

При термообработке выше температуры максимальной имидизации начинается уменьшение оптической плотности полосы поглощения у  $1778 \text{ см}^{-1}$ , что связано с началом раскрытия имидных циклов, приводящим к образованию сшивок между соседними цепями. При этом резко улучшаются физико-механические свойства полииамида с полной потерей растворимости. При дальнейшем повышении температуры процесс деструкции преобладает над процессом образования сшивок.

### Выводы

1. Исследован процесс дегидратации полиамидокислот, полученных на основе диангидрида 1,2,3,4-мезо-бутантетракарбоновой кислоты и ароматических диаминов методом ИК-спектроскопии.

2. Показано, что относительные скорости реакции имидизации (дегидратации) определяются природой ароматического диамина.

3. Разработанный метод позволяет судить о глубине прохождения процесса имидизации на различных стадиях термообработки полиамидокислот, что представляет интерес, поскольку дает возможность связать изменения в свойствах полииамидов с изменениями в их химической структуре.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
18 III 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Котон, В. В. Кудрявцев, А. П. Рудаков, М. И. Бессонов, Авт. свид. СССР 173931; Бюлл. изобретений, 1965, № 16, 81.
2. А. П. Рудаков, М. И. Бессонов, М. М. Котон, Е. И. Покровский, Е. Ф. Федорова, Докл. АН СССР, 161, 617, 1965.
3. Е. Ф. Федорова, Е. И. Покровский, Ф. С. Флоринский, М. М. Котон, М. И. Бессонов, А. П. Рудаков, Тр. Всесоюзного совещания по спектроскопическим методам исследования полимеров, Киев, Ин-т химии высокомолекулярных соединений, октябрь, 1965.

УДК 678.01:54:678.742

## О ВЗАЙМНОМ ВЛИЯНИИ ФОТО- И ТЕРМОСТАБИЛИЗАТОРОВ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИПРОПИЛЕНА

*З. В. Челнокова, А. Л. Бучаченко, П. И. Левин*

В настоящее время серьезное внимание уделяется разработке теоретических представлений о механизме термоокислительной деструкции и стабилизации полимеров, с одной стороны, и фотодеструкции и фотостабилизации — с другой. Не менее существенное значение имеет проблема совместного действия стабилизаторов того и другого типов. Действительно, их взаимное влияние может резко изменить эффективность каждого из стабилизаторов, что имеет серьезное значение как с точки зрения теории, так и чисто практических задач стабилизации.

Задача о совместном действии стабилизаторов термоокислительной и фотодеструкции является частью общей проблемы взаимодействия двух или нескольких ингибиторов. В данной работе рассматривается влияние фотостабилизаторов на эффективность термостабилизаторов. В дальнейшем будет рассмотрено и обратное влияние при действии ультрафиолетового облучения.

Такие фотостабилизаторы, как производные бензофенона, бензотриазола, ксантоны и эфиры салициловой кислоты, содержат гидроксильные группы, поэтому можно предполагать, что они будут участвовать в ингибированном окислении и влиять на эффективность сильных антиоксидан-

тов. Известно, что смеси антиоксидантов в зависимости от строения их компонентов показывают различный эффект: синергизм, антагонизм или аддитивное действие [1]. Так как этот вопрос имеет важное практическое значение, а предсказать возможный эффект взаимного влияния однозначно нельзя, мы исследовали экспериментально влияние фотостабилизаторов на эффективность антиоксидантов. Было изучено влияние 2,2'-окси-4-метоксибензофенона и 2-(2'-окси-5-метилфенил)бензотриазола (тинувин П) на эффективность антиоксиданта 2,2'-метилен-бис-(6-трет.бутил-4-метилфенола) (22-46).

Периоды индукции при окислении полипропилена исследовали на статической установке. Фотостабилизаторы и антиоксидант перекристалли-

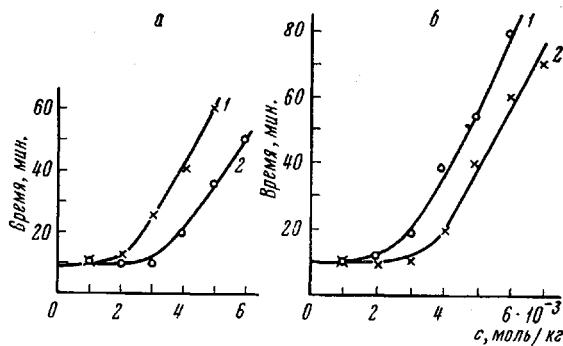


Рис. 1. Критическая концентрация:

а — антиоксиданта 22-46 (1) и его смеси с 2,2'-окси-4-метоксибензофеноном (2); б — антиоксиданта 22-46 (1) и его смеси с 2-(2'-окси-5-метилфенил)бензотриазолом (2); 0,02 моль/кг; 200°,  $P_{O_2} = 300$  мм рт. ст.

зовывали из спирта. Полипропилен (мол. вес  $\sim 24\,000$ ) очищали от примесей катализатора многократным промыванием при 80° спиртом с растворенным в нем трилоном Б. Опыты проводили при 200° и давлении кислорода 300 мм рт. ст.

В ряде работ было показано, что сильные ингибиторы при окислении полипропилена имеют критическую концентрацию, которая увеличивается в присутствии слабых ингибиторов [2].

Как видно из рис. 1, а, критическая концентрация антиоксиданта 22-46 в присутствии 2,2'-окси-4-метоксибензофенона повышается в 1,5 раза. На основании этих данных можно ожидать, что 2,2'-окси-4-метоксибензофенон будет снижать эффективность действия бисфенола. Действительно, периоды индукции в присутствии 0,02 моль/кг 2,2'-окси-4-метоксибензофенона меньше, чем в отсутствие бензофенола (рис. 2, а). Чтобы период индукции окисления полипропилена составлял 325 мин., необходимо ввести  $3 \cdot 10^{-2}$  моль/кг антиоксиданта, а в присутствии  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/кг диоксибензофенона для получения такой же стабильности полимера необходимо ввести  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/кг, т. е. почти вдвое больше.

На рис. 3 показано изменение эффективности антиоксиданта 22-46 в зависимости от введенного количества фотостабилизатора. Видно, что период индукции окисления полипропилена сильно снижается при увеличении концентрации фотостабилизатора (кривая I).

Для фотостабилизации широко применяются также производные бензотриазола, поэтому мы провели изучение влияние их на эффективность того же термостабилизатора (22-46). Из рис. 1, б видно, что критическая концентрация бисфенола в присутствии  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/кг 2-(2'-окси-5-метилфенил)бензотриазола увеличивается с  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/кг до  $3 \cdot 10^{-3}$  моль/кг. На рис. 2, б показано изменение эффективности бисфенола в присутствии  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/кг этого фотостабилизатора. Видно, что в присутствии фото-

стабилизатора периоды индукции окисления полипропилена меньше, чем для чистого бисфенола. Однако снижение эффективности антиоксиданта в присутствии бензотриазола слабее, чем в присутствии бензофенона; это подтверждается и данными, приведенными на рис. 3 (кривая 2). В присутствии 2-окси-4-метоксибензофенона также наблюдается увеличение критической концентрации и снижение эффективности антиоксиданта 22-46 (рис. 3, кривая 3).

Можно было ожидать, что бензотриазол как монофенол будет сильнее увеличивать вероятность вырожденного разветвления и сильнее снижать эффективность антиоксиданта 22-46, чем 2,2'-окси-4-метоксибензофенон (бифенол [2, 3, 4]). В действительности наблюдалась

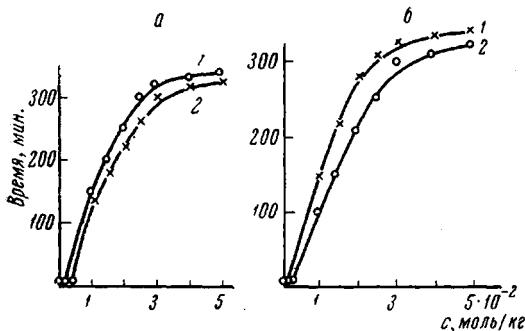


Рис. 2

эффективность антиоксиданта 22-46, чем 2,2'-окси-4-метоксибензофенон (бифенол [2, 3, 4]). В действительности наблюдалась

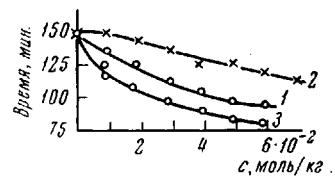


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость периода индукции окисления полипропилена от концентрации:

а — антиоксиданта 22-46 (1) и его смеси с 2,2'-окси-4-метоксибензофенононом (2); б — антиоксиданта 22-46 (1) и его смеси с 2-(2'-окси-5-метилфенол)бензотриазолом (2); 0,02 моль/кг; 200°,  $P_{O_2}$  = 300 мм рт. ст.

Рис. 3. Снижение периода индукции окисления полипропилена, стабилизированного 22-46, в зависимости от концентрации 2,2'-окси-4-метоксибензофенонона (1), бензотриазола (2) и 2-окси-4-метоксибензофенонона (3); 200°,  $P_{O_2}$  = 300 мм рт. ст.

картина не соответствует этим представлениям. По-видимому, роль фотостабилизатора сводится не только к увеличению разветвления кинетических цепей окисления; большую роль играет также взаимодействие радикалов ингибиторов и передача цепи активным радикалом фотостабилизатора.

### Выводы

1. Фотостабилизаторы некоторых производных бензофенона и бензотриазола понижают эффективность сильного антиоксиданта 2,2'-метилен-бис-(6-трет.бутил-4-метилфенола) (22-46). Поэтому при одновременной стабилизации полимера против термоокислительной и фотодеструкций необходимо учитывать взаимное влияние стабилизаторов.

2. Показано, что 2-(2'-окси-5-метилфенол)бензотриазол (тинувин II) слабее снижает эффективность антиоксиданта 22-46, чем 2,2'-окси-4-метоксибензофенонон.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
18 III 1967

### ЛИТЕРАТУРА

- М. С. Хлопянкин, А. Ф. Луковников, П. И. Левин, Высокомолек. соед., 5, 195, 1963.
- В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Е. С. Торсуева, Б. А. Громов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 1966.
- Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Докл. АН СССР, 151, 148, 1963.
- Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер. Ж. физ. химии, 34, 2418, 1965.