

УДК 547.912.2; 942.976.2

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ И ОЛИГОМЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
КАК СТАБИЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРОВ*Л. М. Терман и Л. С. Коцнева*

В обзоре приведены данные по синтезу и применению в качестве стабилизаторов полимеров (термо- и светостабилизаторов, а также антиоксидантов) различных типов высокомолекулярных и олигомерных соединений; обсуждены возможные механизмы их действия.

В качестве стабилизаторов рассмотрены карбоцепные полимеры, высокомолекулярные и олигомерные соединения, содержащие некоторые элементы IV, V, VI групп периодической системы Д. И. Менделеева (Si, Sn, N, P, O, S), и полимеры с системой сопряженных двойных связей.

Преимущества рассмотренных стабилизаторов, по сравнению с обычными, заключаются в их полифункциональности, нелетучести, способности длительно сохраняться в полимере и, в отдельных случаях, в значительно большей эффективности.

Библиография — 221 наименование.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1876
II. Элементсодержащие высокомолекулярные и олигомерные соединения	1877
III. Полимеры с системой сопряженных двойных связей	1886
IV. Высокомолекулярные и олигомерные аналоги пространственно затрудненных фенолов	1890
V. Высокомолекулярные и олигомерные аналоги бензофенона	1891
VI. Другие высокомолекулярные и олигомерные соединения	1894

I. ВВЕДЕНИЕ

Полимерные материалы, обладая ценными физико-механическими свойствами, имеют существенный недостаток — они подвергаются различным видам старения под влиянием тепла, света, кислорода воздуха и т. д. Один из путей повышения эксплуатационной выносливости полимерных материалов — введение в них стабилизаторов. Сравнительно недавно наряду с обычными стабилизаторами для этой цели были предложены разнообразные олигомерные и полимерные соединения. Еще в 1964 г. В. А. Каргин предполагал, что высокомолекулярные добавки к полимерам наиболее эффективны для регулирования в них почти любых процессов¹. Основные преимущества высокомолекулярных и олигомерных стабилизаторов можно свести к следующим.

1. Взаимодействуя с полимером в процессе его деструкции, такие стабилизаторы могут препятствовать снижению молекулярного веса композиции¹ как при деполимеризации, так и при разрыве макроцепей по закону случая.

2. Высокомолекулярные и олигомерные стабилизаторы обладают ценными технологическими свойствами, заключающимися в их нелетучести, способности длительно сохраняться в полимере и, в случае подобной химической структуры, хорошо с ним совмещаться.

3. В ряде случаев эти стабилизаторы оказываются более эффективными, чем аналогичные низкомолекулярные соединения.

По-видимому, основным препятствием для широкого применения полимерных и олигомерных стабилизаторов явится трудность их совмещения со стабилизируемым полимером, а также возможное отрицательное влияние продуктов деструкции этих стабилизаторов.

В настоящее время в качестве стабилизаторов пластмасс предложены полимерные и олигомерные соединения — производные элементов IV (C, Si, Sn), V (N, P) и VI (O, S, Se, Te) групп периодической системы Д. И. Менделеева. За последние годы синтезировано большое количество новых элементсодержащих полимеров²⁻⁴, многие из которых еще мало изучены и не нашли практического применения. Следует ожидать, что в ближайшее время высокомолекулярные производные таких элементов, как B, Ge, Pb, Sb значительно пополнят список практически используемых полимеров вообще и эффективных полимерных стабилизаторов в особенности.

Опубликованы, в основном, фактические данные о полимерных и олигомерных стабилизаторах; исследований по механизму их действия крайне мало. Авторы в настоящем обзоре ставили своей целью не только собрать и систематизировать имеющийся материал, но и привлечь внимание исследователей к этой новой и интересной области химии и технологии высокомолекулярных соединений.

II. ЭЛЕМЕНТСОДЕРЖАЩИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ И ОЛИГОМЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. Полиорганосилоксаны

Сравнительно недавно полиорганосилоксаны предложены для защиты полимерных материалов от термической и термоокислительной деструкции, от действия УФ-лучей. Полиорганосилоксаны обладают большой устойчивостью к окислению и действию высоких температур. На собственную термическую стабильность полиорганосилоксанов сильное влияние оказывают органические радикалы, присоединенные к атому Si, и их число. Известно, что метильные, этильные группы снижают термоустойчивость полиорганосилоксанов, а фенильные группы — повышают^{5, 6}. Установлено, что химическое модифицирование полиолефинов жидкими полиорганосилоксантами⁷⁻⁹ приводит к повышению их устойчивости к тепловому и световому старению. Модифицирование проводили термической обработкой сырья или готовых изделий из полиолефинов в среде полиорганосилоксановой жидкости. Первой стадией модифицирования полиэтилена (низкой плотности), является, по мнению авторов, возникновение свободных радикалов в результате окисления связей C — H у третичных углеродных атомов. Образующиеся при этом гидроперекисные группы, в свою очередь, окисляют органическую часть полисилоксановых молекул с разрывом связи Si — C. В результате дальнейших превращений возникают группировки Si—O—C, что подтверждается ИК-спектрами модифицированного полиэтилена — ПЭ (поглощение в области 1077, 1044 и 936 см^{-1}). Кроме того, прививка полисилоксановых звеньев происходит и по двойным связям, о чем свидетельствует снижение числа непредельных групп в модифицированном ПЭ (исчезновение поглощения в области 886 см^{-1}). Таким образом, высокая устойчивость модифицированных полиолефинов ко всем видам старения объясняется сокращением числа подвижных атомов водорода у третичных углеродных атомов и образованием в макролепках энергетически устойчивых силоксановых связей. Аналогично, по-видимому, действие жидких полиорганосилоксанов, содержащих звенья:



где R-алкил ($\text{C}_1\text{—C}_{12}$)^{10, 11}, а также полифенил(оксифенилпропанфенокси)силоксана и полифенилалюмосилоксана¹². Эти соединения обладают высоким стабилизирующим действием при повышенных температурах и превосходят по эффективности промышленные оловоорганические стабилизаторы.

Поливинилиденхлорид хорошо сохраняет цвет при 130° в присутствии:



где R-*трит.-бутил* или амил, $n=1\text{—}5$ ¹³. К повышению эффективности стабилизирующего действия полиорганосилоксановых жидкостей может привести увеличение их собственной термоокислительной стабильности. Так, добавки 8-оксихинолин-титанополидиметилсилоксана увеличивает термостабильность жидких полиорганосилоксанов в 15—18 раз¹⁴.

2. Олово содержащие полимеры и олигомеры

Большое распространение оловоорганические соединения получили для стабилизации пластиков на основе поливинилхлорида (ПВХ). Они повышают термическую устойчивость, светостойкость и являются антиоксидантами. Преимуществом оловоорганических стабилизаторов является то, что их продукты разложения усиливают эффект стабилизации; продукты же разложения стабилизаторов, не содержащих олова, часто ускоряют деструкцию ПВХ^{1, 15}. Действительно, благодаря наличию органических остатков, связанных с атомом олова через атом кислорода, серы или карбоксильную группу, оловоорганические соединения, в зависимости от характера этих остатков, образуют по реакции обменного разложения с HCl меркаптаны, диенофольные реагенты, эпоксисоединения, фенолы, эфиры и другие вещества, которые сами по себе оказывают стабилизирующее действие. Для эффективных оловоорганических стабилизаторов ПВХ характерно совмещение функций ингибитора реакции дегидрохлорирования полимера, акцептора хлористого водорода и диенофила^{16, 17}. По-видимому, оловоорганические стабилизаторы координируются с участками сопряженных двойных связей в полимерах, в результате чего обеспечивается длительное сохранение полимером первоначальной окраски¹⁸. Однако убедительных доказательств этому пока нет.

В последнее время возрос интерес к полимерным оловоорганическим стабилизаторам, так как, как правило, они действуют эффективнее соответствующих низкомолекулярных стабилизаторов. При этом их существенным преимуществом является практически полное отсутствие токсичности и нерастворимость в воде. Механизм стабилизирующего действия полимерных оловоорганических стабилизаторов не изучен. Можно лишь предполагать близкую аналогию их действия с соответствующими низкомолекулярными соединениями¹.

ПВХ и сополимеры винилхлорида стабилизируют полимерными алкил(циклоалкил)арилстаниановыми и -тиостаниановыми кислотами или продуктами их конденсации^{19—22}.

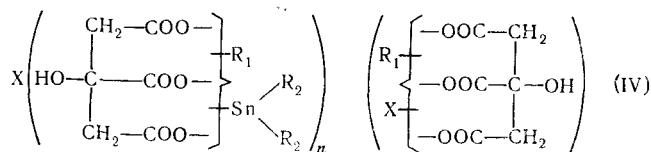
Полимерные оловоорганические карбоксилаты и меркаптиды^{23—26} оказались более эффективными по сравнению с низкомолекулярными. Поливинилхлоридные смолы стабилизируют введением 0,1—5,0 вес. % продукта реакции окиси или дигалогенида полиалкил(полиалкилен)олова с солью щелочного металла лауриновой, тиобензойной, β -меркапто-пропионовой, октилтиогликолевой кислот или лаурилмеркаптана^{27, 28}. В смеси с другими стабилизаторами применяли также оловоорганические

соединения формулы²⁹:



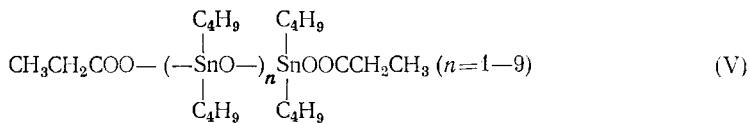
где $R_1—R_6$ = углеводородный радикал ($C_1—C_{30}$) или OH-группа; $X = O$ или S , $m = 0—15$.

Полимерный оловоорганический стабилизатор, повышающий теплостойкость ПВХ и поливинилиденхлорида, был получен нагреванием полиэфира на основе бицикло-[2,2,1]-гептен-2,3-дикарбоновой кислоты (или ее ангидрида) и гликоля (этилен-, пропилен-, бутиленгликоля и др.) с окисью дигидрололова^{30—31}. В качестве термо- и свегостабилизаторов предложены соединения:



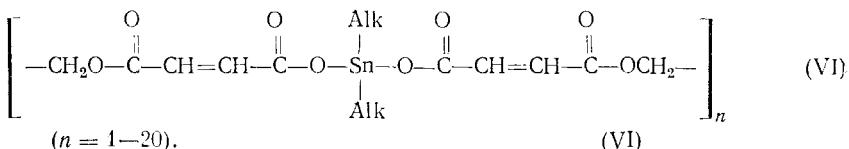
где $X = H$, щелочной металл; $R_1 =$ алкил ($C_1—C_{10}$) или алкилен ($C_3—C_{10}$); $R_2 =$ алкил ($C_1—C_{20}$), $n = 1—20$, полученные из солей щелочных металловmonoэфиров лимонной кислоты и окиси или гидроокиси диалкилолова³². Пленки ПВХ, стабилизированные этими соединениями, оставались бесцветными после 500 час. УФ-облучения, в то время как контрольные пленки темнели после двадцатичасовой экспозиции.

Полимерный дигидрололоводипропионат.



значительно эффективнее, чем его низкомолекулярный аналог^{33—35} ($n=0$).

Полимерные дикарбоксилаты диалкилолова:



($n = 1—20$).

использованы для стабилизации галогенсодержащих полимеров (0,5—5,0 вес. %). Они обладают пониженной токсичностью и хорошо совмещаются со стабилизируемыми полимерами^{36, 37}. Предложены в качестве стабилизаторов также серусодержащие оловоорганические олигомеры^{38—39}, например полимерный дигидролодитиодималеинат олова.

3. Высокомолекулярные и олигомерные соединения, содержащие азот

Из азотсодержащих соединений, применяемых на практике в качестве антиоксидантов, наиболее широкое распространение получили ароматические амины. О механизме их действия нет единого мнения: так, постулируется образование комплекса с переносом заряда между ароматическим ядром ингибитора и перекисным радикалом, ответственным за развитие окислительных процессов⁴⁰. В результате разрушения такого комплекса образуются неактивные продукты. Более обосновано предположе-

ние, что процесс ингибиования сопровождается отрывом атомов водорода от аминогруппы^{1, 40, 41}. При этом образуются стабилизированные за счет сопряжения с ароматическим ядром радикалы, существование которых доказано методом ЭПР. Дальнейшая судьба этих радикалов зависит как от их строения, так и от условий реакции. Многолетняя практика применения аминов в качестве антиоксидантов показала, что наиболее эффективны диамины с близко расположеными функциональными

группами. Объяснение этому явлению дано в работе⁴⁰, где показано, что диамины, по-видимому, способны дезактивировать оба активных радикала, образующихся при распаде гидроперекисей, чем препятствуют развитию процессов вырожденного разветвления. При применении монофункционального ингибитора дезактивируется только один из радикалов, второй выходит из «клетки» и продолжает цепь окисления.

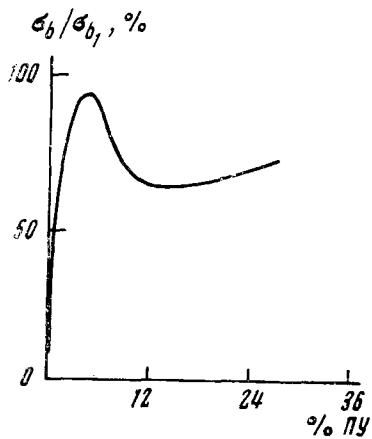
Для стабилизации различных классов каучуков были использованы продукты реакции эпоксидированного бутадиена с *p*-аминодифениламином, β -нафтиламином, анилином, *p*-аминофенолом, *p*-анизидином⁴². При применении этих соединений необходимы значительно меньшие количества аминного компонента, чем при применении обычных антиоксидантов. Это объясняется по-видимому, лучшей совместимостью полимерных стабилизаторов с каучуком. Для стабилизации синтетического каучука предложены также полиаминоэфиры^{43, 44}, полученные методом низкотемпературной межфазной поликонденсации дихлорметилового эфира этиленгликоля и гексаметилендиамина.

Рис. 1. Зависимость предела прочности при растяжении ацетилцеллюлозы в зависимости от содержания добавок полиуретана⁵⁵. σ_b — предел прочности при растяжении исходных образцов, σ_{b1} — предел прочности при растяжении после 20 час. УФ-облучения

Стабилизацию полиолефинов осуществляли введением поликарбодиимидов с молекулярным весом выше 500^{45, 46}.

В качестве стабилизаторов полиацеталей предложены меламино-(1), дициандиамило-(2), мочевино-(3) и тиомочевиноформальдегидные-(4) конденсаты⁴⁷. Молярное соотношение применяемых для конденсации компонентов может колебаться в широком диапазоне. Смолы (1) и (2) с небольшим молярным избытком формальдегида (1,5—3,5:1) являются акцепторами формальдегида, выделяющегося при переработке полимеров, и термически более стабильны. Следует особо отметить, что стабилизированные конденсатами полиацетали не окрашиваются в процессе переработки. Эти конденсаты целесообразно использовать в смеси с известными антиоксидантами и светостабилизаторами^{47—50}. Термостойкость полиформальдегида (ПФ) повышается при введении добавок полиацетальамидов ($M=1000—10\,000$)⁵¹.

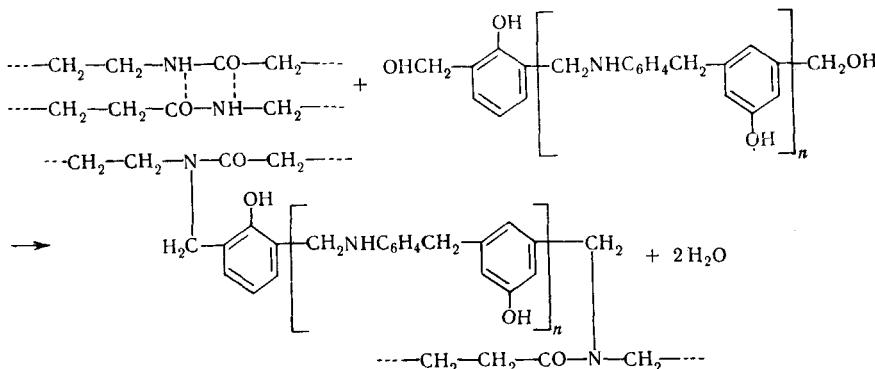
Предложен способ термостабилизации полиоксиметиlena сopolимерами акриламида (5—80 мол. %) со стиролом, алкилакрилатами, винилкетоном, винилнафтилином и др.^{52, 53}. Стабилизированный полиоксиметилен оставался однородным и прозрачным. Термостойкость пенополиуретанов может быть значительно увеличена с помощью циклических полизиоцианатов, полученных на основе анилина и формальдегида или их производных⁵⁴.



Газовыделение при УФ-облучении ацетилцеллюлозы (АЦ) заметно снижается в присутствии полиуретанов (ПУ) — продуктов конденсации толуилендиизоцианата с этиленгликолем и нафтилендиизоцианата с три-этиленгликолем^{55, 56}. Характер изменения предела прочности при растяжении образцов АЦ, подвергнутых УФ-облучению, свидетельствует о том, что стабилизирующий эффект ПУ значительно выше, чем можно было бы ожидать на основании одного только светофильтрующего их действия (рис. 1), ПУ оказались более эффективными стабилизаторами АЦ, чем обычно применяемый в промышленности салол.

Механизм стабилизирующего действия ПУ можно представить следующим образом. Молекулы ПУ при УФ-облучении легко возбуждаются в триплетное бирадикальное состояние (наличие фосфоресцентной полосы в спектрах люминесценции ПУ) и поэтому становятся ловушками свободных радикалов, образующихся при фотолизе АЦ. При небольшом содержании ПУ в композиции этот механизм стабилизации является определяющим. Кроме того, в процессе фотодеструкции ПУ образуются продукты с системой сопряженных связей, обладающие светофильтрующим действием. Этот механизм стабилизации АЦ становится преобладающим при большом содержании ПУ. При УФ-облучении эффективность ПУ в качестве стабилизаторов не уменьшается, а наоборот, по мере накопления продуктов деструкции увеличивается. В принципе, стабилизирующим действием обладают любые ПУ на основе ди- и полиизоцианатов и полиоксисоединений (гликолей, полиэфиров). Однако следует учитывать, что энергия возбуждения молекул ПУ в триплетное состояние и совместимость ПУ со стабилизируемым полимером зависят от химического строения ПУ.

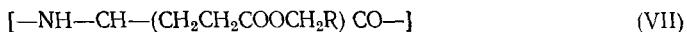
Для стабилизации полиамидных пленок предложена анилинофенольформальдегидная (АФФ) смола^{57, 58}. Стабилизирующий эффект смолы, очевидно, обусловлен ее способностью химически взаимодействовать с полиамида^{миамиами^{59, 60}}



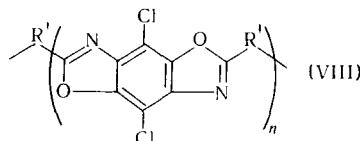
Вероятно, этим объясняется эффективность АФФ-смолы как светостабилизатора ПА. Одной из причин старения полиамидной пленки является увеличение степени кристалличности полиамида (ПА) в процессе хранения. Можно предполагать, что в присутствии АФФ-смолы (1—2 вес. %) количество водородных связей и степень кристалличности ПА уменьшаются⁶¹. Кроме того, наличие фенольной и иминной групп способствует возникновению при определенных условиях у АФФ-смолы ингибирующих свойств. АФФ-смола, в отличие от других стабилизаторов (особенно ароматических аминов), не повышает светопоглощение полиамидных пленок.

Взаимодействием сополимера бутадиена и метакролеина, содержащего активные альдегидные группы, с анилином и ди-*трет*-бутилфенолом получены полимерные антиоксиданты (ПАО), эффективность которых проверяли в ненаполненных смесях на основе натурального каучука⁴⁰. При изучении кинетики вулканизации смесей выявлено, что ПАО увеличивают степень структурирования смесей. Это объясняется тем, что взаимодействуя с перекисными макрорадикалами каучука и образуя сложные промежуточные соединения, ПАО как бы сшивают молекулярную сетку вулканизата, тем самым стабилизируя ее в процессе окислительной деструкции. При исследовании теплового старения показано, что ПАО более эффективные по сравнению с обычными стабилизаторами. Выяснено также, что ПАО увеличивают индукционный период окисления чистого каучука и вулканизатов на его основе, что связано с действием их на гидроперекиси. Сходная химическая структура ПАО способствует их хорошей совместимости с вулканизатами и отсутствию «выцветания» на поверхность.

Следует указать на несколько других примеров применения азотсодержащих олигомерных соединений в качестве стабилизаторов. Эластичность и термостойкость ПВХ, поливинилацетата и их сополимеров повышали введением полиглутамата ($M=500-10000$) состава:



где R-фенил или алкил (C_5-C_{21})⁶². Синтезированы бензобисоксазольные соединения, в том числе и полимерные^{63, 64} типа:

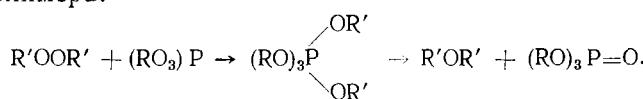


где R' — алкиленовый или фениленовый радикал. Эти соединения можно применять в качестве термостабилизаторов галогенсодержащих полиолефинов.

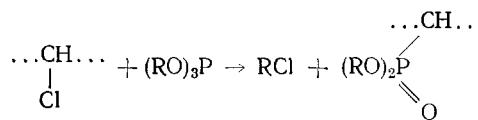
4. Фосфорсодержащие полимеры и олигомеры

В последнее время в качестве термостабилизаторов и антиоксидантов предложены фосфорорганические соединения. Большое распространение получили органические эфиры фосфористой кислоты. Стабилизирующий эффект соединений трехвалентного фосфора обусловлен их высокой реакционной способностью. Эти стабилизаторы могут участвовать в различных процессах, лежащих в основе стабилизации полимеров: в торможении окислительных процессов, в подавлении вырожденного разветвления цепи окисления, в разрушении хромофорных группировок, а также в подавлении вредного действия производных металлов переменной валентности, которые часто присутствуют в полимерах в виде примесей⁶⁵⁻⁶⁸.

В ПВХ при повышенной ($80-200^\circ$) температуре стабилизирующее действие фосфитов, в основном, сводится к связыванию HCl , катализирующего распад ПВХ: $(\text{RO})_3\text{P} + \text{HCl} \rightarrow (\text{RO})_2\text{POH} + \text{RCI}$, и взаимодействию с полимерными перекисями, предотвращающему деструкцию основной цепи полимера:

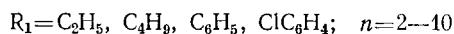
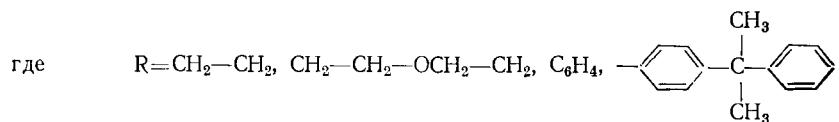


Кроме того, при термораспаде ПВХ в полимере обнаружен фосфор в химически связанном состоянии. Это объясняется протеканием реакций:



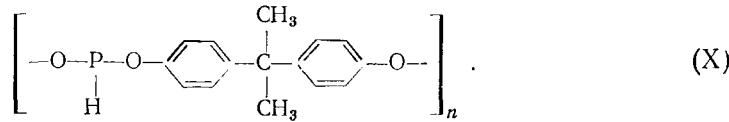
(перегруппировка Арбузова); образующийся при взаимодействии фосфита с HCl хлористый алкил может катализировать ее. В результате перегруппировки происходит замена лабильных атомов хлора, находящихся в α -положении к двойной связи, на группы, болееочно связанные с полимером⁶⁹⁻⁷³. Следует отметить, что эффективность стабилизации возрастает с увеличением длины цепи R .

Еще более эффективными ингибирующими свойствами обладают полимерные фосфиты⁷⁴⁻⁷⁸. Полифосфиты формулы:



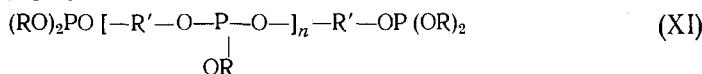
хорошо совмещаются со многими полимерами (полиолефинами, полиэтилентерефталатом, каучуками) и устойчиво сохраняются в них⁷⁹. Это придает полифосфитам ценные свойства, которыми не обладают обычные антиоксиданты — арилалкиловые эфиры фосфористой кислоты. Полифосфиты получали переэтерификацией алкилариловых эфиров фосфористой кислоты диоксисоединениями^{76, 79}. Однако синтезированные этим методом полифосфиты гидролизуются на воздухе, что затрудняет их практическое использование. Лишены этого недостатка полифосфиты, полученные переэтерификацией полных и смешанных эфиров фосфористой кислоты алкилированными диоксидифенилсульфидами. Ингибирующее действие серусодержащих полифосфитов оценивали по изменению значения константы скорости химической релаксации напряжения, которая однозначно характеризует устойчивость резин на основе бутадиенстирольного каучука к термоокислительной деструкции. Особенно эффективным оказался полифосфит, полученный переэтерификацией трифенилфосфита 4,4'-диокси-2,2'-диметил-5,5'-ди-*трет.*-бутилдифенилсульфидом. Связи $\text{O}-\text{P}$ в этом полифосфите экранированы *трет.*-бутильными группами и устойчивы к гидролизу⁸⁰.

Для стабилизации полиэтилентерефталата наряду с полными полифосфитами были предложены средние структуры, например,

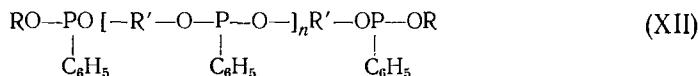


Введение его (1 вес. %) снижает термоокислительную деструкцию полимера \sim при 260° в 4 раза. Эффективность стабилизатора, по-видимому, объясняется наличием в нем легко окисляемых $\text{P}-\text{H}$ -связей⁸¹.

Цвет растворов сополимера винилхлорида с акрилонитрилом сохраняется в присутствии смесей окисей алкиленов с полимерными органофосфитами общей формулы



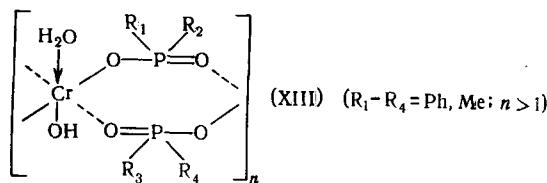
или с полиорганиофосфонитами типа



где R = алкил (C_1-C_{10}) или фенил; R' = остаток насыщенного алифатического диола; $n=1-8$.

Использование низших алкиленоксидов в комбинации с полимерными органофосфитами и -фосфонитами повышает стабильность растворов смол ^{82, 83}.

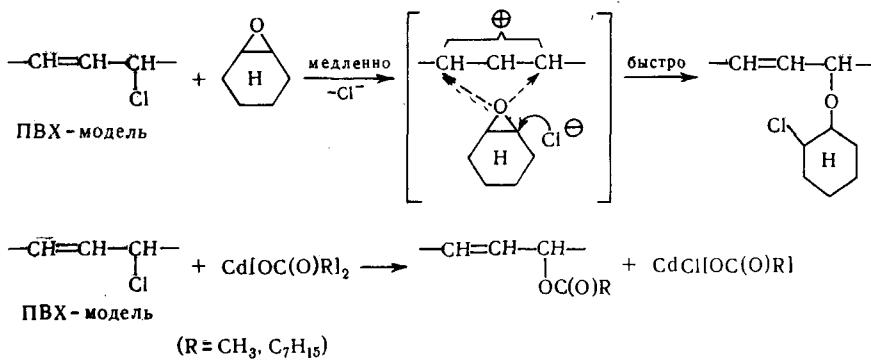
Галогенсодержащие смолы стабилизировали солями (Cd, Ba, Pb, Ca, Mg, Zn, Al, Sn...) органической или неорганической полифосфорной кислоты ⁸⁴. Неорганический полимерный фосфинат хрома хорошо защищает винилхлоридные полимеры от действия УФ-лучей ⁸⁵.



5. Полимеры и олигомеры, содержащие эпоксигруппы

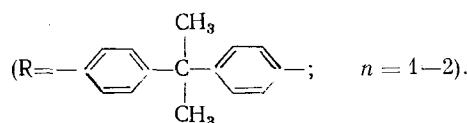
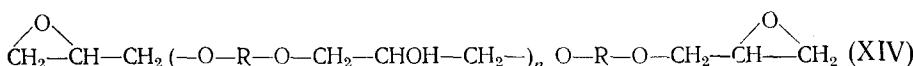
Основными типами эпоксистабилизаторов являются глицидиловые эфиры — продукты конденсации эпихлоргидрина с фенолами и алифатическими спиртами и эпоксидированные эфиры высших жирных кислот.

Стабилизирующий эффект эпоксисоединений, а также их смесей с солями жирных кислот элементов II группы, изучен на модельных соединениях, имитирующих звено деструктированного ПВХ, — смеси 4-хлоргексена-2 и 2-хлоргексена-3 ⁸⁶. При 150° модельные соединения распадались с выделением HCl ; введение стабилизирующих добавок (окиси циклогексена с карбоксилатами Cd—Ba или Ca—Zn) резко затормаживало процессы деструкции. При этом отщепление лабильного атома Cl , находящегося в аллильном положении, происходило без образования новой двойной связи и, следовательно, не приводило к развитию автокаталитических реакций распада.



Кроме того, по-видимому, эпоксисоединения тормозят цепные реакции окисления, ингибируя распад гидроперекисей, являющихся промежуточными продуктами в этих реакциях. Причем, как было показано на модельной реакции гидроперекиси трет.-бутила с каприлатом кобальта, смесь эпоксидной смолы и кадмивого мыла ингибирует процесс разложения гидроперекиси более эффективно, чем составляющие ее компоненты. По эффективности действия эта смесь близка к дилаурату дибутилолова^{87, 88}.

Недостатками низкомолекулярных глицидиловых эфиров являются их летучесть и способность вызывать дерматиты, поэтому для стабилизации полимеров предпочтение отдается нелетучим и менее токсичным эпоксидным смолам. Для стабилизации винилгалоидных полимеров предложен глицидиловый полиэфир⁸⁹, полученный конденсацией *bis*-фенола с эпихлоргидрином, формулы:



Стабилизирующим действием обладают также полиалкиленгликолевые эфиры⁹⁰ $\text{RO}(-\text{AO}-)_n\text{R}$, где R — глицидиловый радикал, A — алкилен (C_6), $n=2-4$. Эпоксисукцинаты диалкилолова ($n=1-20$) хорошо совместимы с винилгалоидными полимерами, не разлагаются с выделением токсичных продуктов при их переработке, обеспечивают длительную термостабильность и хорошую светостойкость композиции⁹¹.

Продукты взаимодействия эпихлоргидрина с сульфонами формулы $\text{HO}-\text{R}-\text{SO}_2-\text{R}_1-\text{OH}$ (R и R_1 = фенил или бензил) рекомендованы для стабилизации виниловых полимеров^{92, 93}. Эпоксидированные сложные эфиры высших жирных кислот в композициях на основе ПВХ наряду со стабилизирующим действием оказывают и пластифицирующее действие⁹⁴⁻⁹⁸. Обычно их употребляют в качестве вторичного стабилизатора со стеаратами Mg , Ca , Zn , оловоорганическими стабилизаторами и фосфитами⁹⁹⁻¹¹¹. Весьма устойчивые композиции были получены при введении в полиолефины продуктов взаимодействия полимеров, содержащих эпоксидные группы с различными органическими окси- и тиокислотами и гидроксилсодержащими соединениями¹¹²⁻¹¹⁸.

Каучуки модифицированные фурановыми смолами, обладают повышенной термической и химической стойкостью¹¹⁹.

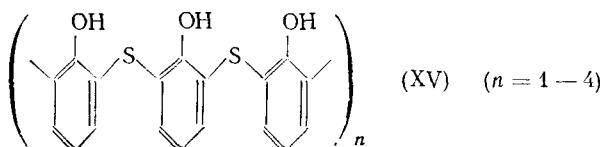
6. Высокомолекулярные и олигомерные серусодержащие соединения

Соединения, содержащие серу, эффективно ингибируют процессы термоокислительного распада многих полимеров.

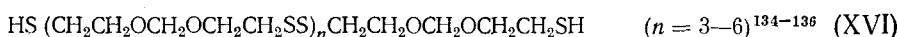
Для стабилизации изотактического полипропилена (ИПП) применяли продукты взаимодействия атактического полипропилена (АПП) с серой¹²⁰⁻¹²². Сульфидированный АПП хорошо совмещался с ИПП, длительно сохранялся в нем и не вымывался из него водой. Продукты взаимодействия АПП с дibenзотиазилдисульфидом (альтаксом) превосходят по

стабилизирующему действию сульфидированный АПП¹²³. Ингибирующая активность продуктов реакции АПП с серой или с альтаксом зависит от времени контакта между ними. Начальные продукты реакции содержат, в основном, меркапто- и полисульфидные группировки, которые затем, в процессе реакции, превращаются в моносульфидные и тиокетонные группировки¹²⁴⁻¹²⁶. Наибольшей стабилизирующей активностью обладают начальные продукты, не уступающие некоторым промышленным антиоксидантам, например изоборнилметилфенолу. Высокая активность небольших концентраций начальных продуктов обусловлена быстрым превращением полисульфидов в сульфоксиды и участием меркаптогруппы в реакциях обрыва цепей. Однако известно, что тиильные радикалы обладают высокой активностью и могут инициировать реакции окисления; поэтому ингибирующая активность начальных продуктов уменьшается при увеличении их концентрации¹²⁷. Ионол, введенный дополнительно, стабилизирует тиильные радикалы, вследствие чего вторичное инициирование отсутствует и эффективность возрастает¹²¹. В конечных продуктах взаимодействия АПП с серой преобладают моносульфидные и тиокетонные группировки, которые окисляются в сульфоксиды с большим трудом, чем и объясняется их незначительная стабилизирующая активность¹²⁸. Продукт взаимодействия полистирола с серой во много раз превосходит по ингибирующей способности сульфидированный АПП. Добавка этого продукта защищает полипропилен при 200° в течение 110—150 мин., в то время как АПП с серой обеспечивает защиту лишь в течение 7—12 мин.¹²⁹.

Для стабилизации полиолефинов предложены также полидисульфид на основе 1,10-декаметилендитиола в комбинации с сажей¹³⁰; олигоме-



ры, полученные взаимодействием фенолов с сульфомонохлоридом или сульфодихлоридом¹³¹; полиэфиры на основе алифатических тиодикарбоновых кислот в смеси с антиоксидантами фенольного типа^{132, 133}. Серу-содержащие стабилизаторы для поливинилхлоридных смол употребляют обычно в смеси со стабилизаторами-акцепторами HCl. Например, применяли смесь органического производного олова или цинка с жидким поли-тиополимеркараном.



Термоокислительную деструкцию поливинилхлоридных смол предотвращают полиэфиры — продукты конденсации меркаптоспиртов и дикарбоновых кислот, в смеси с силикатом свинца¹³⁷⁻¹³⁹.

III. ПОЛИМЕРЫ С СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕННЫХ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ

В качестве стабилизаторов высокомолекулярных соединений недавно предложены полимеры с системами сопряженных двойных связей (ПСС). Эти полимеры способны образовывать малоактивные бирадикалы при возбуждении в триплетное состояние и тем самым препятствовать развитию цепных процессов распада в деструктирующемся полимере. Энер-

гия активации присоединения радикалов к ПСС тем ниже, чем меньше энергия возбуждения последних в триплетное состояние.

ПСС представляют собой набор полимергомологов, различающихся между собой величинами энергий сопряжения в переходном состоянии, активации и возбуждения. Поэтому применение ПСС в качестве стабилизаторов высокомолекулярных соединений делает принципиально возможным ингибирование цепных процессов распада в широком интервале температур или энергий облучения. В связи с этим использование ПСС особенно перспективно для повышения температурного предела эксплуатации известных органических и элементоорганических полимеров.

Изучено стабилизирующее действие полимеров с ациклической цепью сопряжения — полифенилацетиlena (ПФА), сополимера эквимолекулярных количеств фенилацетиленена и *p*-диэтинилбензола и дегидрохлорированного ПВХ. Эти полимерные продукты являются ингибиторами дегидрохлорирования ПВХ при 175—180° и тормозят распад его при действии УФ-света. Их можно применять как самостоятельно, так и в смеси с другими стабилизаторами. При индивидуальном применении ПФА (1 вес. %) скорость выделения HCl из ПВХ при 175° снижается в 3 раза; гораздо эффективнее действие ПФА в смеси с силикатом свинца^{140—142}.

В качестве стабилизаторов ПВХ исследованы также полимеры с ароматическими ядрами в цепи сопряжения — полифенилен, полиазофенилен, полифениленаминохинон. По характеру стабилизирующего действия эти полимеры отличаются от полимеров с ациклической цепью сопряжения. Установлено, что эффективность действия ароматических ПСС с повышением температуры увеличивается, а ациклических ПСС — понижается. Такое отличие объясняется тем, что энергия возбуждения в триплетное состояние для полифениленов больше, чем для поливиниленов; ингибиторющее действие первых проявляется поэтому при более высоких температурах. Эффективность стабилизирующего действия ПСС сильно зависит от условий проведения термодеструкции ПВХ. Сопоставление скоростей дегидрохлорирования ПВХ в среде азота и в присутствии кислорода показывает, что ароматические ПСС подавляют только термоокислительную деструкцию ПВХ. Это объясняется большей активностью бирадикалов ПСС в реакциях с О-радикалами, чем в реакциях с атомарным хлором и С-радикалами^{143, 144}.

С помощью ПСС — полифенилена, полиазофенилена, полифенилацетиленена, полигололана удалось решить проблему термостабилизации полимеров трехмерной структуры на основе полиэфиракрилатов. Введение добавок ПСС (5 вес. %) практически полностью подавляет термоокислительную деструкцию при 200° отверженных полиэфиракрилатов; при этом их физико-механические свойства не ухудшаются. В отсутствие стабилизаторов в тех же условиях деструктирует 30—35 % исходного полиэфиракрилата^{145—148}.

ПСС при высокой температуре тормозят окисление полиарилатов¹⁴⁹, фенольноформальдегидных смол¹⁵⁰ и поликарбонатов¹⁵¹.

При рассмотрении большого числа ингибиторов ряда ПСС обнаружено, что наиболее активные полимеры, содержащие в основной цепи сопряжения гетероатомы с неподеленной парой *p*-электронов, такие, как полихинондиоксины¹⁵² (табл. 1).

Полимеры лестничной структуры (ХХ—ХХIII, ХХV, ХХVI), а также полимер (ХIX) обладают свойствами, характерными для сопряженных систем, т. е. в них осуществляется сопряжение *p*-электронов гетероатомов с π -электронами хинонных и ароматических циклов. В полимерах (ХVII, ХVIII и ХХIV) сопряжение проявляется слабо. Меньше всего сопряжение проявляется в ХVII, для которого невозможен таутомерный переход.

ТАБЛИЦА 1

Полихиноны, исследованные в качестве стабилизаторов поликарбонатов¹⁵²

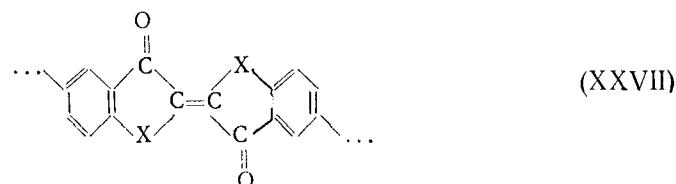
Полимер	Формула звена полимера	Примечание
(XVII)		$M=1600$; концевые группы Br; разветвления; очень слабый сигнал ЭПР
(XVIII)		$M=1300$; концевые группы NH2; слабый сигнал ЭПР
(XIX)		$M=1400-1700$; концевые группы H и Cl; дает сигнал ЭПР
(XX)		$M=2200-2500$; концевые группы OH и Cl; дает сигнал ЭПР
(XXI)		$M=1800$; концевые группы Br; разветвления; дает сигнал ЭПР
(XXII)		$M=1600-1700$; дает сигнал ЭПР
(XXIII)		$M=1600-1900$; концевые группы H и Cl; дает сигнал ЭПР

ТАБЛИЦА 1 (Окончание)

Полимер	Формула звена полимера	Примечание
(XXIV)		$M=1500-1800$; концевые группы H NH_2 ; дает слабый сигнал ЭПР
(XXV)		$M=2000-2300$; дает сигнал ЭПР
(XXVI)		$M=2000-2200$; дает сигнал ЭПР

Термоокислительная деструкция поликарбонатов была проведена при 300° и давлении O_2 500 м.р. ст. Эффективность стабилизаторов при деструкции поликарбоната (ПК) определяли по кинетике поглощения кислорода и по результатам визкозиметрических измерений в метиленхлориде. Промышленный ПК может содержать примесь NaCl , которая значительно ускоряет деструкцию полимера при высокой температуре (при взаимодействии NaCl с концевыми фенольными OH -группами выделяется HCl , катализирующий гидролиз эфирных связей в ПК). Установлено, что полихиноны ингибируют процесс деструкции неочищенного ПК. Особенно эффективны полимеры лестничной структуры, содержащие 2 гетероатома на звено полимера; ингибирующая способность полимеров линейной структуры ниже (рис. 2). Увеличение добавки полимерных хинонов до 2 вес.% усиливает эффект стабилизации¹⁵³⁻¹⁵⁸.

Сообщается¹⁵⁹, что высоким стабилизирующим эффектом при термоокислительном распаде полiamидных волокон обладают полимерные красители типа полииндиго ($\text{X}=\text{NH}$) и политионидиго ($\text{X}=\text{S}$):



При обработке волокна полимерными красителями или их низкомолекулярными аналогами (НМА) прочность волокна в процессе термоокислительной деструкции в ряде случаев не только не снижается, но даже возрастает. Наиболее ярко эффект стабилизации выражен у капронового волокна. При этом эффективность действия снижается в ряду: полимерные красители > НМА > индантреновые красители. По мнению авторов, это явление связано с совершенствованием надмолекулярной структуры волокон под действием полярных соединений, нанесенных на их поверхность. Кроме того, полимерный краситель, содержащий системы сопряженных связей, играет роль ингибитора целевой реакции окисления¹⁵⁹.

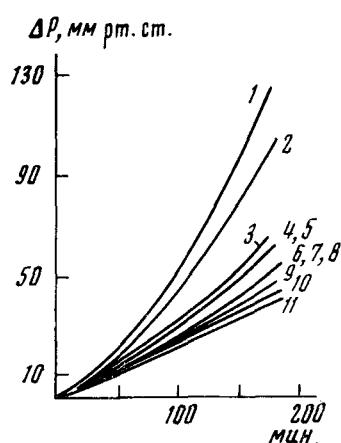


Рис. 2. Скорость падения давления при термоокислительной деструкции неочищенного поликарбоната в присутствии полимерных стабилизаторов (1 вес. %)¹⁵²: 1 — без добавки, 2 — XIX, 3 — XXI, 4 — XXIII, 5 — XVIII, 6 — XVII, 7 — XX, 8 — XXIV, 9 — XXV, 10 — XXII, 11 — XXVI

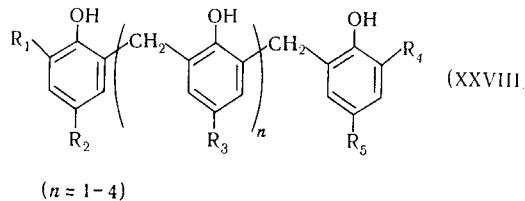
Берлин считает, что активирующая роль в процессах термоокислительного ингибирования полимеров принадлежит парамагнитным центрам (эффект локальной активации) полисопряженных систем. При повышенной температуре протекают процессы окислительной дегидрополиконденсации диамагнитных молекул ПСС, приводящие к увеличению в них степени сопряжения и образованию более плотной упаковки молекул в ассоциатах. Это благоприятствует возбуждению диамагнитных молекул в бирадикальное состояние под влиянием парамагнитных центров ПСС и последующему образованию комплексов с переносом заряда (КПЗ) с перекисными радикалами. Дальнейшие превращения комплексов ведут к появлению неактивных продуктов^{160—166}.

IV. ВЫСКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ И ОЛИГОМЕРНЫЕ АНАЛОГИ ПРОСТРАНСТВЕННО ЗАТРУДНЕННЫХ ФЕНОЛОВ

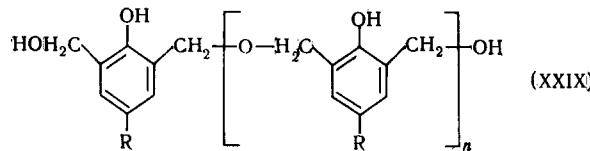
Антиоксиданты фенольного типа нашли широкое применение в промышленности благодаря своей высокой эффективности и отсутствию токсичности¹⁶⁷. К их преимуществам можно отнести то, что они не окрашивают стабилизируемый полимер. Механизм действия антиоксидантов фенольного типа в настоящее время достаточно хорошо изучен. Синтезированы и исследованы различные пространственно затрудненные фенолы; показано, что эффективность их действия зависит от ряда факторов, включающих характер заместителей в ядре и их объем, легкость свободнорадикального отрыва водорода от фенольного гидроксила и стабильность образующегося при этом феноксильного радикала, и некоторых других причин. Достаточно подробно этот вопрос изложен в работах^{1, 168—170}. Следует отметить, что и продукты окисления фенольных антиоксидантов обладают ингибирующими свойствами, правда, менее выраженными, чем у исходных фенолов^{171, 172}.

Обладая всеми положительными качествами низкомолекулярных фенольных стабилизаторов, полимерные аналоги пространственно затрудненных фенолов имеют значительно меньшую летучесть и растворимость.

Были синтезированы полифенолы формулы:



R_1-R_5 — алкилы, $n=1-4$), оказавшиеся эффективными антиоксидантами для полиолефинов¹⁷³. Фенольный поликонденсат может состоять из различных ароматических звеньев — *p,p'*-изопропилидендиленов, *p,p'*-*втор.-бут*илидендиленов, бисфенолсульфоновых, бисфенолсульфоксидных и т. д., связанных друг с другом посредством метиленовых, этиленовых, этиленовых, дизопропенилбензольных и других радикалов¹⁷⁴⁻¹⁸⁰. При использовании полифенолов в смеси с дилаурил- или дистеарилтиодипропионатом наблюдается синергический эффект¹⁸¹. Эффективными антиоксидантами являются также полифенилолалканы. Полипропилен стабилизировали смесью полифенилолалкана (2,2,5,5-тетракис-*p*-оксифенилгексана) и дистеарилтиодипропионата. Время выдержки при 140° до потемнения составляло 180 часов, в отсутствие стабилизатора — 24 часа¹⁸². Феноло-формальдегидные олигомеры были использованы для стабилизации полиэфируретанов¹⁸³ и ПВХ¹⁸⁴. Предложен способ свето- и термостабилизации ПВХ смесями полиоксибензилового эфира (ФФ) формулы:



где $n > 1$, $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{C}_6\text{H}_5$ и т. д., или полиоксибензилового спирта с акцептором HCl — стеаратом или силикатом свинца. Эти ингибиторы хорошо совмещаются с ПВХ. Добавка 1 вес. части ФФ повышает термостабильность ПВХ в 3 раза^{185, 186}.

V. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ И ОЛИГОМЕРНЫЕ АНАЛОГИ БЕНЗОФЕНОНА

Для светостабилизации полимеров широко применяют производные оксибензофенона. Определяющим процессом в механизме светостабилизации полимеров добавками производных бензофенона (БФ), помимо светофильтрующего действия, является индуктивно-резонансное диполь-дипольное взаимодействие, приводящее к безызлучательному переносу энергии электронного возбуждения с полимера на светостабилизатор¹⁸⁷⁻¹⁹⁰.

Для защиты полимеров от действия УФ-лучей были предложены полимерные и олигомерные аналоги БФ. Полиолефины и поливинилхлоридные смолы стабилизировали гомополимерами 2-окси-4-метакрилбензофенона и 2-окси-4-акрил(метакрил)ацетофенона. Поливинилхлоридная пленка желтела и растрескивалась после 200 часов УФ-облучения, а пленка, стабилизированная поли-(2-окси-4-акрилбензофеноном) выдерживала без изменений 600 часов. Светостойкость полибутилакрилата повышалась в присутствии поли-(2-окси-4-метакрил-5-*трет.-бутилбензофе-*

нона¹⁹¹. Полимеры 4-(3'-метакрил-2'-оксипропокси)-2-оксибензофенона (XXX), 4-(3'-акрил-2'-оксипропокси)-2,2'-диоксибензофенона и др.,¹⁹² а также сополимер (XXX) с фенил-2-окси-5-метакрилметоксибензоатом¹⁹³ рекомендованы для светостабилизации сополимера винилиденхлорида с этилакрилатом.

Гомополимеры акрильных и метакрильных производных 2-окси-4-алкоксибензофенонов были использованы для светостабилизации полисти-

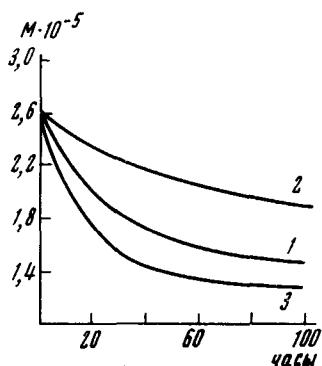


Рис. 3. Зависимость молекулярного веса полистирола от времени облучения в присутствии полимерных стабилизаторов¹⁹⁴. 1 — с добавкой полибензофеноонметакрилата; 2 — с добавкой полибензофеноонакрилата; 3 — контрольный образец

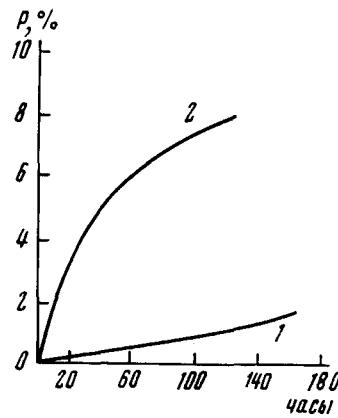
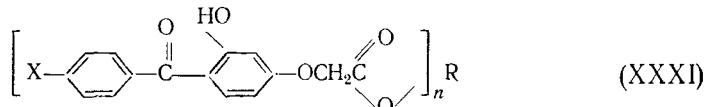


Рис. 4. Зависимость содержания гель-фракции от времени облучения ПВХ¹⁹⁴: 1 — с добавкой полибензофеноонметакрилата, 2 — без добавки

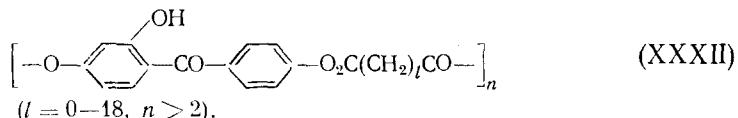
рола, поливинилхлорида, полиметилметакрилата и др. Из рис. 3 видно, что полибензофеноонакрилат (ПБФА) является более эффективным светостабилизатором для полистирола по сравнению с полибензофеноонметакрилатом (ПБФМА). Это объясняется лучшей совместимостью ПБФА с полимером. Следует отметить, что светостойкость сополимера стирола с бензофеноонметакрилатом и смеси полистирол — ПБФА примерно одинакова. ПБФА является эффективным светостабилизатором ПВХ (рис. 4).¹⁹⁴

Олигомерные гидроксилсодержащие полиэфиры



где $X = \text{H}$, аллоксигруппа (C_1-C_4), R — остаток алифатического (C_2-C_{10}) многоатомного спирта (2—6 OH-групп), $n \geq 2$ и должно быть равно числу OH-групп (2—6) в многоатомном спирте, рекомендованы как светозащитные добавки, хорошо сохраняющиеся в полимере. Получали их взаимодействием 2-окси-бензофеноон-4-оксиуксусной кислоты и многоатомного спирта (1,2-этандиола; 1,10-*n*-декандиола и др.). Испытания на воздухе в течение 10 недель показали, что полимерный стабилизатор полностью сохранялся в пленках, тогда как концентрация оксибензофеноонов значительно уменьшилась¹⁹⁵.

Предложены хорошо сохраняющиеся в полиолефинах светостабилизаторы — продукты конденсации 2,4,4'-триоксибензофенона с дикарбоновыми кислотами (янтарной, глутаровой, адипиновой) или с их галоидангидридами¹⁹⁶

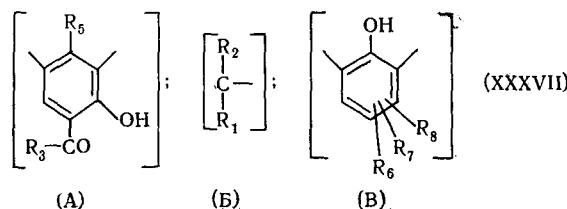


Полипропилен, стабилизированный (XXXII), подвергали фотодеструкции до и после экстракции хлорированными углеводородами¹⁹⁷. Исследованы поликонденсаты — 2-окси-4-4'-ди(β-оксиэтокси)бензофенона с β,β'-тиодипропионовой кислотой (XXXIII); 2,4,4'-триоксибензофенона со смесью β,β'-тиодипропионовой (0,7 моля) и изофтальевой (0,3 моля) кислот (XXXIV); 2,2'-окси-4,4'-ди(β-оксиэтокси)бензофенона с β,β'-тиодипропионовой кислотой (XXXV) и 2,2',4,4'-тетраоксибензофенона со смесью изофтальевой (0,7 моля) и адипиновой (0,3 моля) кислот (XXXVI).

Из рис. 5 видно, что экстракция заметно влияет на фотоокисление лишь в случае низкомолекулярного стабилизатора — 2-окси-4-октилобензофенона (кривые 2 и 3). Продукт поликонденсации (XXXIII) также частично экстрагируется из полипропилена (кривые 6, 7). На остальные стабилизаторы экстракция практически не влияет. Наиболее эффективны поликонденсаты, содержащие β,β'-тиодипропионовую кислоту [продукты (XXXIV), (XXXV)]. Это, вероятно, обусловлено участием серусодержащих групп в реакциях распада гидроперекисей¹⁹⁸, образующихся при облучении на воздухе.

Галоидсодержащие полиолефины стабилизировали введением олигомерного ($M=500$) продукта реакции формальдегида (или бензальдегида) с 2-оксибензофеноном (или ацетофеноном). Полученный стабилизатор характеризовался интенсивным поглощением в УФ-области (340 нм) и высокой стабилизирующей активностью^{199, 200}.

Поликонденсаты²⁰¹⁻²⁰³ с $M \geq 400$, состоящие из звеньев:



где R_1 и $\text{R}_2 = \text{H}$, алкил (C_1-C_6), хлоралкил, фурил, винил, пропенил,

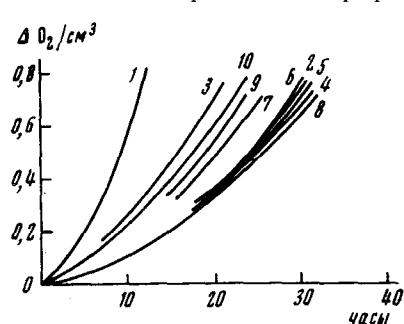


Рис. 5. Фотоокисление стабилизированных пленок полипропилена при 60°. Расстояние от лампы до пленки — 7 мм, фильтр из пирекса 2 мм, концентрация стабилизатора $1,84 \cdot 10^{-2}$ моль/кг¹⁹⁷. 1 — без добавки; 2 — с 2-окси-4-октилобензофеноном, 3 — то же после экстракции; 4 — с конденсатом (XXXIV); 5 — то же после экстракции; 6 — с конденсатом (XXXIII); 7 — то же после экстракции; 8 — с конденсатом (XXXV) до и после экстракции; 9 — с конденсатом (XXXVI); 10 — то же после экстракции

ТАБЛИЦА 2

Термо- и светоустойчивость виниловых полимеров с добавками поликонденсатов²⁰¹

Исходные компоненты полимерного стабилизатора			Полимер	Термостабильность ^a	УФ-стабильность ^b
I	II	III			
2-Оксиацетофе- нон	Формальдегид	Додецилфенол	Полипропилен	Не окрашивается	5
2-Окси-4, 6-ди- метилбензофе- нон	Ацетон	<i>m</i> -Бутилфенол	Полиэтилен	То же	3
2, 4-Диоксибен- зофенон	Фурфураль	Октацилфе- нол	То же	»	4
2-Окси-4-хлор- бензофенон	Масляный аль- дегид	3, 5-Дихлор-4- метилфенол	Поливинилхло- рид	Окрашивается	3
2-Окси-4-мето- ксибензофенон	Бензальдегид	Октилфенол	Сополимер эти- лена и этил- акрилата	Не окрашивается	3
2-Оксибензофе- нон	Формальдегид	Фенол	Поливинилфто- рид	То же	4

^a В условиях испытания (210°/30 мин.) контрольный образец — полимер без стабилизатора — окрашивается.

^b Отношение времени, в течение которого разрушается стабилизированная пленка, ко времени распада контрольной пленки.

фенил; R₃-алкил (C₁—C₆), арил; R₄ и R₅=H, OH, галоген, алcoxигруппа, алкил; R₆, R₇ и R₈=H, OH, галоген, арил, арилоксигруппа, циклоалкил, являются термо- и светостабилизаторами виниловых полимеров. Молярное соотношение составляющих соответственно 1:2:1. Результаты испытаний приведены в табл. 2.

Для светостабилизации разнообразных виниловых полимеров предложены высокомолекулярные аналоги 2-оксибензофенона, полученные перегруппировкой полиарилатов по Фрису²⁰⁴. Полимерные стабилизаторы обладают низкой летучестью, хорошо совмещаются со многими полимерами и по эффективности действия не уступают 2-оксибензофенону. Поливинилфторидную пленку с 1—2 вес. % такого поликетона нагревали в течение 3 часов при 100° в вакууме (0,1 мм рт. ст.). Сравнение ИК-спектров образцов до и после нагрева показало, что содержание полимерных стабилизаторов в пленке практически не изменилось, тогда как в контрольном образце содержание 2-оксибензофенона существенно уменьшилось. Эффективность действия полимерных стабилизаторов сохранилась и после двухмесячного УФ-облучения образцов пленки при 60°.

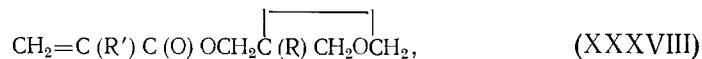
VI. ДРУГИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ И ОЛИГОМЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Для стабилизации полимеров предложены различные высокомолекулярные соединения с открытой цепью углеродных атомов. Нашли применение высокомолекулярные углеводороды, спирты, кислоты и их соли, эфиры и т. д.

Термостабилизацию поливинилгалоидных смол проводили добавками полиэтилена (0,5—2,0 вес. %) ^{205, 206}. При этом исключалось обугливание или какое-либо разложение композиции при переработке. Стабилизирующее действие полиэтилена объясняется, по нашему мнению, двумя факторами. Полиэтилен может связывать образующийся при термической деструкции ПВХ атомарный хлор, предотвращая этим развитие свободнорадикальных реакций деструкции ПВХ и соответствующих звеньев в сополимерах винилхлорида¹. Такое объяснение кажется вероятным, так как известно, что полиолефины легко хлорируются при температуре $\sim 150^\circ$ даже в темноте²⁰⁷. С другой стороны, известно катализитическое влияние HCl на термический распад ПВХ^{208—211}. Недавно показано, что большое влияние на скорость распада ПВХ оказывает толщина образца полимера. Установлено существование критического размера образца полимера, с превышением которого реакция отщепления HCl становится автокатализической²¹². Это позволяет считать, что роль полиэтилена как стабилизатора состоит и в уменьшении контакта между HCl и макромолекулами ПВХ, снижении доли автокатализических процессов в деструкции полимера и, следовательно, общей скорости его распада. Полиолефинами стабилизировали также полиоксиметилен (ПОМ). Полибутилен и сополимер этилена с винилацетатом повышают его теплостойкость^{213, 214}; полиэтилен и полипропилен стабилизируют ПОМ менее эффективно. Перспективными термостабилизаторами изотактического полипропилена являются олигомерные полифенилены— производные толуола, *o*-, *m*- и *p*-ксилола и т. д. Введение дилаурилтиодипропионата сильно увеличивает эффективность этих стабилизаторов²¹⁵.

С целью улучшения термостойкости и прозрачности ПВХ использовали полиол (полиэтиленгликоль)²¹⁶ в комбинации с теллуритом или селенитом натрия; полимеры, содержащие нитрильные группы, стабилизировали добавлением многоатомного спирта на основе полиоксипропилен, имеющего OH-число 60—700 и $M=400—3000$ ²¹⁷.

Линейным акриловым терполимером ($M=150\,000—2\,000\,000$), состоящим из звеньев метилметакрилата, этилакрилата и эфира аллоксикислоты формулы



где R=алкил ($\text{C}_1—\text{C}_4$), R'=H, метил, стабилизировали ПВХ среднего или высокого молекулярного веса²¹⁸. Следует отметить, что чистый полиметилметакрилат не оказывает влияния на скорость распада ПВХ²¹⁹.

Введение звеньев олигоэфиракрилатов в цепь полиметилметакрилата улучшает его физико-механические свойства и повышает термостабильность²²⁰.

Полимерная соль, полученная реакцией сополимера стирола и малеинового ангидрида с гидроокисью аммония, защищает поливинилиденхлорид от действия УФ-лучей²²¹.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сб. Старение и стабилизация полимеров, ред. М. Б. Нейман, «Наука», М., 1964.
2. В. В. Коршак, Сб. Успехи в области синтеза элементоорганических соединений, «Наука», М., 1966.
3. Стоун, Грэхем, Неорганические полимеры, «Мир», М., 1965.

4. В. В. Коршак, Прогресс полимерной химии, «Наука», М., 1965.
5. К. А. Андрианов. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд. АН СССР, М., 1962.
6. К. А. Андрианов, Методы элементоорганической химии (Si), «Наука», М., 1968.
7. К. А. Андрианов, В. Я. Булгаков, Л. М. Хананашвили, Пласт. массы, 1968, № 7, 12.
8. Авт. свид. СССР 161907 (1964); РЖХим., 1965, 4C315; Бюлл. изобр., 1964, № 8, 57.
9. Авт. свид. СССР 246827 (1969); Бюлл. изобр., 1969, № 21, 91.
10. Франц. пат. 1461835 (1966); С. А., 67, 22491 (1967).
11. Японск. пат. 19184 (1967); РЖХим., 1968, 23C545П.
12. Авт. свид. СССР 186127 (1966); РЖХим., 1967, 20C415П; Бюлл. изобр., 1966, № 18, 103.
13. Пат. ФРГ 883647 (1953); РЖХим., 1956, № 3, 8187.
14. Авт. свид. СССР 165897 (1964); С. А., 62, 6637 (1965); Бюлл. изобр., 1964, № 20, 60.
15. К. А. Кочешков, А. Н. Несмеянов, Методы элементоорганической химии (Ge, Sn, Pb) «Наука», М., 1968, стр. 519.
16. Э. О. Крац, Т. Б. Заварова, Г. Т. Федосеева, К. С. Минскер, Высокомол. соед., 13А, 899 (1971).
17. Д. А. Кошкин, И. Н. Азарбаев, Олово- и свинецорганические мономеры и полимеры, «Наука», КазССР, Алма-Ата, 1968.
18. Г. Заварова, Кандид. диссерт., Башкирский Госуниверситет, Уфа, 1970.
19. Австр. пат. 212023 (1960); Farbwurke Hoechst Aktiengesellschaft BRD.
20. Англ. пат. 892146 (1962); С., 1963, 9140.
21. Ам. пат. 3021302 (1962); С., 1963, 9140.
22. Франц. пат. 1224906 (1960); С., 1962, 3277.
23. Ам. пат. 3396185 (1968); РЖХим., 1969, 20C250П.
24. Ам. пат. 3208969 (1965); РЖХим., 1967, 1C393П.
25. Англ. пат. 980120 (1965); С., 1967, 14—3096.
26. Ам. пат. 3518223 (1970); РЖХим., 1971, 8C515П.
27. Англ. пат. 1047949 (1966); РЖХим., 1967, 17C302П.
28. Франц. пат. 1425963 (1965); РЖХим., 1967, 9C360П.
29. Ам. пат. 3398114 (1968); РЖХим., 1969, 24C562П.
30. Ам. пат. 3306920 (1967); РЖХим., 1968, 13C357П.
31. Ам. пат. 3356643 (1967); РЖХим., 1969, 8C530П.
32. Ам. пат. 2936299 (1960); РЖХим., 1962, 1П150.
33. Ам. пат. 2628211 (1953); С. А., 47, 5165 (1953).
34. Швейц. пат. 373897 (1964); С., 1964, 50—2410.
35. Ам. пат. 2631990 (1950); РЖХим., 1954, 20921.
36. Японск. пат. 14488 (1961); С., 1964, 52—2611.
37. Ам. пат. 2820778 (1958); С., 1959, 6310.
38. Франц. пат. 1374539 (1964); С. А., 62, 6637 (1965).
39. Японск. пат. 18387 (1960); РЖХим., 1962, 24П435.
40. Сб. Синтез и исследование эффективности химикатов для полимерных материалов, «Тамбовская правда», Тамбов, 1969.
41. Сб. Старение и стабилизация полимеров, ред. А. С. Кузьминский, «Химия», М., 1966, стр. 27.
42. В. П. Кирличев, К. Б. Пиотровский, М. П. Ронина, Тезисы докладов на Конф. молодых ученых-химиков, посвященная 50-летию Советской власти, Ленинград, 1967, стр. 66.
43. Авт. свид. СССР 228265 (1968); С. А., 70, 48444 (1969); Бюлл. изобр., 1968, № 31, 77.
44. Авт. свид. СССР 231790 (1968); С. А., 70, 69176 (1969); Бюлл. изобр., 1968, № 36, 85.
45. Ам. пат. 3297795 (1967); С. А., 66, 55980 (1967).
46. Австр. пат. 231723 (1964); Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen, BRD.
47. Пат. ГДР 45839 (1966); С. А., 65, 7389 (1966).
48. Авт. свид. СССР 205282 (1967); РЖХим., 1968, 24C586; Бюлл. изобр., 1967, № 23, 97.
49. Авт. свид. СССР 205286 (1967); РЖХим., 1968, 24C587; Бюлл. изобр., 1967, № 23, 98.
50. Ам. пат. 2581908 (1952); С., 1954, 6353.
51. Ам. пат. 3318970 (1967); РЖХим., 1969, 16C231П.
52. Японск. пат. 17107 (1967); РЖХим., 1969, 8C563П.
53. Японск. пат. 14329 (1968); РЖХим., 1969, 19C514П.
54. Г. В. Троиц, А. А. Монсеев, А. А. Залкин, Ю. А. Стрепихеев, Пласт. массы, 1966, № 7, 18.

55. В. К. Беляков, А. А. Берлин, В. П. Дубяга, Л. В. Невский, О. Г. Тараканов, Там же, 1968, № 8, 35.
56. Авт. свид. СССР 212518 (1968); РЖХим., 1969, 6C513; Бюлл. изобр., 1968, № 9, 77.
57. В. А. Сидоров, Г. М. Тросман, В. М. Рогов, В. Н. Александров, Пласт. массы, 1965, № 6, 65.
58. Авт. свид. СССР 162657 (1964); РЖХим., 1965, 15C281; Бюлл. изобр., 1964, № 10, 58.
59. Г. М. Тросман, В. А. Сидоров, В. М. Рогов, К. Н. Александров, Труды ВНИИПиК, 1964, вып. 5.
60. Д. Флойд, Полиамиды, Госхимиздат, 1960.
61. Н. Агимото, Chem. High Polymers, Japan, 19, 101 (1962).
62. Ам. пат. 3345433 (1967); РЖХим., 1969, 4C484П.
63. Ам. пат. 3325446 (1967); С. А., 67, 54807 (1967).
64. Ам. пат. 3268545 (1966); РЖХим., 1968, 1C262П.
65. П. И. Левин, П. А. Кирпичников, А. Ф. Луковников, М. С. Хлоплянкина, Высокомол. соед., 5, 1152 (1963).
66. С. Wolling, Rabinowitz, J. Am. Chem. Soc., 81, 1243 (1959).
67. D. B. Depuey, W. F. Goodyear, B. Goldstein, Там же, 82, 1393 (1960).
68. П. А. Кирпичников, В. Х. Кадырова, И. И. Левантовская, Н. А. Мукмениева, Н. С. Колюбакина, Б. М. Коварская, В. М. Жаркова, Г. В. Дралюк, Пласт. массы, 1971, № 1, 44.
69. Е. Н. Зильберман, С. Б. Мейман, А. Е. Куликова, Высокомол. соед., 9А, 1554 (1967).
70. К. С. Минскер, П. А. Кирпичников, Н. С. Колюбакина, И. Л. Бендерский, Г. Т. Федосеева, Н. А. Мукмениева, Л. В. Верижников, Там же, 10А, 2500 (1968).
71. К. С. Минскер, П. А. Кирпичников, Г. Т. Федосеева, Н. С. Колюбакина, И. А. Бендерский, Л. В. Верижников, Пласт. массы, 1968, № 4, 14.
72. Л. С. Троицкая, Б. Б. Троицкий, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2141.
73. Л. В. Верижников, П. А. Кирпичников, Н. С. Колюбакина, Н. А. Мукмениева, С. И. Карпов, Высокомол. соед., 13А, 714 (1971).
74. В. Х. Кадырова, П. А. Кирпичников, Л. Н. Токарева, Труды Каз. хим. техн. ин-та, 30, 58, 1962.
75. Е. В. Кузнецов, И. М. Шермергорн, В. А. Беляева, Там же, 30, 70 (1962).
76. П. А. Кирпичников, В. Х. Кадырова, Там же, 33, 193 (1964).
77. Ам. пат. 3509241 (1970); РЖХим., 1971, 5C496П.
78. Ам. пат. 3375304 (1968); РЖХим., 1969, 11C370П.
79. П. А. Кирпичников, Тезисы совещ. по старению и стабилизации полимеров, М., Изд. АН СССР, 1961.
80. П. А. Кирпичников, З. Н. Тарасова, Н. А. Баева, Т. В. Федорова, Высокомол. соед., 7, 1368, 1965.
81. Авт. свид. СССР 178103 (1966); С. А., 64, 19910 (1966); Бюлл. изобр., 1966, № 2, 94.
82. Ам. пат. 3210319 (1965); С. А., 64, 878 (1966).
83. Ам. пат. 3236803 (1966); РЖХим., 1967, 9C409П.
84. Японск. пат. 11492 (1967); С. А., 67, 109330 (1967).
85. Ам. пат. 3344207 (1967); С. А., 67, 109332 (1967).
86. D. F. Anderson, D. A. McKenzie, J. Polymer Sci., A1, 8, 2505 (1970).
87. D. E. Winkler, Там же, 35, 3 (1959).
88. D. E. Winkler, Ind. Eng. Chem., 1958, 863.
89. Ам. пат. 2564194 (1951); С., 1952, 5992.
90. Ам. пат. 2555169 (1951); С., 1952, 3577.
91. Ам. пат. 3095427 (1963); С., 1965, 45—2863.
92. Пат. ФРГ 1170635 (1964); С., 1965, 37—2954.
93. Ам. пат. 3071560 (1963); С., 1964, 35—2428.
94. E. W. Lines, Plast. Techn., 7, 51 (1961).
95. Ам. пат. 3051672 (1962); С., 1964, 52—2615.
96. Ам. пат. 3207743 (1965); РЖХим., 1966, 23Р388.
97. J. B. Lewis, F. C. Magne, G. W. Hedrick, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. and Developm., 4, 231 (1965).
98. Polimery, 7, 245 (1962).
99. Franzen Volker, Kunststoffe, 55, 326 (1965).
100. N. Reggy, Ind. Eng. Chem., 1958, 862.
101. А. А. Берлин, Е. Н. Зильберман, Н. А. Рыбакова, А. М. Мерсекий, Д. М. Яновский, ЖПХ, 32, 863 (1959).
102. Н. А. Рыбакова, Е. Н. Зильберман, А. А. Берлин, Труды по химии и хим. технологии, Горький, 1958, 1 вып., 679.

103. Англ. пат. 1045246 (1966); РЖХим., 1967, 17C348.
104. Англ. пат. 977089 (1964); С., 1967, 11—3132.
105. Японск. пат. 18751 (1964); С., 1967, 15—3063.
106. Бельг. пат. 659460 (1965); С. А., 63, 18380 (1965).
107. Ам. пат. 3245926 (1966); РЖХим., 1967, 13C418.
108. Франц. пат. 1362387 (1964); С. А., 62, 4170 (1965).
109. Англ. пат. 1043257 (1966); РЖХим., 1967, 15C387.
110. G. H. Taft, Mod. Plast., 34, 170 (1957).
111. Ам. пат. 3316192 (1967); РЖХим., 1969, 9C537П.
112. Японск. пат. 21967 (1968); РЖХим., 1969, 19C476П.
113. Японск. пат. 21964 (1968); РЖХим., 1969, 22C427П.
114. Японск. пат. 21966 (1968); РЖХим., 1969, 19C477П.
115. Японск. пат. 22655 (1968); РЖХим., 1969, 22C430П.
116. Японск. пат. 22654 (1968); РЖХим., 1969, 22C429П.
117. Японск. пат. 21965 (1968); РЖХим., 1969, 19C479П.
118. Японск. пат. 21968 (1969); РЖХим., 1969, 22C325П.
119. Авт. свид. СССР 178093 (1966); РЖХим., 1967, 13C655; Бюлл. изобр., 1966, № 2, 93.
120. Авт. свид. СССР 172033 (1965); РЖХим., 1966, 8C387; Бюлл. изобр., 1965, № 12, 74.
121. А. А. Донцов, П. Фарка, Р. А. Логунова, Г. А. Ермилова, Б. А. Догадкин, Пласт. массы, 1967, № 1, 8.
122. Ам. пат. 3351678 (1967); РЖХим., 1969, 11C461П.
123. Авт. свид. СССР 172034 (1965); РЖХим., 1966, 22C403; Бюлл. изобр., 1965, № 12, 74.
124. Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, Высокомол. соед., 3, 1746 (1961).
125. А. А. Донцов, Е. А. Шевченко, С. П. Новицкая, Б. А. Догадкин, Там же, 6А, 1748 (1964).
126. D. A. Olsen, A. F. Osteraas, J. Polymer Sci., A1, 7, 1913, 1921 (1969).
127. W. L. Hawkins, H. Sautter, Там же, A1, 3499 (1963).
128. А. А. Донцов, П. Фарка, Г. А. Ермилова, Б. А. Догадкин, Пласт. массы, 1965, № 11, 28.
129. Авт. свид. СССР 184433 (1966); РЖХим., 1967, 18C850; Бюлл. изобр., 1966, № 15, 87.
130. Пат. ФРГ 1131008 (1962); С. А., 58, 4700 (1963).
131. Англ. пат. 946311 (1963); С., 1965, 52—3154.
132. Ам. пат. 3157517 (1964); РЖХим., 1966, 14P391.
133. Ам. пат. 3378516 (1968); РЖХим., 1969, 17C502.
134. Ам. пат. 3167527 (1965); РЖХим., 1966, 6C335.
135. Австрийск. пат. 242374 (1965); С., 1965, 1—2171.
136. Joshiro Nakamiga, Kunio Mogi, J. Polymer Sci., A1, 6, 3269 (1968).
137. Пат. ФРГ 960677 (1957); С., 1957, 14187.
138. Итал. пат. 506389 (1954); С., 1961, 679.
139. Амл. пат. 818738 (1959); С. А., 54, 8152 (1960).
140. Авт. свид. СССР 131085 (1960); РЖХим., 1962, 4П192; Бюлл. изобр., 1960, № 16, 43.
141. А. А. Berlin, S. V. Ророува, D. M. Japowsky, Poliplasti, 12, 34 (1964).
142. А. А. Берлин, З. В. Попова, Д. М. Яновский, ДАН, 131, 563 (1960).
143. А. А. Берлин, З. В. Попова, Д. М. Яновский, Высокомол. соед., 7, 569 (1965).
144. Авт. свид. СССР 168874 (1965); РЖХим., 1966, 10C415; Бюлл. изобр., 1965, № 5, 70.
145. А. А. Берлин, Г. В. Королев, Пласт. массы, 1965, № 12, 8.
146. Авт. свид. СССР 189570 (1966), С. А., 68, 50620 (1968); Бюлл. изобр., 1966, № 24, 69.
147. Г. В. Королев, Пласт. массы, 1963, № 3, 51.
148. Авт. свид. СССР 168428 (1965); РЖХим., 1966, 12C403; Бюлл. изобр., 1965, № 4, 59.
149. Авт. свид. СССР 226148 (1969); РЖХим., 1969, 24C588П; Бюлл. изобр., 1968, № 28, 76.
150. А. А. Berlin, K. Almanbetow, R. M. Assejewa. Plaste und Kautshuk, 1968, № 2, 91.
151. А. А. Берлин, И. И. Левантовская, Б. М. Коварская, Р. М. Асеева, Г. В. Дралюк, Л. М. Омельченко, О. В. Смирнова, Б. И. Лиогонький, Пласт. массы, 1967, № 4, 21.
152. Б. И. Лиогонький, Г. В. Дралюк, А. А. Гуров, И. И. Левантовская, Э. Абдула-Заде, Б. М. Коварская, А. А. Берлин, Высокомол. соед., 10А, 2488 (1968).
153. А. А. Берлин, И. И. Левантовская, Б. М. Коварская, Г. В. Дралюк, Л. М. Рагинская, Там же, 10А, 1103 (1968).

154. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, А. А. Гуров, Там же, **10А**, 1590 (1968).
155. Б. И. Лиогонький, А. А. Гуров, А. А. Берлин, Там же, **10А**, 1890 (1968).
156. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, А. А. Гуров, Е. Ф. Развадовский, Там же, **9А**, 532 (1967).
157. А. А. Гуров, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, Там же, **9А**, 2259 (1967).
158. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Э. Абдула-Заде, Там же, **9А**, 1725 (1967).
159. А. Н. Зеленецкий, Кандид. диссерт. Инст. хим. физ. АН СССР, М., 1970.
160. А. А. Берлин, С. И. Басс, Сб. Старение и стабилизация, «Химия», 1966, стр. 136.
161. А. А. Берлин, А. А. Иванов, Высокомол. соед., **12А**, 1860 (1970).
162. А. А. Берлин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 59.
163. А. А. Берлин, Междунар. симп. по макромолекулярной химии, Прага, 1965, стр. 281.
164. А. А. Berglin, *Macromolecular Chemistry*, 4, Butterworth Publ., London, 1969.
165. А. А. Берлин, Высокомол. соед., **13А**, 276 (1971).
166. А. А. Берлин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1971**, 1398.
167. Н. М. Эмануэль, Ю. Н. Лясковская, Торможение процессов окисления жиров, Пищепромиздат, М., 1961.
168. В. Д. Покоденко, Феноксильные радикалы, «Наукова думка», Киев, 1969.
169. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», М., 1965.
170. Н. Р. Schlegel, *Chem. in Canada*, **21**, 26 (1969).
171. J. Gömörgy, *Eur. Polym. J.*, **6**, 1047 (1970).
172. J. Pospisil, E. Lisa, J. Bubek, Там же, **6**, 1347 (1970).
173. Англ. пат. 943771 (1963); С. А., **60**, 12190 (1964).
174. Ам. пат. 3328489 (1967); РЖХим., **1969**, 8С513П.
175. Японск. пат. 16905 (1964); РЖХим., **1967**, 17С336П.
176. Голландск. пат. 6414705 (1965); С. А. **64**, 880 (1966).
177. L. M. Dadson, V. R. Sharmat, *Rubber and Plast Age*, **49**, 462, 553 (1968).
178. Пат. ФРГ 1240276 (1967); РЖХим., **1969**, 3С575П.
179. Д. А. Ахмедзаде, В. Д. Яснопольский, А. С. Захарян, З. Г. Сулейманова, Азерб. хим. ж., **1966**, № 4, 10.
180. И. Л. Айзинсон, А. Г. Шварц, И. И. Эйтингон, Каучук и резина, **1970**, № 3, 4.
181. Б. П. Федоров, Ф. М. Стоянович, А. Ф. Луковников, Т. А. Булгакова, П. И. Левин, Высокомол. соед., **6**, 201 (1964).
182. Ам. пат. 3284403 (1966); РЖХим., **1968**, 13С390П.
183. М. С. Акутина, Л. И. Рейтвурд, Б. С. Коновалова, Н. М. Шер, Пласт. массы, **1967**, № 7, 22.
184. Ам. пат. 3245943 (1966); С. А., **64**, 19909 (1966).
185. Авт. свид. СССР 221270 (1968); РЖХим., **1969**, 17С524П; Бюлл. изобр., **1968**, № 21, 91.
186. Авт. свид. СССР 226837 (1968); РЖХим., **1969**, 22С231; Бюлл. изобр., **1968**, № 29, 72.
187. А. П. Пивоваров, Ю. А. Ершов, А. Ф. Луковников, Пласт. массы, **1966**, № 10, 7.
188. А. П. Пивоваров, А. Ф. Луковников, Высокомол. соед., **9А**, 2727 (1967).
189. R. D. Deanin, S. A. Oggott, R. W. Sliassen, T. N. Geer, *Polym. Eng. Sci.*, **10**, 228 (1970).
190. W. Klöppel, *Kunststoffe*, **60**, 385 (1970).
191. Англ. пат. 985355 (1965); РЖХим., **1966**, 22С275.
192. Ам. пат. 3340231 (1967); С. А., **67**, 100657 (1967).
193. Ам. пат. 3328491 (1967); С. А., **67**, 64986 (1967).
194. J. Fertig, A. U. Goldberg, M. Skoulios, *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 663 (1966).
195. Франц. пат. 1256112 (1961); С., **1965**, 43—2775.
196. Японск. пат. 14163 (1967); С. А., **68**, 13753 (1968).
197. L. Durišinova, Z. Maňásek, D. Belluš, *Plaste und Kautschuk*, **14**, 387 (1967).
198. N. P. Neureiter, D. E. Bown, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Developm.*, **1**, 36 (1962).
199. Ам. пат. 3330884 (1967); РЖХим., **1968**, 20С443П.
200. Пат. ФРГ 907457 (1954); *Chemische Werke Hüls Gesellschaft*, Recklinghausen, BRD.
201. Ам. пат. 3288880 (1966); С. А., **66**, 29601 (1967).
202. Англ. пат. 1052702 (1966); С. А., **66**, 66218 (1967).
203. Голландск. пат. 6410524 (1965); С. А., **63**, 5842 (1965).
204. Ам. пат. 3324199 (1967); РЖХим., **1968**, 21С311П.

205. Ам. пат. 3309426 (1967); РЖХим., 1968, 5C390П.
206. Фукава Кодзи, Энка биниру то порима, *Vinyls and Polymers*, 9, 7 (1969); РЖХим., 1969, 22C451.
207. Е. Феттес, Сб. Химические реакции полимеров, том 1, «Мир», М., 1967.
208. Н. Зүтхег, Н. Крюгер, *Kunststoffe*, 56, 74 (1966).
209. М. Б. Нейман, Р. А. Папко, Высокомол. соед., 10А, 841 (1968).
210. L. Scargrough, W. L. Kellner, P. W. Rizzo, *Pol. Degradation Mechanisms*, Circular 525, National Bureau Standards, Washington, 1953.
211. Л. С. Троицкая, В. Н. Мяков, Б. Б. Троицкий, Г. А. Разуваев, Высокомол. соед., 9А, 2119 (1967).
212. В. С. Пудов, Р. А. Папко, Там же, 12Б, 218 (1970).
213. Японск. пат. 20376 (1968); РЖХим., 1969, 18C449П.
214. Японск. пат. 22669 (1968); РЖХим., 1969, 18C451П.
215. J. Boog, *J. Appl. Polym. Sci.*, 14, 2553 (1970).
216. Японск. пат. 7694 (1967); РЖХим., 1968, 14C335.
217. Ам. пат. 3356644 (1967); РЖХим., 1969, 8C536П.
218. Ам. пат. 3284545; РЖХим., 1968, 14C340П.
219. I. C. McNeil, D. Neill, *Makromol. Chem.*, 117, 265 (1968).
220. А. А. Берлин, Р. В. Кронман, Е. Ф. Самарин, Т. С. Козлова, И. Г. Сумин, *Пласт. массы*, 1971, № 1, 32.
221. Ам. пат. 2673191 (1954); С. А., 48, 8587 (1954).

Институт химии АН СССР,
г. Горький