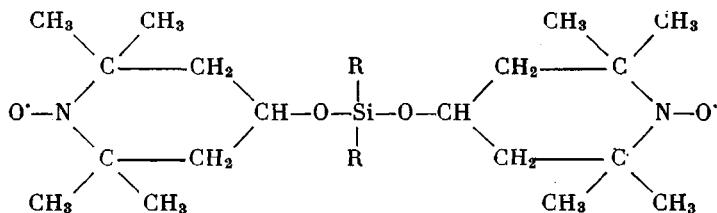


**УЧЕТ СТЕРЕОХИМИЧЕСКОГО ФАКТОРА В ПОДБОРЕ  
АНТИОКСИДАНТОВ ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДА**

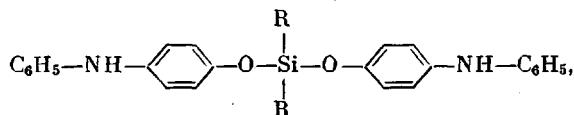
***B. B. Гурьянова, Б. М. Коварская, М. Б. Нейман,  
Э. Г. Розанцев, Л. А. Скрипко***

Одним из основных вопросов в проблеме стабилизации полимеров является связь между эффективностью и структурой антиоксиданта. Как сообщалось ранее [1–4], конформационный электронный обмен в бис-, трис- и тетракис-иминоксильных радикалах зависит от структуры связующего мостика. В бирадикалах, обладающих силоксановым мостиком,



имеет место быстрый электронный обмен, обусловленный частыми ( $\nu_e \gg 2 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ ) пространственными сближениями иминоксильных групп.

Используя в качестве структурных моделей такого рода бирадикалы, мы синтезировали серию антиоксидантов типа:

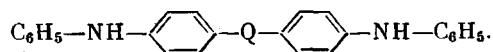


где

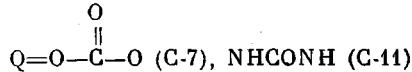
$$R = \text{CH}_3 (\text{C-1}), \text{C}_6\text{H}_5 (\text{C-3}).$$

Вторичные аминогруппы таких молекул достаточно часто встречаются в элементарной клетке [5] окисляющегося субстрата, и, согласно представлениям, развитым в работе [6], соединения такого класса должны проявлять высокую активность в качестве антиоксидантов.

Для проверки правильности наших представлений мы исследовали влияние некоторых новых соединений на термоокислительную деструкцию полиформальдегида (ПФА). Кроме того, были исследованы в качестве антиоксидантов соединения, структурнородоподобные бирадикалам, с более медленным конформационно-электронным обменом типа



где



Методика работы и введение антискисидантов в полимер описаны ранее [7]. На рис. 1 представлены кинетические кривые разложения ПФА с добавкой полиамида 54 и в сочетании с ним различных производных диаминов: диметилди(фениламинофенокси)силана (C-1), дифенилди(фениламинофенокси)силана (C-3), ди(4-фениламинофенил)карбоната (C-7), ди(фениламинофенил)мочевины (C-11).

Как видно из рис. 1, антиоксиданты значительно замедляют разложение полимера. Как и следовало ожидать, учитывая стереохимический фактор, соединения C-1 и C-3 оказались более эффективными, чем C-7, C-11.

На рис. 2 показана зависимость периода индукции при термоокислительной деструкции ПФА от концентрации вышеуказанных соединений. Для сравнения эффективности действия ингибиторов на рис. 2 приведена также зависимость периода индукции ПФА от концентрации сильного антиоксиданта 22-46 (2,2-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутил)фенола). За пе-

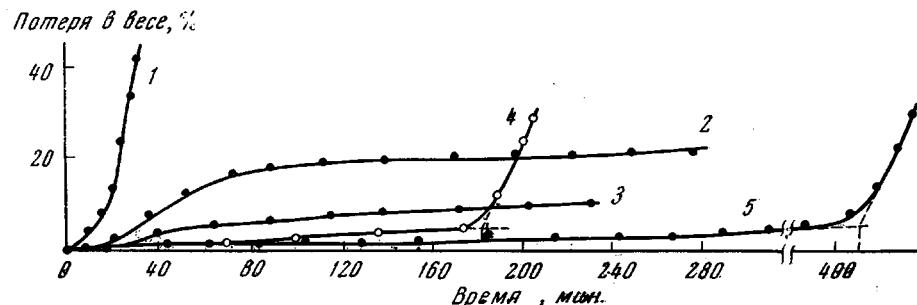


Рис. 1. Кинетические кривые разложения;  $P_{O_2} = 200 \text{ мм рт. ст.}, 200^\circ$ :

1 — ПФА + 2% полиамида 54; добавки производных диаминов: 2 — С-7,  $c = 0,025 \text{ моль/кг}$ ;  
3 — С-11,  $c = 0,025 \text{ моль/кг}$ ; 4 — С-3,  $c = 0,025 \text{ моль/кг}$ ; 5 — С-1,  $c = 0,01 \text{ моль/кг}$

риод индукции принимали условный отрезок времени, изображенный на рис. 1, от начала опыта до резкого ускорения разложения полимера.

Из рис. 2 видно, что присутствие С-1 по сравнению с 22-46 приблизительно в 10 раз удлиняет период индукции. Эффективность действия С-1 и

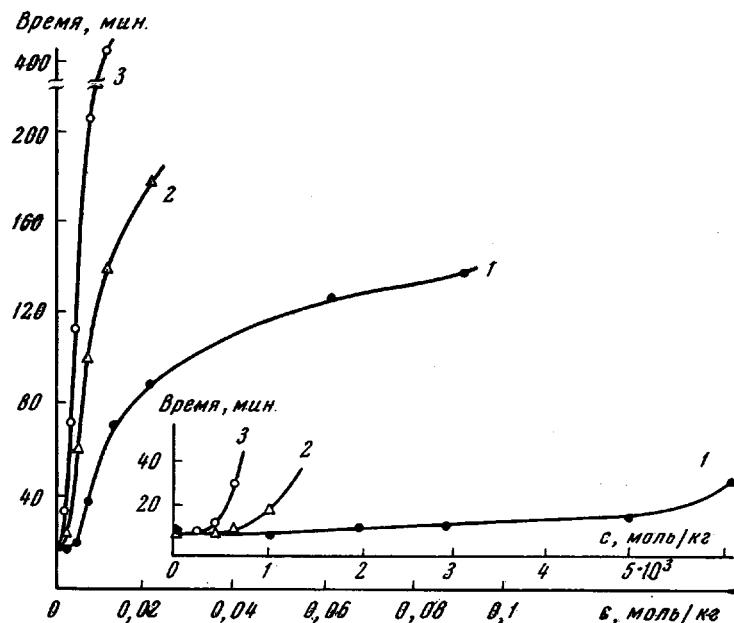


Рис. 2. Зависимость периода индукции при термоокислительной деструкции ПФА (с полиамиидом) от концентрации добавок 22-46 (1), С-3 (2), С-1 (3).  $P_{O_2} = 200 \text{ мм рт. ст.}, 200^\circ$

С-3 проявляется также в значительном понижении значения критической концентрации этих антиоксидантов по сравнению, например, с 22-46:

Антиоксидант	22-46	С-3	С-1
Критическая концентрация, моль/кг	0,006	0,001	0,0006

На рис. 3 представлено изменение характеристической вязкости ПФА при добавлении С-1 и 22-46 в сочетании с полиамиидом. Из рис. 3 видно, что

С-1 значительно замедляет падение молекулярного веса полимера, однако в периоде индукции разрушение молекулярной цепи все же происходит.

Данные об изменении молекулярного веса полимера позволили рассчитать число разрывов молекулярной цепи в периоде индукции и определить фактор автокатализа ( $\varphi = 5 \cdot 10^{-4}$  сек $^{-1}$ ). Для ПФА в присутствии 22-46 фактор автокатализа, рассчитанный таким же образом, равен  $1 \cdot 10^{-3}$  сек $^{-1}$ .

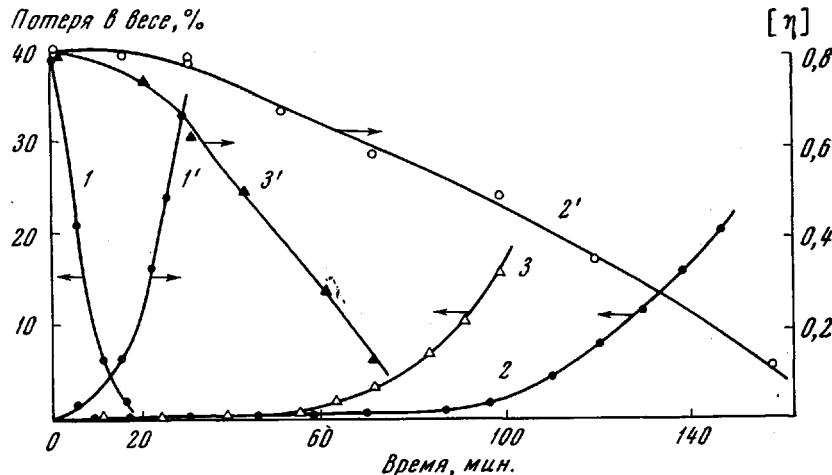


Рис. 3. Кинетические кривые разложения ПФА (с полиамидом) (1), с добавкой С-1 (2) и 22-46 (3) и соответственно падение характеристической вязкости ( $1'$ ,  $2'$ ,  $3'$ ). Концентрация (моль/кг): С-1 = 0,004, 22-46 = 0,023.  
 $P_{O_2} = 200$  мм рт. ст., 210°

[7]. Таким образом, полученные результаты показывают, что антиоксиданты С-1 и С-3 являются более эффективными при окислении ПФА, чем С-7 и С-11; это, по-видимому, согласуется с представлениями, развитыми в работе [8]. Кроме того, С-1 и С-3 оказались наиболее эффективными (из известных в настоящее время) ингибиторами при стабилизации ПФА.

### Выводы

1. Изучена эффективность диаминов различного строения при термоокислительной деструкции полиформальдегида. Показана зависимость ингибирующей способности антиоксиданта от его строения.

2. Антиоксиданты диметилди(фениламинофенокси) силан и дифенилди(фениламинофенокси) силан являются более эффективными при стабилизации полиформальдегида, чем бифенол 2,2-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутил) фенол.

Научно-исследовательский институт  
пластических масс

Поступила в редакцию  
26 V 1966

### ЛИТЕРАТУРА

- Э. Г. Розанцев, В. А. Голубев, М. Б. Нейман, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 393.
- Э. Г. Розанцев, В. А. Голубев, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 718.
- Э. Г. Розанцев, В. А. Голубев, М. Б. Нейман, Ю. В. Коханов, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 572.
- А. Л. Бучаенко, В. А. Голубев, А. А. Меджидов, Э. Г. Розанцев, Теоретич. и эксперим. химия, 1, 249, 1965.
- J. Frank, B. Rabinovitch, Frans. Faraday Soc., 30, 120, 1934.
- М. Б. Нейман, В. Б. Миллер, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 11, 247, 1966.
- В. В. Гурьянова, Б. М. Коварская, М. Б. Нейман, Э. Г. Розанцев, О. Н. Нитче, Высокомолек. соед., 8, 1783, 1966.