

**ВЫБРАНІЯ
НАВУКОВЫЯ ПРАЦЫ
БЕЛАРУСКАГА ДЗЯРЖАЎНАГА
УНІВЕРСІТЭТА**

У СЯМІ ТАМАХ

1921 – 2001



80 гадоў

**МІНСК
БДУ
2001**

**ВЫБРАННЯЯ
НАВУКОВЫЯ ПРАЦЫ
БЕЛАРУСКАГА ДЗЯРЖАЎНАГА
УНІВЕРСІТЭТА**

У СЯМІ ТАМАХ

**V
ТОМ**

ХІМІЯ

**МІНСК
БДУ
2001**

УДК 378:001.89(476)(06)+54(06)
ББК 72.4(4Бел)я43+24я43
В92

Р е д а к ц и й н ы с а в е т:

- А. У. Казулін* (старшыня), доктар педагагічных навук, прафесар;
С. К. Рахманаў (нам. старшыні), доктар хімічных навук;
С. А. Максіменка (адказны за выпуск зборніка), доктар фізіка-матэматычных навук;
В. М. Анішчык, доктар фізіка-матэматычных навук, прафесар;
В. М. Гадуноў, кандыдат юрыдычных навук, дацэнт;
А. І. Жук, доктар педагагічных навук, прафесар;
І. І. Пірожнік, доктар геаграфічных навук, прафесар;
В. В. Свірыдаў, доктар хімічных навук, прафесар, акадэмік НАН Беларусі;
М. І. Юрчук, доктар фізіка-матэматычных навук, прафесар;
А. А. Яноўскі, кандыдат гістарычных навук, дацэнт

Р е д а к ц и й н а я к а л е г і я:

- доктар хімічных навук, прафесар,
акадэмік НАН Беларусі *В. В. Свірыдаў* (адказны рэдактар);
кандыдат хімічных навук *Ю. В. Нечэпурэнка* (адказны сакратар);
доктар хімічных навук, прафесар *Г. А. Браніцкі*;
доктар хімічных навук *А. А. Івашкевіч*;
доктар хімічных навук, прафесар *Г. Я. Каба*;
доктар хімічных навук, прафесар, акадэмік НАН Беларусі *Ф. М. Капуцкі*;
доктар хімічных навук, прафесар *І. С. Станішэўскі*

Выпуск зборніка выбраных навуковых прац ажыццёлены пры фінансавай падтрымцы Беларускага рэспубліканскага фонду фундаментальных даследаванняў, Навукова-вытворчага рэспубліканскага унітарнага прадпрыемства «Унікаштмет БДУ», Вучэбна-навукова-вытворчага рэспубліканскага унітарнага прадпрыемства «Унітэхспрам БДУ», Установы БДУ «Навукова-даследчы інстытут фізіка-хімічных праблем», Беларуска-японскага сумеснага прадпрыемства «Lohis ТП», Мінскага вытворчага аб'яднання «Гарызонт», Дзяржаўнага камітэта на навуцы і тэхналогіях Рэспублікі Беларусь, Аб'яднанага інстытута ядзерных даследаванняў (г. Дубна Расійскай Федэрацыі), Нацыянальнага навукова-вучэбнага цэнтру фізікі часціц і высокіх энергій БДУ, ААТ «Пеленг», Закрытага акцыянернага таварыства «Спектраскапічныя сістэмы»

ISBN 985-445-534-3 (Т. 5)
ISBN 985-445-524-6

© БДУ, 2001

ПРЕДИСЛОВИЕ

Данный сборник научных работ издается в связи с 80-летним юбилеем Белорусского государственного университета. Он включает статьи, подготовленные не только преподавателями и научными сотрудниками химического факультета, история которого насчитывает уже семьдесят лет, но и сотрудниками Научно-исследовательского института физико-химических проблем БГУ, который был создан в 1978 г. в результате объединения выделившихся из состава кафедр факультета научных лабораторий и групп и выполняет исследования по единой с кафедрами тематике.

Несмотря на достаточно большой объем сборника, представлялось целесообразным предпринимать попытку проанализировать и обобщить все заслуживающие внимания научные результаты в области химии, полученные в университете за время его существования. Такого рода обобщения содержатся в целом ряде статей, опубликованных в прошлые годы в различных юбилейных изданиях. Материалы данного сборника представляют собой статьи двух типов: одни из них являются обобщающими обзорами выполнявшихся в течение длительного времени исследований на факультете и в институте, другие – подытоживают важные результаты работ, выполненных различными научными коллективами факультета и института в последние годы. В целом в сборнике достаточно полно отражена проблематика университетских научных исследований, относящихся к различным разделам химии: неорганической химии, химии твердого тела, электрохимии, фотохимии, синтетической органической химии, физической химии органических соединений, химии биологически активных соединений, химической и структурной модификации природных и синтетических полимеров, аналитической химии и химии окружающей среды.

Существенной особенностью исследований, проводимых в высшей школе, является широкий диапазон разрабатываемых проблем. Это вызвано необходимостью не только осуществлять обучение студентов, приобретающих знания в различных областях химии, но и готовить специалистов с учеными степенями, способных обеспечить современный уровень преподавания и привить студентам навыки творческой работы.

Данное обстоятельство и определило специфику научных направлений факультета и института, в рамках которых представлены разнообразные задачи и объекты исследования.

Статьи в сборнике объединены по четырем разделам.

В первом разделе рассмотрены различные вопросы химии твердого тела и неорганической химии. Значительное место занимают исследования в новой области – физико-химии высокодисперсных и наноструктурированных систем.

Второй раздел посвящен оригинальным исследованиям в области органической химии, физической химии органических соединений и биохимии лекарственных препаратов.

В третьем разделе приведены результаты исследований различных аспектов структурной и химической модификации природных и синтетических полимеров.

В четвертом разделе рассмотрены отдельные вопросы аналитической химии и химии окружающей среды, в частности процессы катионного обмена, сорбции радионуклидов, а также создание ионселективных электродов новых типов.

Редакционная коллегия

В. П. ПРОКОПОВИЧ, И. А. КЛИМОВЦОВА, Н. Р. ПРОКОПЧУК

СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫМИ АМИНАМИ

ВВЕДЕНИЕ

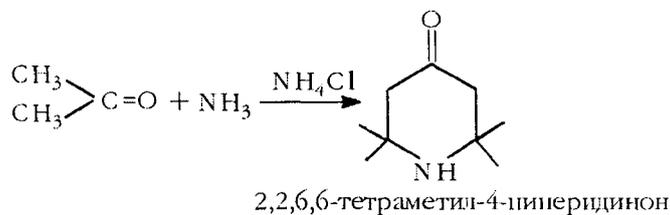
Интенсивное развитие производства полимерных материалов, используемых в различных областях народного хозяйства, способствует развитию производства различных химических добавок, без которых невозможна переработка полимеров и эксплуатация изделий из них. Для защиты полимеров от фото- и термоокислительной деструкции широко используются стабилизаторы различных классов: вторичные ароматические амины, пространственно-затрудненные фенолы, бензофеноны, азот-серосодержащие гетероциклические соединения, металлоорганические соединения и др.

Наиболее важным для стабилизации полимеров явилось развитие направления в области синтеза и применения пространственно-затрудненных аминов (ПЗА), впервые представленных фирмой Сибя (Швейцария) в середине 1970-х гг. Пространственно-затрудненные амины, действуя как акцепторы радикалов, обеспечивают чрезвычайную эффективность стабилизации, значительно повышая эксплуатационные характеристики полимеров в сравнении с достигавшимися ранее при использовании стабилизаторов других классов [1]. Среди особенностей ПЗА также следует отметить: отсутствие окраски полимерных композиций, сочетание фото- и термостабилизирующих свойств, совместимость с полимерной матрицей, умеренную токсичность, хорошее соотношение параметров производимой продукции (стоимость, эффективность).

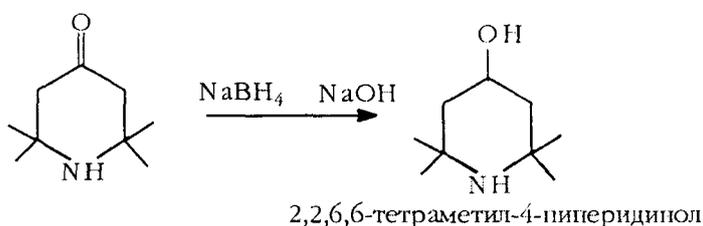
С середины 1990-х гг. в НИИ физико-химических проблем и Белорусском государственном технологическом университете проводятся исследования, направленные на разработку доступных методов синтеза ПЗА и оценку их эффективности в полимерах различных классов (полиолефины, поликапроамид, синтетические и натуральные каучуки, полиэфир и др.). Целью настоящей работы является обобщение полученных данных по синтезу ПЗА и исследованию фото-термостабилизирующей эффективности соединений данного класса в различных синтетических полимерах.

1. СИНТЕЗ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ АМИНОВ (ПЗА)

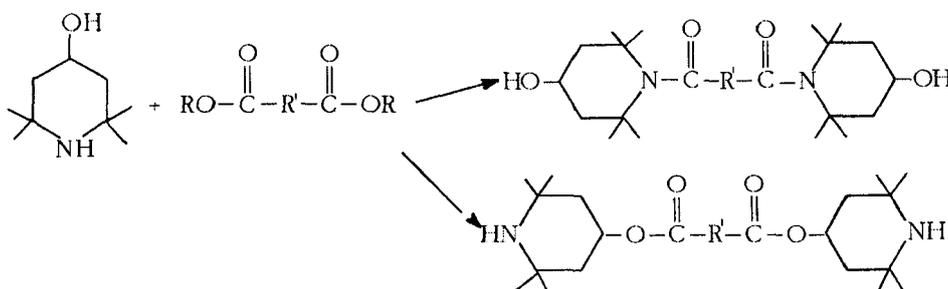
В ходе исследований разработаны и усовершенствованы методы синтеза ряда новых и известных соединений пиперидинового ряда. Разработанная нами технология получения ПЗА включает три основные стадии. Первой стадией является синтез 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинона из аммиака и ацетона. В отличие от существующих способов [2] (повышенная температура, выход 25–30 %), конденсация проводилась при комнатной температуре с использованием в качестве катализатора хлорида аммония, при этом выход целевого продукта достигает 60–70 %.



На второй стадии проводилось восстановление 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинона до 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинола в водно-щелочной среде, тогда как по известным методам [2] восстановление проводят в спиртовом растворе с последующим экстрагированием продукта диэтиловым эфиром.



На третьей стадии 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинол, реагируя с различными производными карбоновых кислот, в зависимости от условий синтеза приводит к образованию соответствующих сложных эфиров либо амидов, поскольку 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинол имеет два реакционных центра.



Важнейшие из исследованных нами соединений класса ПЗА приведены в табл. 1.

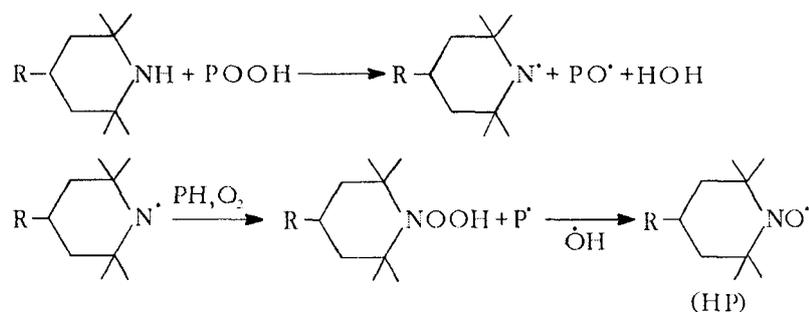
Таблица 1

Исследуемые стабилизаторы

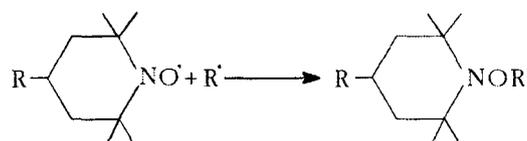
№	Структурная формула	Название	Шифр
1		2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидиол	ТС-11
2		Бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил)терефталат	ТС-8
3		Бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил)фталат	ТС-66
4		2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинилстеарат	ТС-47
5		2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинилстеариновой кислоты амид	ТС-27
6		Бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил)амид терефталевой кислоты	ТС-25
7		2,2,6,6-тетраметил-4,4-дигексилтиопиперидин	ТС-21
8		2,2,6,6-тетраметил-4-гексилтио-1,2,5,6-тетрагидропиридин	ТС-20
9		Бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил)адипинат	ТС-6

2. СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ С ПОМОЩЬЮ ПЗА

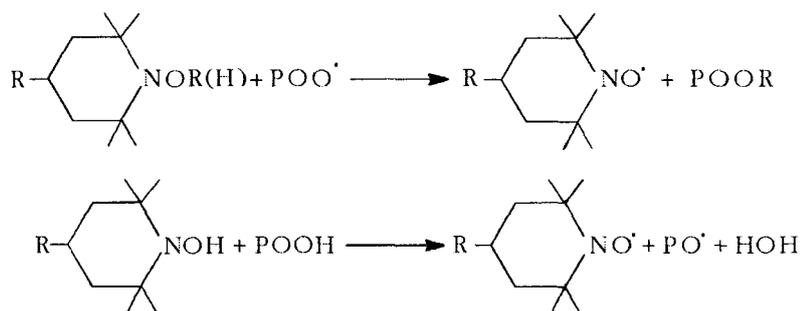
Из литературных данных известно [1, 3, 4], что стабилизирующее действие ПЗА обусловлено образованием нитроксильных радикалов (НР) в реакциях амина с гидропероксидными группами окисляющегося полимера, легко распадающимися на радикалы ($\text{POOH} \rightarrow \text{PO}^\bullet + \text{OH}^\bullet$), что является основной реакцией разветвления цепи окисления:



Образовавшийся нитроксильный радикал является стабильным и не начинает кинетическую цепь окисления полимера, однако реагирует с алкильными радикалами (R^\bullet) и таким образом ингибирует зарождение цепи:



Высокая эффективность ПЗА-стабилизаторов связана также с возможностью регенерации НР из гидроксил- и алкилгидроксиламинов:



Таким образом, ПЗА ингибируют различные стадии цепной реакции окисления, а также могут регенерироваться, что и является причиной их высокой эффективности.

Для подтверждения механизма стабилизации полимеров нами исследованы методом ЭПР стабилизированные с помощью ТС-8 ПЭВЛ-пленки. В ЭПР-спектрах исследованных образцов до УФ-облучения наблюдаются сигналы нитроксильных

радикалов с g -фактором 2,00 со сверхтонким расщеплением на ядре азота, характерным для радикалов данного типа, причем анализ показал, что в спектрах наблюдаются два типа радикалов с примерным соотношением 1:4. Из этого следует, что нитроксильные радикалы образуются в процессе приготовления образцов полиэтиленовой композиции и могут препятствовать деструкции полимера. В УФ-облученных образцах изменяется соотношение интенсивностей и ширины линий СТС, а также наблюдается изменение интенсивностей парамагнитных центров. Интенсивности сигналов нитроксильных радикалов в исследованных образцах прямо пропорциональны концентрации стабилизатора. Из полученных данных следует, что именно нитроксильные радикалы, появляющиеся на стадии введения ПЗА в полимер ($T \approx 160$ °С), определяют их стабилизирующее действие против фото- и термоокислительной деструкции.

2.1. ФОТО- И ТЕРМОСТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИОЛЕФИНОВ

В работах [5–19] приведены и систематизированы результаты по синтезу и исследованию эффективности стабилизаторов класса ПЗА в полиэтиленовых и полипропиленовых композициях, используемых в производстве ПЭ-пленок сельскохозяйственного назначения с длительным сроком эксплуатации и ПП материала «Спанбонд». В табл. 2 представлены результаты определения времени УФ-облучения до 50 % потери относительного удлинения при разрыве полиэтилена.

Из табл. 2 видно, что синтезированные стабилизаторы повышают стойкость полиэтилена к фотоокислительной деструкции в 2 и более раза. Из синтезированных нами соединений эффективными фотостабилизаторами ПЭ является ТС-8 и ТС-66, которые не только не уступают, но и превосходят один из лучших промышленных стабилизаторов этого класса Chimassorb 944.

В табл. 3 представлены результаты определения времени УФ-облучения до 50 %-ной потери прочности при разрыве полипропилена.

Видно, что синтезированные нами ПЗА: ТС-8, ТС-66 и ТС-47 являются более эффективными фотостабилизаторами полипропилена, чем импортные аналоги, в том числе они эффективнее используемого в настоящее время стабилизатора Hostavin-System для стабилизации нетканого ПП-материала «Спанбонд».

Таблица 2

Эффективность фотостабилизаторов ПЭ

№	τ_{50} (ε), час	Стабилизатор
1	27	—
2	38	ТС-6
3	79	ТС-8
4	52	ТС-47
5	76	ТС-66
6	52	Chimassorb 944

Таблица 3

Эффективность фотостабилизаторов ПП

№	τ_{50} (ε), час	Стабилизатор
1	10	—
2	56	ТС-8
3	55	ТС-47
4	50	ТС-66
5	39	Uvinul 5050H
6	48	Chimassorb 944
7	50	Hostavin-System

В табл. 4 представлены результаты расчета энергии активации термоокислительной деструкции (E_d) полиолефинов по методу Бройдо. Известно [20], что чем выше значение энергии активации, тем больше эффективность вещества в качестве термостабилизатора полимеров.

Из полученных данных следует, что исследованные ПЗА являются стабилизаторами комплексного действия, так как они проявляют активность против фото- и термоокислительной деструкции полиолефинов.

Для определения эффективности действия стабилизаторов в процессах фотоокислительной деструкции использовалась также оценка изменения концентрации карбонильных групп (КГ) в полиэтилене. Как известно, накопление $>C=O$ групп в окисляющемся полимере определяется степенью деструкции макромолекул, так как разрыв основной цепи происходит с образованием альдегида или кетона. Кроме того, при фотооблучении макромолекула разрывается по месту присоединения карбонила без участия кислорода (реакция Норриша). Рост концентрации КГ в ПЭ, ПП-пленках определялся методом ИКС по удельной оптической плотности полосы поглощения карбонила в области $1700-1740 \text{ см}^{-1}$. Для оценки эффективности стабилизаторов использовали величину, обратную скорости накопления КГ в системе $1/V = \Delta t/D_{C=O}$. Чем больше значение $1/V$, тем с меньшей скоростью идет накопление КГ в полимере, тем эффективнее действует стабилизатор (табл. 5).

Из приведенных в табл. 5 данных следует, что наиболее эффективными фото-стабилизаторами полиэтилена и полипропилена являются ТС-47 и ТС-66, превосходящие по эффективности Chimassorb 944, Uvinul 5050H.

Одним из современных направлений синтеза высокоэффективных стабилизаторов класса ПЗА являются вещества, содержащие в своем составе гетерофункциональные группы, способные ингибировать окисление полимеров. Такие стабилизаторы обладают высокой эффективностью за счет проявления эффекта внутримолекулярного взаимодействия, когда две группы действуют по разным механизмам. В данной работе были исследованы серосодержащие ПЗА: ТС-20 и ТС-21.

Таблица 4
Влияние стабилизаторов на стойкость полиолефинов к термоокислительной деструкции

Стабилизатор, [η] = 0,4 % мас.	E_d , кДж/моль	
	ПЭ	ПП
-	96	60
ТС-8	137	88
ТС-47	150	71
ТС-66	167	64
Uvinul 5050H	116	60
Chimassorb 944	124	59

Таблица 5
Результаты оценки эффективности стабилизаторов по изменению концентрации карбонильных групп в ПЭ и ПП при УФ-облучении

Стабилизатор, [η] = 0,4 % мас.	$1/V$, час·мм	
	ПЭ	ПП
-	83	32,3
Uvinul 5050H	178	48,8
Chimassorb 944	231	58,0
ТС-8	174	60,6
ТС-66	266	97,6
ТС-47	400	71,4
ТС-25	88	-

Эти вещества проявили себя как фото-стабилизаторы средней силы и как высокоэффективные термостабилизаторы полиолефинов. В табл. 6 приведены результаты исследования серосодержащих ПЗА в качестве фото- и термостабилизаторов полиолефинов. Видно, что расчетные времена УФ-облучения до 50 %-ной потери физико-механических свойств композиции с ТС-21 больше, чем с ТС-20, в то же время

энергия активации значительно выше у композиции, содержащей ТС-20.

Исходя из механизма действия серосодержащих антиоксидантов, заключающегося в разрушении гидропероксидных групп (ГП), можно предположить, что при введении эквимольных количеств ТС-21 и ТС-20 количество ГП-групп в системе будет значительно меньше для композиции с ТС-21, так как ТС-21 содержит два атома серы. Одно из основных отличий механизма фотоокисления полиолефинов от термоокисления состоит в том, что фотохимические процессы вносят большой вклад в распад ГП, значительно его ускоряя, следовательно, снижение концентрации ГП-групп должно повышать стойкость композиции к фотоокислительной деструкции. Это наблюдается на примере исследованных серосодержащих ПЗА: ТС-21 является более эффективным фотостабилизатором, чем ТС-20. При термоокислении, проходящем в расплаве полимера, большую роль, по-видимому, играет внутримолекулярный синергизм между ПЗА и серой. Механизм этого синергизма, вероятно, состоит в том, что ПЗА блокирует стадию продолжения цепи реакциями с алкильным и алкоксильным радикалами, а сера – стадию разветвления цепи, дезактивируя ГП. Следует отметить, что для регенерации НР и возвращения его в каталитический цикл некоторое количество гидропероксидных радикалов должно присутствовать в системе для соблюдения соотношения концентрации радикалов $[R]:[ROO]$ около 1:1. При введении стабилизатора, содержащего два атома серы (ТС-21) и эффективно дезактивирующего ГП, ПЗА-группа не в состоянии полностью реализовать свое антиокислительное действие, т. к. блокируется реакция регенерации НР. При введении ТС-20 такой блокировки не происходит, а ПЗА и атом серы полностью реализуют свое действие, т. е. проявляют взаимоусиление.

При синтезе ПЗА различного строения на стадии переэтерификации с помощью 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинола в зависимости от условий проведения реакции наряду с пространственно-затрудненными аминами могут образовываться амиды кислот. В настоящей работе были исследованы два амида: ТС-25 и ТС-27, изомерные высокоэффективным аминам ТС-8 и ТС-47 (табл. 1). Исследованные амиды проявляют слабую эффективность в качестве фотостабилизаторов. При введении ТС-25 и ТС-27 энергия активации термоокислительной деструкции ПЭ-композиций не увеличивается по сравнению с нестабилизированным полимером. Отсутствие существенного фото- и термостабилизирующего эффекта, по-видимому, связано с тем, что энергия разрыва связи C–N значительно выше, чем связи N–H и образование НР затруднено. Кроме того, образующийся НР аналогичен образующемуся из 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинола простейшему 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинол-1-оксиду (ТС-11).

Таблица 6
Эффективность серосодержащих ПЗА

Стабилизатор, [η] = 0.015 моль на 1 кг полимера	τ_{50} (ϵ, σ), часов		E_a , кДж/моль	
	ПЭ	ПП	ПЭ	ПП
-	26	10	96	60
ТС-20	31	26	163	91
ТС-21	40	29	150	67

Вследствие этого антиокислительное действие амидов не может существенно отличаться от активности ТС-11 при одинаковой концентрации пиперидиновых групп.

2.2. СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИАМИДА-6

Алифатические полиамиды являются одним из основных классов гетероцепных полимеров, широко используемых для получения волокон, пленок, покрытий и пластмасс конструкционного назначения. Большие масштабы производства полиамидных материалов обусловлены рядом их технически ценных свойств: прочностью, износостойкостью, высокой ударной вязкостью, усталостной выносливостью. Однако полиамиды характеризуются низкой термо- и фотостойкостью. Процессы деструкции полиамидов, протекающие под действием тепла и света в присутствии кислорода воздуха, могут быть предотвращены различными способами: физической модификацией изделия в процессе его получения с образованием структуры более устойчивой к внешним воздействиям; химической модификацией полимера; применением стабилизаторов различных типов. Из указанных методов в настоящее время в производстве и переработке полиамидных материалов наиболее часто используется последний.

Особое значение в качестве высокоэффективных термо- и фотостабилизаторов полиамидов приобрели в последнее время пространственно-затрудненные амины и их производные [1].

В работах [21–29] исследована эффективность синтезированных ПЗА, их промышленных аналогов и интерпретированы результаты исследований.

Для оценки активности исследуемых ПЗА в качестве термостабилизаторов были изготовлены полиамидные пленки с ПЗА и определены их физико-механические показатели до термостарения и после старения при 177 °С в течение 2 ч. В табл. 7 представлены данные по изменению механических свойств пленок в результате теплового старения.

Таблица 7

Термостабилизация пленок из ПА-6
(термостарение при 177 °С в течение
2 часов)

№	Стабилизатор, [<i>l</i>] = 0,3 % масс.	<i>K_σ</i> , %	<i>K_ε</i> , %
1	–	10	9
2	Н-1	82	60
3	Фирмы «Диммер»	81	62
4	Химасорб 944	68	64
5	ТС-8	69	67
6	ТС-11	85	84
7	ТС-25	40	38
8	ТС-66	72	70
9	ТС-8+Диафен ФП (5:1)	97	94
10	ТС-8+Н-1 (5:1)	96	93

Таблица 8

Накопление карбонильных групп в
макромолекулах ПА-6 при тепловом
старении пленок

Стабилизатор, [<i>l</i>] = 0,3 % масс.	$\frac{(D/h)_{\text{ст}} - (D/h)_{\text{нест.}}}{(D/h)_{\text{нест.}}}$	
	8 часов	12 часов
Фирмы «Диммер»	3,6	4,7
Химасорб 944	3,8	5,3
ТС-8	4,3	5,9
ТС-25	6,9	9,3
ТС-66	4,1	5,5
ТС-8+Диафен ФП (5:1)	2,3	3,3
ТС-8+Н-1 (5:1)	2,8	3,8

Коэффициенты сохранения прочности $K\sigma$ и эластичности $K\epsilon$ пленок отражают сохранение молекулярной массы полиамида при старении, т. е. чем выше $K\sigma$ и $K\epsilon$, тем эффективнее стабилизатор. Приведенные данные по изменению физико-механических свойств пленок в процессе теплового старения согласуются с ИК-спектроскопическими данными по определению концентраций накопления карбонильных групп в макромолекулах полиамида-6 (табл. 8).

Таким образом, двумя независимыми методами исследования произведено ранжирование стабилизаторов по ингибирующей эффективности в процессах теплового старения пленок: ТС-8 + Диафен ФП (5:1) > ТС-8+Н-1(5:1) > стабилизатор фирмы Циммер > Химасорб 944 > ТС-66 > ТС > 8 > ТС-25.

Для формования изделий из ПА-6 через расплав наряду с ингибирующей эффективностью ПЗА на первый план выходит термостойкость применяемых стабилизаторов ($T_{\text{ракл}} = 240$ °С и выше). Это резко сужает круг исследуемых ПЗА до двух наиболее термостойких из них: ТС-8 ($T_d = 250$ °С) и ТС-66 ($T_d = 246$ °С). Термостойкость Н-1 и Диафена-ФП также удовлетворяет этому условию. Поэтому, сузив круг объектов исследования, представлялось целесообразным расширить количество методов оценки их эффективности с целью получения более надежных результатов и объективных выводов. Результаты механических испытаний полиамидных лопаток, отлитых при 240 °С, приведены в табл. 9.

В отличие от ТС-8, конфигурация молекулы ТС-66 позволяет пространственно сблизиться двум пиперидиновым парамагнитным центрам, образовать комплекс и дополнительно стабилизировать нитроксильный радикал. В результате эффективность термостабилизации ПА-6 с помощью ТС-66 выше, чем с ТС-8.

Мы ожидали получить эффективные стабилизирующие системы при сочетании ПЗА друг с другом и ПЗА с амидами и пространственно-затрудненными фенолами. Однако, несмотря на варьирование соотношений от 1:5 до 5:1 и содержания смесевых стабилизаторов от 0,1 до 1,0 масс.%, значения E_d не поднимались выше 157 кДж/моль, т. е. оставались на уровне индивидуальных ПЗА. Принципиально по-другому проявляют себя в процессе термоокислительной деструкции полиамида смеси синтезированных ПЗА с ароматическими вторичными аминами – промышленными стабилизаторами пластмасс Диафеном ФП и Н-1. В данном случае наблюдается ярко выра-

Таблица 9

Изменение механических показателей ПА-6, содержащего различные стабилизирующие системы*

№	Стабилизатор	σ_n , МПа	ϵ_p , %	$K\sigma^2$	$K\epsilon^2$	$K\sigma^4$	$K\epsilon^4$
1	-	234	284	0,40	0,21	0,22	0,11
2	Химасорб 944	236	280	0,58	0,30	0,30	0,17
3	ТС-8	257	296	0,62	0,32	0,32	0,20
4	ТС-66	207	250	0,68	0,62	0,62	0,25
5	ТС-8+Диафен ФП (5:1)	212	254	0,96	0,84	0,84	0,89
6	ТС-8+Н-1 (5:1)	237	270	0,99	0,85	0,85	0,87

* σ_n – исходная истинная прочность;

ϵ_p – исходное относительное удлинение при разрыве;

$K\sigma^2$, $K\epsilon^2$, $K\sigma^4$, $K\epsilon^4$ – коэффициенты сохранения прочности и относительного удлинения после термостарения в течение 2 и 4 часов соответственно при температуре 177 °С.

женный синергизм, так как введение в ПА-6 0,3 масс.% стабилизирующей смеси ТС-8 с Диафеном ФП в соотношении 1:1 резко повышает устойчивость расплава к комплексному воздействию тепла и кислорода (E_d возрастает до 196 кДж/моль).

Наблюдаемый синергизм этой двухкомпонентной смеси сохраняется практически неизменным при увеличении содержания стабилизатора ТС-8 до соотношения 5:1 ($E_d = 194$ кДж/моль). При обработке дериватографических данных было найдено, что разрабатываемый стабилизатор ТС-8 в смеси с промышленным Н-1 также весьма эффективен (E_d повышается до 186 кДж/моль).

Дериватографические данные по этим стабилизирующим системам находятся в хорошем соответствии с физико-механическими испытаниями пленочных и литьевых полиамидных композиций, результаты которых изложены выше. Обнаруженный в проведенных исследованиях синергизм действия пространственно-затрудненных аминов с вторичными ароматическими аминами, вероятно, можно объяснить тем, что один компонент смеси (ПЗА) эффективно обрывает кинетические цепи по реакции $ROO\cdot + 1nH \rightarrow ROOH + 1n\cdot$ (радикал $1n\cdot$ – малоактивен), а другой компонент (например, дифениламин) активно разрушает образующиеся гидропероксиды по реакции: $ROOH + 1nH \rightarrow ROO\cdot + H_2O + 1n\cdot$ или $ROOH + 1n\cdot \rightarrow RO\cdot + 1nOH$, тем самым дополнительно ингибируя процесс термоокислительной деструкции. Для подтверждения этой гипотезы необходимо в дальнейшем провести детальные исследования по анализу и установлению структуры газообразных и твердых продуктов деструкции полиамида.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны оптимальные схемы синтеза пространственно-затрудненных аминов – перспективных фото- и термостабилизаторов полимеров. В отличие от зарубежных технологий синтез ПЗА осуществляется по упрощенным технологическим схемам, в результате чего сокращены стадии получения конечных продуктов, уменьшен расход органических реагентов и растворителей, улучшен выход промежуточных и конечных продуктов.

С помощью информативных экспресс-методов определены стабилизаторы полиолефинов, превосходящие по эффективности промышленные стабилизаторы Chimassorb 944, Uvinul 5050H, Hostavin-System. Выявлены особенности применения метода ИК-спектроскопии для оценки стабилизаторов, имеющих карбонильные группы, и показано, что достоверные результаты по оценке эффективности стабилизаторов класса ПЗА методом ИКС можно получать лишь на глубоких стадиях деструкции полимера.

Методом электронного парамагнитного резонанса подтверждено, что введенные в полимерную матрицу ПЗА образуют при их фото- и термоокислении стабильные нитроксильные радикалы, препятствующие деструкции полимера. Исследовано влияние природы заместителей пиперидинового цикла синтезированных ПЗА на их стабилизирующую активность. На примере орто- и пара-замещенных пиперидинилфталатов показано, что степень активности образующегося ПЗА зависит от стабильности образующегося из амина нитроксильного радикала вследствие

увеличения вероятности взаимодействия парамагнитных центров в бирадикалах. Разработаны рецептуры и определены температурные режимы получения концентратов наиболее эффективных стабилизаторов ПЭ и ПП для переработки стабилизированных композиций в сельскохозяйственную ПЭ-пленку и ПП покровный материал «Спанбонд».

Проведено ранжирование ПЗА по эффективности подавления термодеструкции полиамида-6. Показано, что смешение в различных соотношениях ПЗА между собой, а также ПЗА с амидами и фенолами не повышает эффективность лучшего компонента смеси. Смеси ПЗА с вторичными ароматическими аминами обладают ярко выраженным синергизмом. Получены опытно-промышленные образцы литевых полиамидных изделий и жгутовых текстурированных нитей, проведены их испытания, подтвердившие повышенную термостабильность разработанных полиамидных композиций и их перспективность для промышленного внедрения.

Полученные научные и практические результаты являются основой для проведения дальнейших исследований по выяснению механизма действия ПЗА и синергических добавок в полимерах, изучению продуктов термоллиза ПЗА и стабилизированных полимерных композиций на различных стадиях термического разложения с целью проведения целенаправленного синтеза высокоэффективных соединений пиперидинового ряда в качестве стабилизаторов полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Новые направления в области синтеза и применения пространственно-затрудненных аминов: Обзорн. инф. / Сер. Химикаты для полимерных материалов. М., 1983.
2. Синтез и области применения триацетонамина: Обзорн. инф. Сер. Вспомогательные вещества для полимерных материалов. НИИ ТЭХИМ. М., 1977.
3. Шляпников Ю. А., Кирюшкин С. Г., Марьин А. П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М., 1986.
4. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М., 1982.
5. Смоляк Л. Ю., Прокопчук Н. Р., Прокопович В. П., Климовцова И. А. // Пластические массы. 1998. № 7. С. 25–26.
6. Смоляк Л. Ю., Прокопчук Н. Р. // Сб. тр. БГТУ. Сер. Химия и химическая технология. Мн., 1977. Вып. V. С. 64–67.
7. Smolak L. J., Prokopczuk N. R., Prokopowicz W. P., Klimovcova I. A. // Nowe kierunki modyfikacji i zastosowan tworzyw sztucznych: VII Konferencja Naukowo-Techniczna, Rydzyna. Poznan, 1998. S. 267–274.
8. Прокопчук Н. Р., Смоляк Л. Ю., Хаптугалле Г и др. // Полимерные композиты 98: Сб. тр. междунар. науч.-техн. конференции. ИММС НАНБ. Гомель, 1998. С. 85–88.
9. Смоляк Л. Ю., Прокопчук Н. Р., Прокопович В. П., Климовцова И. А. // Докл. НАН Беларуси. 1998. Т. 42, № 6. С. 65–68.
10. Прокопчук Н. Р., Смоляк Л. Ю., Прокопович В. П., Климовцова И. А. // Ресурсосбережение, энергосбережение, компьютеризация в нефтяной и нефтехимической промышленности: Тр. 1-й междунар. науч.-практ. конференции. Новополоцк, 1998. С. 100–107.
11. Прокопчук Н. Р., Смоляк Л. Ю., Прокопович В. П., Климовцова И. А. // Сб. тр. БГТУ. Сер. Химия и химическая технология. Мн., 1998. Вып. VI. С. 37–40.

12. Смоляк Л. Ю., Прокопчук Н. Р., Прокопович В. П., Климовцова И. А. // *Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук.* 1999. № 2. С. 93–95.
13. Смоляк Л. Ю., Прокопчук Н. Р., Прокопович В. П. и др. // *Сб. тр. БГТУ. Сер. Химия и химическая технология.* Мн., 1999. Вып. VII. С. 37–40.
14. Смоляк Л. Ю., Прокопчук Н. Р., Прокопович В. П., Климовцова И. А. // *Материалы. Технологии. Инструменты.* Т. 4, № 4. С. 52–55.
15. Смоляк Л. Ю., Пракапчук М. Р., Пракаповіч У. П., Клімаўцова І. А. // *Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук.* 1999. № 4. С. 108–111.
16. Прокопчук Н. Р., Смоляк Л. Ю., Прокопович В. П. // *III Респ. науч.-техн. конференция «Новые материалы и технологии НОМАТЕХ-98».* Минск, 21–22 мая 1998: Тез. докл. (спец. выпуск: *Материалы. Технологии. Инструменты*). Мн., 1998. Т. 3, № 2. С. 93.
17. Прокопчук Н. Р., Смоляк Л. Ю., Прокопович В. П., Климовцова И. А. *Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности: Материалы конф.* Мн., 1998. С. 157–159.
18. Прокопчук Н. Р., Смоляк Л. Ю., Прокопович В. П. и др. *Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности: Материалы конф.* Мн., 1998. С. 183–185.
19. Смоляк Л. Ю., Прокопчук Н. Р. *Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений: Тез. докл. 9-й междунар. конф. молодых ученых.* Казань, 1998. С. 121.
20. Прокопчук Н. Р. *Кинетический принцип прогнозирования зависимости механических свойств полимерных волокон и пленок от их химического строения и состава.* Киев, 1989.
21. Хапугалле Г., Прокопчук Н. Р., Прокопович В. П., Климовцова И. А. // *Сб. тр. БГТУ. Сер. Химия и химическая технология.* Мн., 1997. Вып. V. С. 71–74.
22. Прокопчук Н. Р., Смоляк Л. Ю., Хапугалле Г. *Разработка импортзамещающих технологий и материалов в химико-лесном комплексе: Материалы конф.* Мн., 1997. С. 11–13.
23. Прокопчук Н. Р., Хапугалле Г., Прокопович В. П., Климовцова И. А. // *III Респ. науч.-техн. конференция «Новые материалы и технологии НОМАТЕХ-98».* Минск, 21–22 мая 1998: Тез. докл. (спец. выпуск: *Материалы. Технологии. Инструменты*). 1998. Т. 3, № 2. С. 87.
24. Прокопчук Н. Р., Смоляк Л. Ю., Хапугалле Г. и др. // *Полимерные композиты 98: Сб. тр. междунар. науч.-техн. конф. ИММС НАНБ.* Гомель, 1998. С. 85–88.
25. Хапугалле Г., Прокопчук Н. Р., Шостак Л. М. и др. // *Сб. тр. БГТУ. Сер. Химия и химическая технология.* Мн., 1998. Вып. VI. С. 33–37.
26. Хапугалле Г., Прокопчук Н. Р., Прокопович В. П., Климовцова И. А. *Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук.* 1999. № 1. С. 114–119.
27. Прокопчук Н. Р., Хапугалле Г., Прокопович В. П., Климовцова И. А. // *Сб. тр. БГТУ. Сер. Химия и химическая технология.* Мн., 1999. Вып. VII. С. 94–97.
28. Прокопчук Н. Р., Смоляк Л. Ю., Хапугалле Г. // *Материалы. Технологии. Инструменты.* 2000. Вып. VIII. С. 17–29.
29. Хапугалле Г., Прокопчук Н. Р., Прокопович В. П., Климовцова И. А. // *Материалы IX конф. по деструкции и стабилизации полимеров.* Москва, 14–19 апреля 2001. М., 2001. С. 210–211.