

MOŽNOSTI PŘÍPRAVY MAKROMOLEKULÁRNÍCH ANTIDEGRADANTŮ PRO POLYMERY

JIŘÍ PODEŠVA a JANA KOVÁŘOVÁ

Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i., Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6
podesva@imc.cas.cz

Došlo 15.7.10, přijato 30.9.10.

Klíčová slova: makromolekulární antidegradanty, anti-oxidanty, stabilizátory, degradace polymerů, stabilizace polymerů

Obsah

1. Úvod
2. Mechanismy degradace
3. Mechanismy působení antidegradantů
4. Syntézy
5. Závěr

1. Úvod

Polymerní materiály vystavené povětrnosti nebo zpracovatelským podmínkám podléhají – v důsledku komplexních procesů, zejména fotooxidace a termooxidace – nežádoucím chemickým změnám svých makromolekul, tedy degradaci, která má za následek postupnou ztrátu jejich užitných vlastností. Nejobvyklejším způsobem ochrany proti degradaci je přidavek antidegradantů, v množství většinou do 1 procenta, což prakticky nevyžaduje změnu způsobu zpracování polymeru. Na trhu je široká škála těchto látek, vhodných pro ochranu různých polymerních typů. V literatuře existuje určitá nejednotnost v terminologii: výraz antidegradant se nevyskytuje příliš často, i když je podle našeho názoru vhodným obecným termínem. Slovem „stabilizátor“, zejména ve slovním spojení světelný nebo UV stabilizátor, se v užším smyslu míní látka, chránící polymer před působením záření, ale často se užívá právě v obecném smyslu „antidegradant“. Klasifikace antidegradantů (viz níže) je spíše formální, protože jeden a týž antidegradant často působí více mechanismy, a většinou se účinky těchto látek překrývají.

Titul předkládaného příspěvku byl takto zvolen proto, že jednodušší výraz „polymerní stabilizátory“, který lze rovněž vztáhnout na tuto tematiku, by mohl být zavádějící. Je-li totiž např. do příkazového řádku Web of Science zadán vyhledávací profil s dvouslovným spojením „polymer* stabilizer“, pak značná část nalezených prací se týká zcela jiných oblastí: Jednak jsou to disperzní polymerizace běžných monomerů, kde makroskopickému vy-

srážení vznikajících makromolekul z polymerizačního média lze bránit tak, že rostoucí disperzní částice jsou udržovány v koloidním stavu (stabilizovány) pomocí předem přidaného polymeru (v technické praxi je to často polyvinylpyrrolidon). Další část prací nalezených pod tímto profilem je věnována jakýmkoliv, tedy i běžným komerčním nízkomolekulárním stabilizátorům ve smyslu „stabilizers for polymers“. V tomto sdělení se však budeme zabývat pouze takovými látkami, ve kterých jsou účinné skupiny, chránící daný polymer před degradujícími vlivy vnějšího prostředí, připojeny kovalentními vazbami k řetězci polymeru, s výhodou chemicky téhož, jaký má být chráněn, což má význam pro kompatibilitu. Ve výsledném systému pak účinné substituenty visí buď na všech řetězcích, anebo pouze na menší části z nich, která se přidává jako tzv. „masterbatch“ a je rozptýlena v matici chráněného polymerního materiálu. Hlavním předmětem předkládaného článku je syntéza těchto látek, ale pokládáme za nutné stručně (a zjednodušeně) zmínit i chemickou podstatu degradací a účinku antidegradantů.

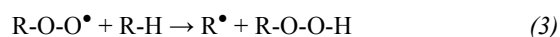
2. Mechanismy degradace

Rozlišuje se termooxidativní a fotooxidativní degradace, i když oba procesy často probíhají souběžně. Jejich průběhy závisí samozřejmě na chemické povaze daného polymeru; my je budeme ilustrovat na příkladu nejběžnějších masově vyráběných polymerů, totiž polyolefinů (např. polyethylenu nebo polypropyleny), ale mnohé ze zde uvedených schémat platí i pro jiné polymery, např. polydiény.

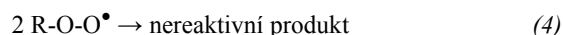
Termooxidace je složitý autooxidační a autoakcelerující řetězový proces, který probíhá i bez přítomnosti světla či obecně záření, ale samozřejmě téměř neprobíhá v nepřítomnosti kyslíku. V navrženém autooxidačním schématu (viz např. cit.¹) vzniká iniciační reakcí polymerní radikál, a to homolytickým rozštěpením vazby C-H působením tepla, případně v kombinaci s mechanickým namáháním, podle rovnice (1):



kde R reprezentuje uhlíkatý řetězec polymeru. V propagačním kroku reaguje radikál $R^{\bullet}$ s kyslíkem a vzniklý peroxidický radikál odtrhává další vodík:



Pro jednoduchost vynecháme větvičky reakce a mechanismus uzavřeme terminační reakcí:



kde chemická povaha produktu závisí na struktuře radikálů R.

U fotooxidační degradace (viz např. cit.^{1,2}) se předpo-

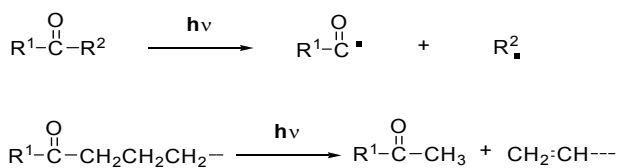


Schéma 1. Norrishovy reakce

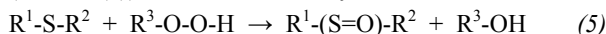
kládá, že propagační a terminační kroky jsou srovnatelné s degradací termooxidační, a hlavní rozdíl je v iniciaci, tedy tvorbě primárního radikálu. Polyolefiny neabsorbují záření v oblasti viditelného světla, takže absorbujícími species musí být látky buď již přítomné v polymeru formou minoritní příměsi (např. polymerizační katalyzátory) nebo skupiny vzniklé přímo na řetězci skladováním polymeru na vzduchu, např. karbonyly, které i v malém množství mohou iniciovat fotodegradaci Norrishovými reakcemi (schéma 1), přičemž pouze první z těchto reakcí vede k radikálům.

3. Mechanismy působení antidegradantů

Antidegradanty působící proti termooxidaci, tedy antioxidanty, jsou látky velmi důležité pro ochranu nejen polyolefinů. Rozlišujeme antioxidanty primární a sekundární. Mezi ty první patří např. aromatické aminy nebo látky obsahující vhodně stericky chráněnou fenolickou strukturu, které jsou – na rozdíl od aromatických aminů – zdravotně nezávadné. Fenolické antioxidanty působí tak, že blokují cyklický propagační krok (viz např. cit.⁴), popsaný zde rovnicemi (2) a (3). Mechanismus jejich transformace působením peroxoradikálů je uveden na schématu 2.

Sekundární antioxidanty, většinou organické sloučeniny fosforu nebo síry, nejčastěji pak thioethery, působí tak, že rozkládají hydroperoxydy, které se tvoří během propagační reakce (rovnice (2) a (3)), mění je neradikálovou cestou na alkoholy a samy se přeměňují na sulfoxidy

(rovnice (5)) či dále až na sulfony:



Antidegradanty zabraňující fotooxidativní degradaci se označují jako světelné stabilizátory nebo UV-stabilizátory. Ty lze podle účinku dělit na UV absorbéry (např. substituované deriváty *o*-hydroxybenzofenonu či *o*-benzotriazolu), zhášecí excitovaných stavů (quenchers, např. různé cheláty niklu) nebo lapače radikálů (scavengers). Pro polyolefiny jsou nejdůležitějšími UV-stabilizátory stericky chráněné deriváty piperidinu, tzv. HALS (hindered amine light stabilizers), které se během degradačního procesu oxidují na nitroxidy. Ty působí jako lapače radikálů, se kterými dávají alkyloxyaminy. Podle Denisovova cyklu se pak reakcí alkyloxyaminů s peroxoradikály regenerují nitroxidy (schéma 3).

Pro předkládaný článek, který je zaměřen zejména na syntézu makromolekulárních antidegradantů, je podstatná skutečnost, že mechanismus působení antidegradantu v zásadě nezávisí na tom, zda je jeho struktura přítomna ve volné formě jako příměs v polymerní matici nebo vhodně připojena chemickou vazbou k řetězci.

4. Syntézy

Makromolekulární antidegradanty jsou předmětem celé řady přehledných článků, většinou obecných, bez omezení na určitý typ polymeru určeného k ochraně^{5–11} nebo i zaměřeného na určitý druh, např. kaučuky a jejich vulkanizáty^{12,13}. Důvodem, proč již více než dvě dekády probíhá jejich intenzivní výzkum, je jedna nevýhodná vlastnost jejich nízkomolekulárních analogů, které se přidávají do masově vyráběných technických polymerů: koncentrace těchto nízkomolekulárních komerčně dostupných chránících sloučenin může v polymerní matici s časem postupně klesat, zejména v extrémních podmínkách, jako jsou např. vysoké teploty, mechanické namáhání nebo působení vnějších kapalin, neboť malé molekuly se mohou z matrice vypařovat nebo být vymývány (extrahovány).

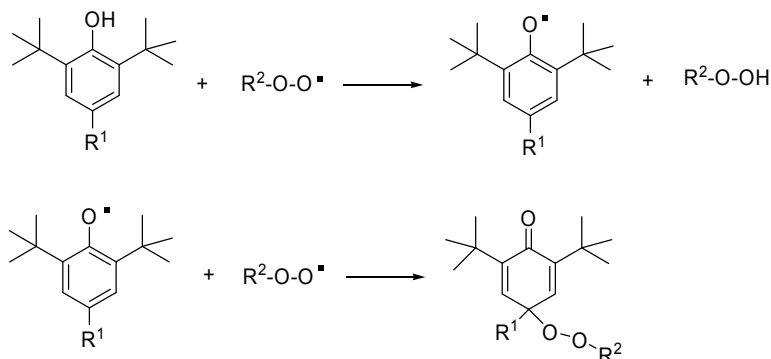


Schéma 2. Transformace fenolických antioxidantů

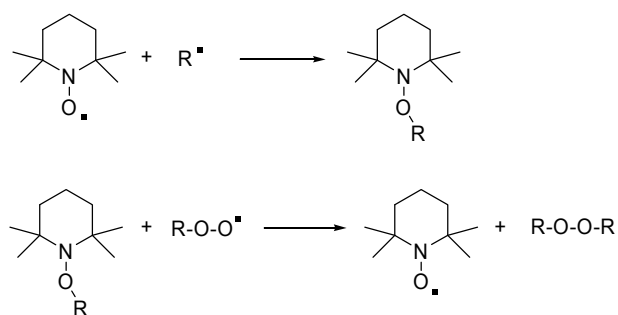


Schéma 3. Denisovův cyklus

Tím samozřejmě slábne i jejich účinek. Částečně lze tomuto efektu zabránit zvyšováním molární hmotnosti antidegradantů, ale jen do jisté míry a navíc tím většinou roste cena tohoto aditiva. Pokud je však účinná látka připojena k makromolekule, přičemž jedna makromolekula může nést těchto substituentů více, klesá přirozeně její tenze par k nule a rovněž tak její schopnost difundovat polymerní maticí, jak je schématicky znázorněno na obr. 1. Dalo by se očekávat, že nižší rychlost difuze může zhoršit „akční radius“ chránící skupiny, ale do značné míry lze tuto nevýhodu omezit tím, že mezi polymerní řetězec a vlastní účinnou strukturu se zabuduje ohebný distanční řetězec (tzv. spacer), takže tato struktura pak visí na konci krátkých větví. Vliv délky distančního řetězku na antidegradaci účinnost nebyl dosud systematicky studován, ale na základě některých údajů lze soudit, že není velký rozdíl v účinnosti volného (volně maticí difundujícího) a chemicky připojeného antidegradantu (viz dále).

Studované materiály lze klasifikovat jednak podle chemické struktury účinné látky, přítomné na řetězci, jednak podle způsobu syntézy.

Ve schématu 4 je uvedeno několik příkladů struktur antidegradantů, včetně poloh, ze kterých vychází připojení k polymerním řetězcům. Tak např. existují polymerní anti-oxidanty obsahující stericky chráněný fenolický substituent, polymerní světelné stabilizátory nesoucí HALS, polymerní UV absorbéry skupiny triazinů, benzotriazolů nebo benzofenonu, deriváty fenylendiaminu, a mnoho jiných.

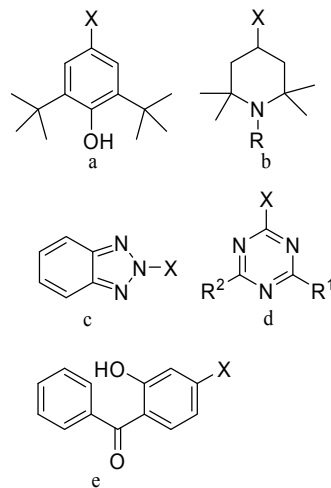
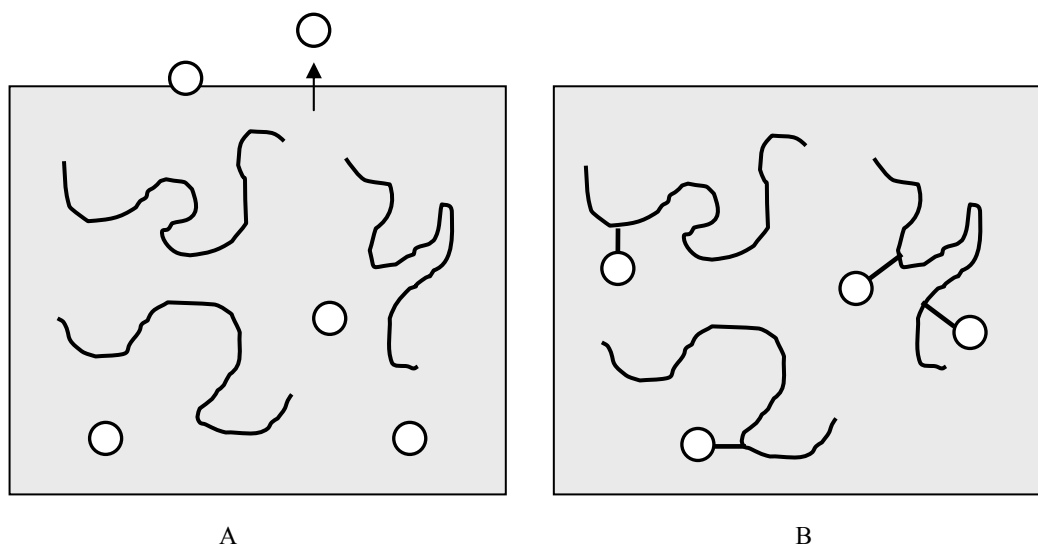


Schéma 4. Příklady účinných struktur antidegradantů: deriváty 2,6-di-*tert*-butylfenolu (a, antioxidant), 2,2,6,6-tetramethylpiperidinu (b, HALS, světelný stabilizátor), benzotriazolu (c), 1,3,5-triazinu (d) a benzofenonu (e, UV absorbéry). X symbolizuje směr připojení dané struktury k polymernímu řetězci, většinou se vřazeným distančním řetězkem (spacerem), R je vodík nebo methyl, R¹ a R² jsou variabilní substituenty



Obr. 1. Schématické srovnání antidegradantu přítomného v polymerní matici formou nízkomolekulární příměsi (A) a formou substituentu kovalentně vázaného k řetězci (B). U případu A je znázorněno vypařování příměsi z matrice

Existují v zásadě dvě strategie syntézy makromolekulárních antidegradantů: 1) polymerizace derivátu nízkomolekulárního antidegradantu nesoucího vhodnou polymerizovatelnou skupinu, např. vinylovou, případně jeho kopolymerizace s jiným monomerem, a 2) připojení nízkomolekulárního antidegradantu k předem připravenému polymernímu řetězci vhodnou chemickou (tzv. polymeranalogickou) reakcí. Zjednodušeně je to znázorněno na schématu 5. Obě strategie jsou známy již dosti dlouho (zhruba od počátku 80. let) a v obou případech vznikají modifikované řetězce, které lze označit jako autostabilizující (self-stabilizing).

Postup 1) je používán pro zabudování monomerů nesoucích UV absorbéry (např. cit.^{14,15}), antioxidanty¹⁶ a lapače radikálů na bázi HALS^{17,18} do polymerních řetězců. Tak např. kopolymery 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinylmethakrylátu nebo 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinylmethakrylátu s běžnými vinylovými monomery, jako je styren, methylmethakrylát a další, byly s úspěchem přidávány jako aditivum do polypropylenu, čímž se oproti nízkomolekulárním analogům zvýšila radiační odolnost této matrice při současném významném snížení extrahovatelnosti¹⁹. Kromě vinylové skupiny se může např. k antidegradantu jako polymerizovatelná funkce připojit i maleimidová struktura²⁰ nebo norbornenová struktura, jejíž polymerizaci s otevřením kruhu (metatéze) pomocí speciálních katalyzátorů a následnou hydrogenací vzniká polymerní antioxidant, schopný stabilizovat polypropylen (cit.^{21,22}). Tyto (ko)polymery mohou být i modelovým materiálem pro studium fyzikálních jevů spojených s absorpcí UV záření, viz např. cit.²³. V posledních letech je tento postup často uplatňován v nejrůznějších technických aplikacích, což je usnadněno tím, že několik radikálově polymerizovatelných antidegradantů nesoucích vinylovou skupinu je dostupných na trhu, např. 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinylmethakrylát, 2-hydroxy-4-akryloyloxyethoxybenzofenon (Cyasorb® UV-416) nebo 2-[3-(2*H*-benzotriazol-2-yl)-4-hydroxyfenyl]ethylmethakrylát (Tinuvin®

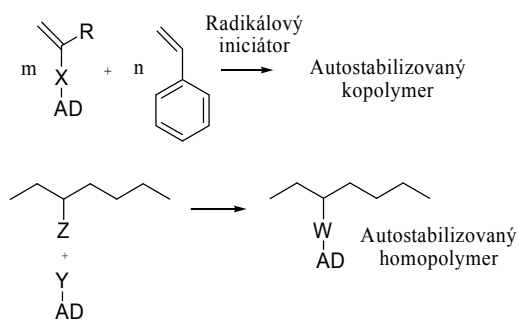


Schéma 5. Zjednodušené srovnání dvou základních syntetických postupů přípravy makromolekulárních antidegradantů na příkladech radikálové kopolymerizace vinylových monomerů a polymeranalogické reakce na předem připraveném polymerním substrátu. R je vodík nebo methyl, X je vhodná skupina, např. COO nebo inertní spacer, AD označuje antidegradant a Y a Z jsou skupiny reagující za vzniku W

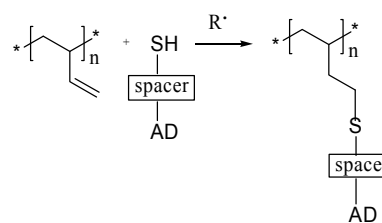


Schéma 6. Radikálová adice antidegradantu (AD) na visící vinylovou skupinu 1,2 polybutadienu prostřednictvím thiolové skupiny. R• znázorňuje volný radikál vzniklý rozpadem iniciátoru

R-794). Tyto látky se používají jako komonomery spolu s běžnými vinylovými monomery pro přípravu kopolymerů s nejrůznějším použitím, jako je stabilizace polymerních emulzí, ochrana polymerních filmů (povlaků) apod.; jen za období 2008–2009 jsou předmětem několika desítek patentů, viz např. cit.^{24–27}.

Strategie 2) vyžaduje, aby na řetězci byly přítomny nebo dodatečně vytvořeny reaktivní skupiny, na které je možno připojit – prostřednictvím komplementárních skupin – vhodně upravené molekuly antidegradantů. Z formálního hlediska lze pokládat tento proces za roubování polymeru (grafting). Tak např. polybutadien obsahující větší podíl 1,2 monomerních jednotek (nesoucích tzv. visící vinylovou skupinu) může sloužit jako substrát pro adice. Obsahuje-li adovaná molekula antidegradantu thiolovou skupinu, je možno ji na visící vinyl snadno adovat radikálovým mechanismem za použití běžného radikálového iniciátoru (schéma 6).

Nejstarší práce tohoto druhu popisují úspěšné adice dvou antidegradantů nesoucích SH skupinu na butadienovou složku akrylonitril-butadien-styrenového latexu (ABS), tj. částečně zesíťovaného kopolymeru vzniklého kopolymerizací akrylonitrilu a styrenu v přítomnosti polybutadienu^{28–30}.

Podobný postup byl úspěšně uplatněn v případě OH-telechelických polybutadienů s krátkým řetězcem (tzv. kapalných kaučuků LBH vyráběných v Kralupech), na jejichž vinylové skupiny byl adován jednak 6-sulfanylhexyl-3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyfenyl)propanoát, jednak (2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-4-sulfanylbutanoát, a také obě tyto sloučeniny současně na jeden a týž řetězec^{31–33}. Takto modifikované kapalně kaučuky byly přimíchávány do původního kapalného kaučuku a bylo prokázáno, že účinnost jak fenolické, tak i piperidinové struktury není měřitelně ovlivněna připojením k polybutadienovému řetězci, přičemž ziskem je trvalá přítomnost těchto struktur v matrici. Navíc, v případě kombinovaného produktu byl zjištěn synergický účinek. Pro ověření, že tento účinek není omezen na krátké řetězce kapalného kaučuku (o molární hmotnosti 2–3000 g mol⁻¹), byla provedena analogická studie, kdy OH-telechelické kapalně polybutadieny byly prostřednictvím svých koncových skupin OH předem zabudovány do elastomerního polyurethanu (o molární

hmotnosti řádově desítek tisíc g mol^{-1}), na jehož visící vinyly pak byla adována první z obou uvedených thiolových sloučenin³⁴. Ani zde nebyla antioxidační účinnost fenolické skupiny snížena jejím připojením k řetězci. Jiný přístup zvolili Hetflejš a spol.³⁵, kteří k nízkomolekulárním antidegradantům fenolického a piperidinového typu připojili místo skupiny SH skupinu OH (oddělenou od vlastní účinné struktury krátkým siloxanovým řetízem – spacerem) a tyto produkty pak přidávali do reakční směsi pro přípravu polyurethanů (spolu s OH-telechelickým kapalným kaučukem a běžným diisokyanátem). Zde se účinné struktury zabudovaly pouze na konci řetězce a sloužily tedy současně jako regulátory molární hmotnosti polyurethanu. I zde se prokázalo, že – v přepočtu na stejnou molární koncentraci účinných struktur – nezáleží na tom, zda antidegradant je přítomen v polymerní matici ve volném stavu (jako nízkomolekulární příměs) nebo připojen kovalentní vazbou k řetězci.

Zajímavý je postup Lukáče a spol., kteří získali bromovaný polyethylen tak, že provedli hydrobromaci polyoktenameru, vzniklého polymerizací cyklooktenu. V řetězci tohoto polymeru se střídá 6 skupin CH_2 a jedna vazba $\text{C}=\text{C}$, která reaguje s HBr . Nukleofilní substitucí bromu na řetězci produktu hydrobromace 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinem zabudovali tuto antidegradantovou strukturu na řetězec³⁶. Podobnou substituci použili Tseng a spol.³⁷, kteří nechali reagovat kooligomer styrenu a chloromethylstyrenu s 2,6-di-*tert*-butylfenoxidem draselným za vzniku polymerního antioxidantu, kde derivát fenolu je připojen k řetězci v poloze 4 benzenového jádra. Jednoduchým, i když nepřilíhově dobře definovaným způsobem byl na polyethylen naroubován derivát fenolického antioxidantu nesoucí na molekule maleimidovou skupinu, a to za podmínek zpracování v tavenině v přítomnosti radikálových iniciátorů³⁸.

5. Závěr

Makromolekulární antidegradanty jsou polymery, k jejichž řetězci jsou chemickou vazbou připojeny struktury odvozené od nízkomolekulárních antioxidantů, stabilizátorů a dalších chránících sloučenin, a které jsou výhodné pro ochranu polymerních matic proti vlivu vnějších podmínek (zejména kyslíku a záření), jestliže za těchto podmínek je zvýšené riziko vypařování nebo vymývání nízkomolekulárních látek (např. při vyšších teplotách nebo mechanickém namáhání). Tento referát uvádí zejména přehled vybraných syntéz makromolekulárních antidegradantů. V poslední době se kromě akademických prací na toto téma stále častěji vyskytují studie technologické. To je dokladem, že koncept polymerně vázaných antidegradantů byl úspěšně realizován a že další výzkum a vývoj je velmi žádoucí.

Tato práce vznikla za podpory Ministerstva průmyslu a obchodu ČR (grant FR-TI2/338).

LITERATURA

1. Al-Malaika S., v knize: *Atmospheric Oxidation and Antioxidants* (Scott G., ed.), sv. 1, str. 45. Elsevier Science Publishers, Amsterdam 1993.
2. Gugumus F., v knize: *Oxidation Inhibition in Organic Materials* (Pospíšil J. a Klemchuk P. P., ed.), sv. 2, str. 29. CRC Press, Boca Raton 1989.
3. Müller H., v knize: *Plastic Additives Handbook* (Gächter R. a Müller H., ed.), str. 110. Hanser Publisher, München 1990.
4. Pospíšil J., v knize: *Oxidation Inhibition in Organic Materials* (Pospíšil J., Klemchuk P. P., ed.), svazek I, str. 33. CRC Press, Boca Raton 1990.
5. Scott G., v knize: *Polymer Stabilization and Degradation* (Klemchuk P. P., ed.). ACS Symp. Ser. 280, str. 173. American Chemical Society, Washington, D.C. 1985.
6. Pospíšil J.: *Angew. Makromol. Chem.* 158, 221 (1988).
7. Švec P., Rosík L., Horák Z., Večerka F., v knize: *Styrene-Based Plastics and Their Modification*, str. 251. Ellis Horwood, New York 1989.
8. Pospíšil J., v knize: *Oxidation Inhibition in Organic Materials* (Pospíšil J., Klemchuk P. P., ed.), svazek I, str. 193. CRC Press, Boca Raton 1990.
9. Pospíšil J.: *Advan. Polym. Sci.* 101, 65 (1991).
10. Lau W. W. Y., Pan J. Q., v knize: *Polymeric stabilizers and antioxidants. Desk Reference of Functional Polymers, Syntheses and Applications*, Part 4 (Arshady R., ed.), str. 621. Amer. Chem. Soc., Washington, D. C. 1997.
11. Pospíšil J., Habicher W. D., Nešpůrek S.: *1st International Symposium on Reactive Polymers in Inhomogeneous Systems, in Melts and at Interfaces, July 16-19, 2000*, Dresden University of Technology. *Macromol. Symposia* 164, 389 (2001).
12. Huntink N. M., Datta R. N., Noordermeer J. W. M.: *Rubber Chem. Technol.* 77, 476 (2004).
13. Datta R. N., Huntink N. M., Datta S., Talma A. G.: *Rubber Chem. Technol.* 80, 436 (2007).
14. Vogl O., v knize: *Polymer Stabilization and Degradation* (Klemchuk P. P., ed.), ACS Symposium Series 280, str. 197-210. American Chemical Society, Washington, D.C. 1985.
15. Crawford J. C.: *Prog. Polym. Sci.* 24, 7 (1999).
16. Rabek J. F.: *Photostabilization of Polymers*. Elsevier, New York 1990.
17. Monotobu M.: *Polym. Degrad. Stabil.* 25, 121 (1989).
18. Gugumus F.: *Angew. Makromol. Chem.* 190, 111 (1991).
19. Wang H., Chen W.: *J. Appl. Polym. Sci.* 69, 2649 (1998).
20. Oh D. R., Kim H. K., Lee N., Kim T. H.: *Bull. Korean Chem. Soc.* 22, 629 (2001).
21. Xue B., Ogata K., Toyota A.: *Polym. Degrad. Stabil.* 93, 347 (2008).
22. Xue B., Toyota A.: *Polym. Bull.* 62, 327 (2009).

23. Keck J., Stuber G. J., Kramer H. E. A.: *Angew. Makromol. Chem.* 252, 119 (1997).
24. Mukuta T., Masaaki K. (Mitsubishi Rayon Co.): JP 2009144047 (2009).
25. Okawara C., Yoshida S., Hachisuka T. (Mitsubishi Plastics): WO 2009096390 (2009).
26. Kim J. U., Kim D. B., Kim J. H. (Dongjin Semichem Co.): KR 2009072015 (2009).
27. Morihiro S. (Nippon Shokubai Co.): JP 2009013337 (2009).
28. Fernando W. S. E., Scott G.: *Eur. Polym. J.* 16, 971 (1980).
29. Ghaemy M., Scott G.: *Polym. Degrad. Stabil.* 3, 405 (1981).
30. Kolawole E. G., Scott G.: *J. Appl. Polym. Sci.* 26, 2581 (1981).
31. Podešva J., Kovářová J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 87, 885 (2003).
32. Podešva J., Kovářová J., Spěváček J.: CZ 296584 (2006).
33. Podešva J., Kovářová J., Spěváček J.: CZ 299104 (2008).
34. Podešva J., Kovářová J., Hrdíčková M., Netopilík M.: *Polym. Degrad. Stabil.* 94, 647 (2009).
35. Hetflejš J., Šabata S., Podešva J., Kovářová J., Prokůpek L., Netopilík M., Spěváček J., Sýkora J.: *Polym. Degrad. Stabil.* 95, 579 (2010).
36. Lukáč I., Chmela S., Pilichowski J. F., Lacoste J.: *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* A35, 1337 (1998).
37. Tseng T.-W., Tsai Y., Lee J.-S.: *Polym. Degrad. Stabil.* 58, 241 (1997).
38. Kim T. H., Kim H. K., Oh D. R., Lee M. S., Chae K. H., Kaang S. Y.: *J. Appl. Polym. Sci.* 77, 2968 (2000).

J. Podešva and J. Kovářová (*Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Preparation of Macromolecular Antidegradants for Application in Polymers**

Macromolecular antidegradants are common antioxidants, UV-stabilizers or other protective compounds attached to polymer chains by covalent bonds. Similarly as their low-molar-mass analogs (precursors), they protect polymer materials against undesirable changes (e.g., decrease of molar mass, change of color etc.) due to ambient conditions (oxygen, light, UV radiation) but they do not evaporate and cannot be extracted or washed out from polymers. At present, these polymeric additives appear in publications, patents and technological studies more frequently than previously. The review describes selected syntheses of macromolecular antidegradants.