1999. – v. 66, № 2. – P. 213-220.
286. Ellzey K. A. Controlled Radical Polymerization of Bicyclic Olefins: A Simple Approach to Stabilizing Polystyrene Derived from Atom Transfer Radical

Polymerization Methodologies / Kenneth A. Ellzey, Bruce M. Novak // *Macromolecules*. – 1998. – V. 31, № 7. – P. 2391-2393.

287. Canadian Patent 1218778. C08K5/10, C08K5/36. Stabilization System for Impact Polystyrene / Reid William J., Geib Jay R.; assignors to Ciba-Geigy AG Switzerland. – Ser. No. 437783; patented Mar. 3, 1987.

288. Canadian Patent 1218777. C08K5/10, C08K5/13. Stabilization System for Impact Polystyrene / Tobin William W., Geib Jay R.; assignors to Ciba-Geigy AG Switzerland. – Ser. No. 437770; patented Mar. 3, 1987.

289. Прокопчук Н.Р. Исследование термостойкости полимеров методом дериватографии / Н.Р. Прокопчук // *Изв. Академии наук БССР*. – 1983. – №4. – С. 119-121.

290. Netopilik M. Model analysis of the determination of the Mark—Houwink—Kuhn—Sakurada parameters and molecular weight distribution by means of size exclusion chromatography with dual detection / M. Netopilik // *Polymer*. – 1994. – Vol. 35, № 22. – P. 4799–4803.

291. Prougenes P.I. Size exclusion chromatography of polymers with molar mass detection. Computer simulation study on instrumental broadening biases and proposed correction method / P.I. Prougenes, D. Berek, G.R. Meira // *Polymer*. – 1999. – Vol. 40, № 1. – P. 117–124.

292. Netopilik M. Combined effect of interdetector volume and peak spreading in size exclusion chromatography with dual detection / M. Netopilik // *Polymer*. – 1997. – Vol. 38, № 1. – P. 127–130.

293. Matsuo T. Carbonyl Absorption Bands in the Infrared Spectra of Some Cyclic Imides with a Five-membered Ring / Taku Matsuo // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1964. – V. 37, № 12. – P. 1844-1848.

294. Yoshinobu Nakai Effects of Grinding on the Physical and Chemical Properties of Crystalline Medicinals with Microcrystalline Cellulose. IV. Comparison of the IR Spectra of Medicinals in the Solid State and in Solution / Nakai Yoshinobu, Shin-ichiro Nakajima, Keiji Yamamoto, Katsuhide Terada, Tsutomu Konno // *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*. – 1980. – V. 28, №2. – P. 652 – 656.

295. Мадорский С.Л. Термическое разложение органических полимеров / С.Л. Мадорский. – М.: Мир, 1967. – 328 с.
296. Берштейн В.А. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров / В.А. Берштейн, В.М. Егоров. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.
297. Suzuki M. The thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer as studied by TGA/FTIR / M. Suzuki and C.A. Wilkie // *Polym. Degrad. Stab.* – 1995. – V. 47, №2. – P. 217-221.
298. Van Krevelen D.W. Some basic aspects of flame resistance of polymeric materials / D.W. Van Krevelen // *Polymer*. – 1975. – V. 16, № 8. P. 615–620.
299. Rose N. Comprehensive study of the oxidative degradation of an epoxy resin using the degradation front model / N. Rose, M. Le Bras, S. Bourbigot, R. Delobel, B. Costes // *Polym. Degrad. Stab.* – 1996. – V. 54, № 2-3. P. 355–360.
300. [Flynn J. H. Polymer degradation / J. H. Flynn. – P. 587-651] In: Cheng S. Z. D. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 3* / S. Z. D. Cheng. – Amsterdam (The Netherlands): Elsevier, 2002. – 850 p.
301. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии / А.Т. Лебедев. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2003. – 493 с.
302. Vollmert B. *Polymer Chemistry* / B. Vollmert. – Berlin–Heidelberg–New York: Springer, 1973. – 682 p.
303. Хеншен А. Высокоэффективная жидкостная хроматография в биохимии / А. Хеншен, П. К. Хупе, Ф. Лотшпайх, В. Велтер; [пер. с англ. А.П. Синицина]. – М.: Мир, 1988. – 688 с.
304. Беленький Б.Г. Хроматография полимеров / Б.Г. Беленький, Л.З. Виленчик. – М.: Химия, 1978. – 344 с.
305. Van Krevelen D.W. Properties of polymers – correlations with chemical structure / D. W. van Krevelen, P. J. Hoftyzer. – Amsterdam: Elsevier, 1972. – 290 p.
306. *Molecular Weight Distribution Programs User's Manual. SPECTRA-PHYSICS*, San Jose, USA, 1980.- 18 p.

307. Goedhart D.J. Comment on numerical treatment of GPS DATA / D.J. Goedhart // *J. of Liquid Chromatography*. – 1979. – Vol. 2, № 9. – P. 1255-1259.
308. Колендо А.Ю. Синтез и полимеризация новых (мет)акриловых мономеров с гетероциклическими остатками: дис. канд. хим. наук: 02.00.06 / Колендо Алексей Юрьевич. – К., 1990. – 170 с.
309. Гетьманчук Ю.П. Полімерна хімія / Ю.П. Гетьманчук. – К.: Видавничо-поліграфічний центр “Київський Університет”, 2008. – 456 с. (С. 124).
310. Гетьманчук Ю.П. Хімія та технологія полімерів / Ю.П. Гетьманчук, М.М. Братичак. – Львів: Бескид Біт, 2006. – 496 с. (С. 93)