

циальной математической программы показал, что в ЭПР-спектрах наблюдается два типа нитроксильных радикалов с примерным соотношением 1:4. Из этого следует, что нитроксильные радикалы образуются в процессе приготовления образцов стабилизированной полиэтиленовой пленки и могут препятствовать деструкции полимера. В УФ-облученных образцах наблюдается изменение соотношений интенсивности и ширины линий СТС, а также изменение соотношения интенсивностей парамагнитных центров. Интенсивности сигналов нитроксильных радикалов во всех исследуемых образцах прямо пропорциональны концентрациям стабилизаторов. Из полученных данных следует, что именно нитроксильные радикалы, появляющиеся на стадии введения ПЗА в полимер, определяют их стабилизирующее действие против фото- и термоокислительной деструкции полимеров.

Таким образом, в результате проведенных исследований нами разработаны оптимальные схемы синтеза гетероциклов пиперидинового ряда класса пространственно-затрудненных аминов. Путем комбинирования различных реагентов синтезированы ПЗА с различной эффективностью, в том числе сопоставимые и превосходящие промышленные стабилизаторы различных классов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л.Ю. Смоляк, Н.Р. Прокопчук, В.П. Прокопович, И.А. Климовцова // Доклады Национальной Академии наук Беларуси, 1998. Том 42. №6. С.65-68.

2. Новые направления в области синтеза и применения пространственно-затрудненных аминов. Сер. Химикаты для полимерных материалов. Обзорная информация. НИИ ТЭХИМ.- М., 1983.

УДК 541.64:539.3

Л.Ю. Смоляк, Н.Р. Прокопчук
(БГТУ, г. Минск),
В.П. Прокопович, И.А. Климовцова
(НИИ ФХП БГУ, г. Минск)

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛИЗИРУЮЩЕЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОСТРАНСТВЕННО- ЗАТРУДНЕННЫХ АМИНОВ

Известно, что механизм стабилизирующего действия пространственно-затрудненных аминов (ПЗА) состоит в способности их производных –

нитроксильных радикалов (НР) – многократно обрывать кинетические цепи по реакциям с алкильными и алкоксильными полимеррадикалами [1]. Механизм действия НР называется также каталитическим циклом, т.к. НР постоянно регенерируется [1,2].

Эффективность соединений данного класса в качестве стабилизаторов полимерных материалов обычно связывается со стабильностью соответствующего НР и зависит от структуры амина, прежде всего от заместителей при 2,2,6,6-тетраметилпиперидиновой группе. Наиболее эффективными промышленными стабилизаторами класса ПЗА (Tinuvin 770, Chimassorb 944, Hostavin N30 и др.) являются би- и полифункциональные вещества, имеющие в составе одной молекулы несколько пиперидиновых групп.

Обычно неспаренный электрон НР локализован на 2,2,6,6-тетраметилпиперидиновой группе. Эффективность многофункциональных ПЗА в сравнении с монофункциональными связывается с большей стабильностью нитроксильных би- и полирадикалов за счет взаимодействия парамагнитных центров, при котором происходит перекрывание орбиталей неспаренных электронов двух НР. О взаимодействии двух парамагнитных центров свидетельствует спектр ЭПР, состоящий из 5 линий, в отличие от 3, обычных для одного НР [3-5].

Такое взаимодействие в нитроксильных полирадикалах происходит не всегда, а только когда конформация соединяющего радикальные центры мостика позволяет им сблизиться таким образом, чтобы перекрывались орбитали неспаренных электронов.

При изучении бифункциональных НР на основе орто- и пара-замещенной терефталевой кислоты было показано [3], что появление квинтуплета в спектре ЭПР наблюдается только при о-замещении. Следует ожидать, что стабильность такого бирадикала и эффективность ПЗА на основе бис о-замещенной фталевой кислоты будет значительно выше, чем для замещения.

Нами были исследованы ПЗА на основе бис-замещенной орто- (ТС-66) и терефталевой (ТС-8) кислот. В таблице представлены значения времени до 50%-й потери относительного удлинения (ПЭ) и прочности (ПП) при разрыве после фотооблучения пленок, а также энергия активации термоокислительной деструкции ПЭ.

Полученные результаты показывают, что ТС-8 и ТС-66 близки по эффективности и являются хорошими фото- и термостабилизаторами ПЭ и ПП. Возможность взаимодействия парамагнитных центров в бирадикале в случае с ТС-66, однако, не является определяющим фактором.

Стабилизатор	$\tau_{50}(\epsilon)$, ч	$\tau_{50}(\sigma)$, ч	E_d , кДж/моль
-	26	10	96,0
ТС-8 (0,4 %)	79	56	137,9
ТС-66 (0,4 %)	75	51	167,2
Chimassorb 944 (0,4 %)	52	48	124,0

Возможный механизм эффективности многофункциональных ПЗА, на наш взгляд, состоит в способности хотя бы одной из двух групп в очаге окисления постоянно существовать в виде НР, т.е. подавлять цепную реакцию как с алкильными, так и с алкоксильными радикалами, в то время как для монофункционального ПЗА для регенерации НР требуется обязательное чередование этих реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров.-М.: Наука. 1988. С. 368.
2. Scott Gerald Ed. Mechanism of Polymer Degradation and Stabilization.-London: Elsevier Applied Science. 1990. P. 620.
3. Нитроксильные радикалы: синтез, химия, приложения.-М.: Наука, 1987. Серия «Спиновые метки и зонды в биологии и медицине».
4. Бучаченко А.Л., Вассерман А.М. Стабильные радикалы. Электронное строение, реакционная способность и применение.-М.: Химия, 1973.
5. Родионов В.А., Розанцев Э.Г. Долгоживущие радикалы.-М.: Наука, 1972.

УДК 541.64:536.4

Г.Ханугалле, Н.Р.Прокопчук,
Л.М.Шостак (БГТУ, г. Минск),
В.П.Прокопович, И.А.Климовцова
(НИИ ФХП БГУ, г. Минск)

ТЕРМОСТАБИЛИЗАЦИЯ ПА-6 ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ЛИТЬЕМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Сочетание высокой механической прочности и износостойкости с электроизоляционными свойствами, коррозионной и химической стойкостью выдвинуло полиамиды в ряд важнейших конструкционных материала-