

8. Волков В. П., Рогинская Г. Ф., Чалых А. Е., Розенберг Б. А. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1733.
9. Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. М., 1975. С. 248.
10. Козлов П. В., Папков С. П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М., 1982. С. 223.
11. Рафиков С. Р., Будров В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М., 1978. С. 328.
12. Anagnastopoulos C. E., Coran A. Y., Ganrath H. R. // J. Appl. Polymer Sci. 1960. V. 4. № 11. P. 181.
13. Баращиков О. К., Барштейн Р. С. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 4. С. 306.
14. Cesscoruli G., Pizzoli M., Scandola M., Pezzin G. // Polymer Commun. 1983. V. 24. № 4. P. 107.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
1.VII.1987

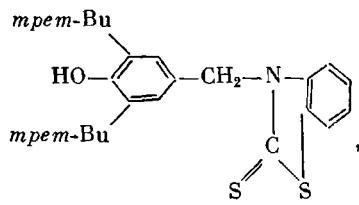
УДК 541.64:547.78

N-(4-ОКСИ-3,5-ДИ-*трет*-БУТИЛБЕНЗИЛ)БЕНЗИАЗОЛТИОН-2 — ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ СТАБИЛИЗАТОР ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Мукменева Н. А., Кадырова В. Х., Демидова В. М.,
Лугова Л. И., Черезова Е. Н., Черкасова О. А.,
Антонова Л. В.

Моделирование лежащих в основе стабилизации полимеров химических процессов — один из путей создания эффективных добавок целенаправленного действия.

С этих позиций в работе проведено изучение реакционной способности N-(4-окси-3,5-ди-*трет*-бутилбензил)бензиазолтиона-2



синтезированного по методике [1].

Для оценки активности соединения I в процессах подавления вырожденного разветвления исследована модельная реакция с гидропероксидом изопропилбензола методом полярографии в хлорбензоле при 80–100° [2].

Было обнаружено явление катализа реакций, что подтверждается ступенчатым добавлением в реакционную систему гидропероксида по мере его расходования. Индукционные периоды на кинетических кривых расходования гидропероксида изопропилбензола резко сокращаются с повышением температуры ($\tau_{80^\circ}=140$ мин, $\tau_{90^\circ}=50$ мин, $\tau_{100^\circ}=15$ мин).

Изучение брутто-расхода гидропероксида показало, что реакция идет по первому порядку с $k_{100^\circ}=0,6 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и характеризуется высоким стехиометрическим коэффициентом ($v=2 \cdot 10^3$).

Ингибиование свободнорадикального окисления соединением I оценивали в условиях инициированного окисления стирола в присутствии инициатора — азоизобутиронитрила при 50° по методике [3].

Полученные кинетические параметры реакции — стехометрический коэффициент ингибирования $f=1,5$; константа скорости реакции с пероксирадикалом $k_1=1,44 \cdot 10^4$ л/моль·с; $k_1/k_2=1,25 \cdot 10^2$ (k_2 — константа передачи цепи на субстрат) свидетельствуют о том, что соединение I является ингибитором свободнорадикального окисления и сравнимо по эффективности с ионолом ($f=2$, $k_1=7 \cdot 10^{-4}$ л/моль·с).

Способность соединения I к комплексообразованию производных металлов переменной валентности изучали в реакциях с CuCl_2 и в полимерах.

В ТГФ получены комплексы I с Cu^{2+} при соотношении центральный атом : лиганд = 1 : 2. Рассчитанные с использованием метода ЭПР g -факторы ($g=2,267$ и $2,077$) свидетельствуют о наличии парамагнитного соединения с электронной конфигурацией d^9 .

Соединение I было испытано в качестве комплексона в полимерных композициях на основе поли-4-метилпентена-1 (*n*-4МП-1) и ПП. N,N'-ди-нафтил-*n*-фенилендиамин (диафен НН), используемый в промышленности в качестве дезактиватора металлов переменной валентности, был заменен на соединение I. Замена показала, что соединение I действует как пассиватор металлов, увеличивая индукционный период окисления полимерной композиции в 1,5–3 раза. Изучаемые композиции *n*-2МП-1 и ПП содержали 0,3 вес. % антиоксиданта фенозана 30 или 23; 0,5 вес. % диафена НН.

Как видно из табл. 1, соединение I не только пассивирует медь в поли-

Таблица 1

Окисление *n*-4МП-1 в присутствии соединения I

Пасси- ватор металла	Содержа- ние, %	Термостабильность, ч				Цвет композиции	
		окисление при 200°		разрушение при 150°			
		без Cu	с Cu	без Cu	с Cu		
Диафен НН Соединение I	0,5	7	7	800	600	Светло-коричневый	
	0,15	15	10	500	400	Натуральный	
	0,2	21	18	950	780	»	
	0,3	23	19	1000	900	»	

Таблица 2

Окисление ПП в присутствии соединения I

Стабилизатор	Содержание, %	Время разрушения пластин (сутки) при 150°		Цвет композиции
		без Cu	с Cu	
Диафен НН Соединение I	0,5	85	50	Светло-коричневый
	0,1	60	30	Натуральный
	0,2	85	48	»
	0,3	92	55	»

мере, но в концентрации, в 3 раза меньшей (0,15 вес. %) диафена НН (0,5 вес. %), обеспечивает более высокий уровень показателей термостабильности и цветостойкости *n*-4МП-1.

Время разрушения пластин ПП, содержащих 0,3 вес. % соединения I также выше, чем в присутствии диафена НН (табл. 2).

Таким образом, исследование N-(4-окси-3,5-ди-*трет*-бутилбензил)бензтиазолтиона-2 показало его высокие возможности как полифункционального эффективного стабилизатора полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

- Кирпичников П. А., Мукменева Н. А., Кадырова В. Х., Лиакумович А. Г., Ибраев Ф. М., Демидова В. М., Ширяева Л. В., Лугова Л. И. А. с. 1164233 СССР // Б. И. 1985. № 24.
- Чеботарева Э. Г., Победимский Д. Г., Мукменева Н. А., Кирпичников П. А., Колюбакина Н. С., Ахмадуллина А. Г. // Кинетика и катализ. 1973. Т. 14. № 4. С. 891.
- Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майус З. Н. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., 1965. С. 375.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
3.VII.1987

УДК 541.64:543.422.23

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЯМР ^{13}C ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ОЛИГОБУТАДИЕНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Бурай А. Х., Слоним И. Я., Шуршалина Е. Н.,
Байдакова З. М., Арцис Е. С.

Олигобутадиенкарбоновые кислоты (ОБДК) могут быть использованы в качестве модифицирующих агентов для увеличения ударной прочности различных полимерных материалов конструкционного назначения. Модификация проводится при повышенных температурах, при которых могут протекать побочные реакции, влияющие как на процесс синтеза, так и на свойства полимерных материалов: деструкция диеновых цепей, раскрытие двойных связей, изменение функциональности концевых групп.

В работе предложен метод исследования термических превращений ОБДК с помощью ЯМР-спектроскопии ^{13}C .

Исследовали ОБДК различной ММ (ОБДК-900 и ОБДК-3000) до и после прогревания при различных температурных (150 , 190 , 220 и 260°) и временных режимах, моделирующих процесс синтеза.

Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре WH-90 фирмы «Брукер» методом фурье-преобразования с применением широкополосной развязки спин-спинового взаимодействия с протонами и в режиме внерезонансной развязки. Растворителем служил хлороформ. При расчетах по углеродным спектрам сравнивали сигналы только однотипных групп, что практически исключало ошибки, обусловленные различием времен релаксации и ядерным эффектом Оверхаузера [1]. Для определения времен спин-решеточной релаксации T_1 ядер ^{13}C использовали метод восстановления инвертированной намагниченности.

Синтез ОБДК проводили по методике, описанной в работе [2].

На рис. 1 представлен спектр ЯМР ^{13}C ОБДК-900. Отнесение сигналов (табл. 1) выполнено на основе литературных данных [3–5] и путем сравнительного анализа спектров ОБДК различных ММ. Из спектра видно, что цепь ОБДК композиционно неоднородна и содержит 1,4-цис-, 1,4-транс- и 1,2-звенья; спектр 1,2-звеньев усложнен наличием различных композиционных последовательностей, изомерией положения и стереоизомерией (1,2-звено несимметрично).

В спектре ЯМР ^{13}C ОБДК-900, прогретой в течение 1 ч при 220° (рис. 2), падает (по сравнению со спектром исходной ОБДК-900) интенсивность сигналов концевого кислотного и предконцевого звеньев (a , c , f , g , j , l , n , q , t) и появляются новые пики (u , v , w , x , y , z , q' , t').

На основе литературных данных [6] можно предположить, что при термической обработке ОБДК концевое кислотное звено превращается в: