

УДК 678.01:54+678.743

**О СТАБИЛИЗИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ ПОЛИМЕРОВ  
С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЬМИ ПРИ ТЕРМО-  
И ФОТООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА\***

*А. А. Берлин, З. В. Попова, Д. М. Яновский*

В связи с существующими представлениями о свободнорадикальном цепном механизме термо- и фотоокислительного распада макромолекул, в частности, поливинилхлорида [1], теоретический и практический интерес представляет исследование в качестве ингибиторов распада некоторых типов полимеров с системой сопряженных связей [2, 3], способных к взаимодействию со свободными радикалами [2].

Основываясь на ряде теоретических работ, посвященных выяснению влияния строения органических веществ на величину энергии возбуждения в триплетное состояние  $E_{st}$ , можно полагать, что ацены, линейные полифенилены (до сесквифенилена) и поливинилены с числом сопряженных  $\pi$ -электронов  $80 \div 100$  диамагнитны, в то время как хинометиды с  $4 \div 6$  хиноидными ядрами ( $n = 26 \div 38$ ) являются при  $\sim 20^\circ$  малоактивными бирадикалами [4—7]. Известно, однако, что многие из диамагнитных многоядерных ароматических углеводородов (ацены, фенилены, пирены) обладают по отношению к радикалам высокой реакционной способностью, представляющей величину того же порядка, что и реакционная способность типичных винильных мономеров [5]. Причина столь высокого «сродства к радикалам» формально насыщенных соединений состоит в следующем.

По мере увеличения энергии сопряжения в синглетном состоянии расстояние между синглетным и триплетным уровнем уменьшается [6, 7], что на рис. 1 соответствует уменьшению величины  $E_{st}$  при смещении кривой отталкивания вверх параллельно самой себе. Можно допустить, что энергия сопряжения в переходном состоянии ( $\Delta e \neq$ ) возрастает с увеличением энергии сопряжения в синглетном состоянии [5]. Уменьшение  $E_{st}$  и увеличение  $\Delta e \neq$  приводят к уменьшению энергии активации реакции присоединения радикалов к веществам с системой сопряженных связей. Для таких веществ в присутствии свободных радикалов возрастает вероятность образования переходного комплекса; при этом энергия активации ( $E_{акт}$ ) будет тем ниже, чем меньше энергия возбуждения в триплетное состояние. Иначе говоря, в системе «деструктирующийся полимер — стабилизирующее вещество с развитой системой сопряжения» возможно образование активных бирадикалов, обрывающих цепь распада, но не способных к ее инициированию.

\* 28-сообщение из серии «Полимеры с системой сопряженных связей».

Полимерные вещества с развитой цепью сопряжения следует рассматривать как набор полимергомологов, различающихся между собой величинами  $E_{st}$ ,  $\Delta e \neq$  и  $E_{акт}$ . Для таких полимеров можно рассчитывать на значительное увеличение  $\Delta e \neq$  и уменьшение величин  $E_{st}$  и  $E_{акт}$  при их взаимодействии со свободными рикалами. Применение полимеров с сопря-

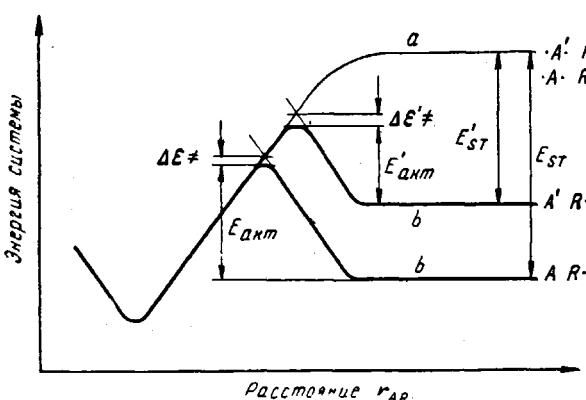


Рис. 1. Энергетическая диаграмма взаимодействия радикалов с веществами, возбуждаемыми в тройное состояние:

*A* и *A'* — вещества в синглетном состоянии, *'A* и *'A'* — вещества в триплетном состоянии. Энергия сопряженния в синглетном состоянии у *A'* больше, чем у *A*.

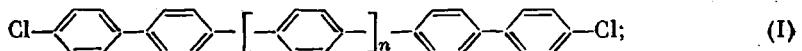
женными связями в качестве стабилизаторов высокомолекулярных соединений открывает новые перспективы, поскольку делает принципиально возможным при использований фракций полимергомологов различного строения и среднего молекулярного веса, различающихся величинами  $E_{st}$ ,  $\Delta\epsilon \neq$  и  $E_{акт}$ , ингибировать развитие цепи при распаде в широком интервале температур или энергий облучения. Такие стабилизаторы были бы особенно интересными при решении проблемы повышения температурного предела экспонатических полимеров.

плуатации известных органических и элементоорганических полимеров.

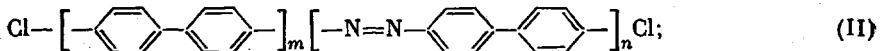
Данная работа посвящена исследованию стабилизирующей активности некоторых полимеров с системой сопряженных связей применительно к термической и термоокислительной деструкции поливинилхлорида (ПВХ).

## Экспериментальная часть

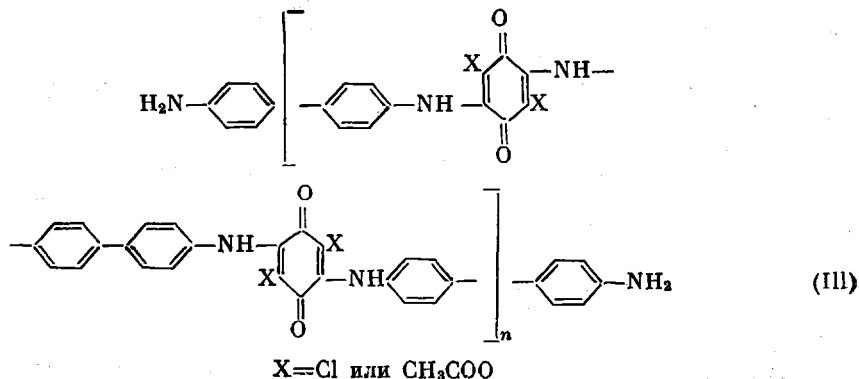
В качестве стабилизаторов были исследованы: полифенилены, полученные по реакции Вюрца — Фиттига в среде кипящего ксиола в атмосфере инертного газа



полиазофенилены, синтезированные при  $0 - +5^\circ$  разложением бис-диазония бинидина аммиачным комплексом закисной меди



полифениленаминокинон, полученный взаимодействием хлоранила и бензидина в присутствии ацетата натрия в спирте при 75°



Соединения I, II и III перед испытанием подвергали вакуумированию в течение 8 час. при  $150^\circ$  и остаточном давлении  $1 \cdot 10^{-3}$  мм [8].

Для суждения о стабилизирующем действии соединений I, II и III были использованы ПВХ марки «ПФ-специальная» (образец А) и суспензионный ПВХ, имеющий повышенную собственную стабильность (образец Б).

Определяли температуру начала выделения  $\text{HCl}$  ( $t_p$ )° С, продолжительность индукционного периода до начала выделения  $\text{HCl}$  при  $175$ ,  $185$  и  $195^\circ$  ( $T$ ), мин. и средненитегральную скорость выделения  $\text{HCl}$  за  $180$  мин. при  $175$ ,  $185$  и  $195^\circ$  ( $v$ ) мг  $\text{HCl}/1$  г ПВХ. Величины  $T$  и  $v$  определяли как в атмосфере воздуха ( $T^a$ ,  $v^a$ ), так и в атмосфере азота, очищенного от следов кислорода ( $T^a$ ,  $v^a$ ).

Светостабилизирующее действие соединений I, II и III оценивали по их влиянию на эффект последействия при УФ-облучении лампой ПРК-2 нестабилизированного и стабилизированного полимера.

В работе приняты обозначения:  $v_1$  — скорость выделения  $\text{HCl}$  из нестабилизированного полимера до УФ-облучения,  $v_2$  — то же после УФ-облучения,  $v_3$  — скорость выделения  $\text{HCl}$  из стабилизированного полимера до УФ-облучения,  $v_4$  — то же после УФ-облучения.

Величины  $t_p$ ,  $T$  и  $v$  экспериментально определяли так же, как описано в работе [9].

На рис. 2 и 3 приведены данные, полученные при испытании I, II и III в качестве замедлителей термического дегидрохлорирования ПВХ марки «ПФ-специальная» при  $175$ ,  $185$  и  $195^\circ$  в токе воздуха. На рис. 3 для сравнения приведены значения величины  $v_3$  для полимера, стабилизированного стеаратом свинца (IV).

В табл. 1 приведены экспериментальные данные, характеризующие светостабилизирующее действие I, II и их смесей при распаде ПВХ в токе воздуха и азота. В этой серии опытов был использован образец Б полимера. В табл. 2 охарактеризовано светостабилизирующее действие соединений I, II и III при УФ-облучении полимера марки «ПФ-специальная».

### Обсуждение результатов

В ранее проведенном исследовании стабилизирующего действия полимеров с ациклической цепью сопряжения (полифенилацетилена (V), сополимера эквивалентных количеств фенилацетилена и *n*-диэтилбензола (VI) и продукта исчерпывающего дегидрохлорирования ПВХ (VII)) было показано, что эти продукты являются ингибиторами дегидрохлорирования ПВХ при температурах, не превышающих  $175$ — $180^\circ$  [10]. Было показано, что эффективность стабилизирующего действия полимеров V, VI и VII с ациклической цепью сопряжения уменьшается при повышении температуры.

Исследованные в настоящей работе полимеры с ароматической системой сопряжения по своим стабилизирующими свойствам резко отличаются от полимеров с ациклической цепью сопряжения. Кривые рис. 2 и 3 показывают, что стабилизирующее действие полимерных ароматических соединений с повышением температуры не понижается, а, наоборот, увеличивается.

Такое отличие в стабилизирующем действии находится в полном соответствии с приведенными выше данными об энергиях возбуждения в трип-

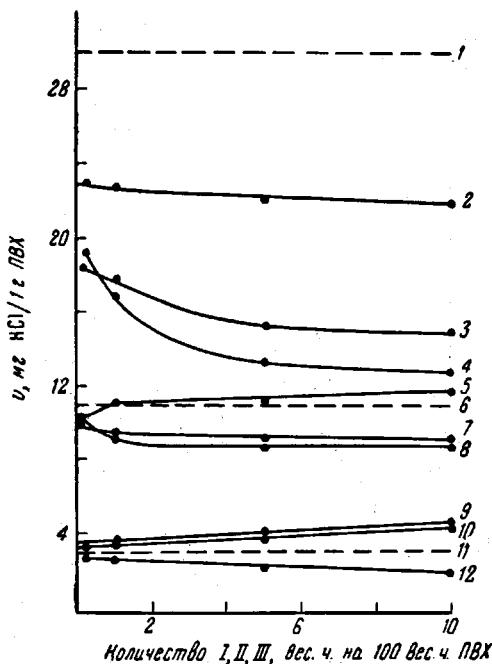


Рис. 2. Зависимость стабилизирующей активности соединений I, II и III от их концентрации в ПВХ и температуры;  
ПВХ — образец А:

1 — ПВХ,  $195^\circ$ ; 2 — III,  $195^\circ$ ; 3 — I,  $195^\circ$ ; 4 — II,  $195^\circ$ ; 5 — III,  $185^\circ$ ; 6 — ПВХ,  $185^\circ$ ; 7 — I,  $185^\circ$ ; 8 — II,  $185^\circ$ ; 9 — III,  $175^\circ$ ; 10 — II,  $175^\circ$ ; 11 — ПВХ,  $175^\circ$ ; 12 — I,  $175^\circ$ .

летное состояние для полифениленов и поливиниленов: поскольку  $E_{st}$  для полифениленов больше, чем для поливиниленов, ингибирующее действие первых проявляется при более высоких температурах. Повышение эффективности стабилизирующего действия полимерных ароматических соединений с повышением температуры может служить подтверждением правильности предположения о том, что такие вещества при относительно малых цепях сопряжения могут являться высокотемпературными стабилизаторами.

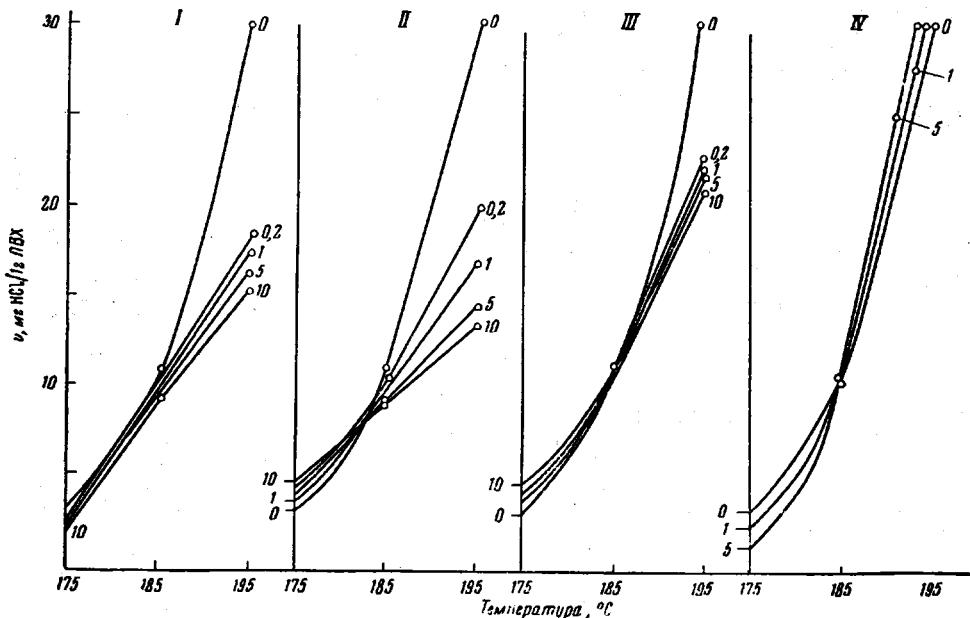


Рис. 3. Зависимость стабилизирующей активности соединений I, II и III и стеарата свинца (IV) от их концентрации в ПВХ и температуры.

Обозначения кривых соответствуют количеству I, II, III и IV в вес. ч. на 100 вес. ч. ПВХ.  
ПВХ — образец А

При рассмотрении показателя эффективности стабилизирующего действия полимеров с сопряженными связями необходимо считаться с возможностью передачи цепи распада через ингибитор. Как было ранее показано [10], стабилизирующее действие V резко снижается после его термической обработки. При этом наблюдается повышение магнитной восприимчивости и сигнала ЭПР. Это явление связано, по-видимому, с «раскрытием» двойных полиеновых структур и с образованием радикалов, содержащих неспаренные электроны, не связанные с системой сопряжения. Такие радикалы по активности значительно превышают бирадикалы, возникшие при триплетном возбуждении сопряженных систем: первые могут не только обрывать цепной распад, но и инициировать его; вторые способны в основном реагировать только с радикалами, ведущими цепь распада. Суммарный эффект будет зависеть от того, насколько реализуется для данной системы в принятых условиях то или иное состояние.

Любопытно отметить, что II при 175° не является замедлителем дегидрохлорирования ПВХ и даже несколько ускоряет этот процесс благодаря наличию слабоосновных азогрупп. При относительно низких температурах, когда содержание бирадикалов невелико, дегидрохлорирующее влияние основных азогрупп превышает ингибирующее действие бирадикалов. С повышением температуры резко возрастает скорость реакции обрыва цепи распада на бирадикалах и отрицательное влияние азогрупп подавляется (рис. 2 и 3).

Таблица 1

## Стабилизирующее действие полифенилена, полиазофенилена и их смесей

Индекс	Добавка количество на 100 г ПВХ, г	Среда	Температура нагревания, °С	T, мин.	$v_{\text{из HCl}} / 1 \text{ г ПВХ}$	Синергическое действие			
						T, мин	разность между расчетной и найденной величинами	v, мг HCl/1 г ПВХ	
								по расчету	по расчету
ПВХ без добавок, образец Б		Воздух	175	6	2,50	—	—	—	—
		То же	195	5	19,0	—	—	—	—
		Азот	175	10	1,75	—	—	—	—
		То же	195	7	8,0	—	—	—	—
I	2,5	Воздух	175	10	2,50				
II	2,5	То же	175	10	2,50				
I	1,25	»	175	11	2,38	10	+1	2,50	+0,12
II	1,25		195	7	14,0				
I	2,50	»	195	6	15,0				
II	2,50		195	9	13,0	6,5	+2,5	14,5	+1,5
I	2,5	Азот	175	12	1,75				
II	2,5	То же	175	12	2,16				
I	1,25	»	175	13	1,80	12	+1	1,95	+0,15
II	1,25		195	10	8,0				
I	2,50	»	195	8	16,0				
II	2,50		195	10	9,0	9,0	+1	12,0	+3,0
I	1,25	»	195	10	9,0	9,0	+1	12,0	+3,0
II	1,25		195	10	9,0				

Большое влияние на эффективность действия стабилизаторов с системой сопряжения оказывает собственная стабильность поливинилхлорида, в частности его окисляемость.

Ускоряющее влияние кислорода на процесс дегидрохлорирования можно оценить отношением  $I = (v^b - v^a) / v_a$ . Величина I для образца А составляет 0,78 и для образца Б — 0,46. Из рис. 2, 3 и табл. 1 можно видеть, что опробованные стабилизаторы оказываются более эффективными при их использовании для полимера с большим значением I. Наблюдающееся явление можно объяснить тем, что перекисные, алкоксильные и гидроксильные радикалы, которые образуются при термоокислительной деструкции легко окисляющегося полимера, более активны в реакциях с бирадикалами, чем атомарный хлором, и радикалами, у которых неспаренный электрон находится у атома углерода.

Сопоставление скоростей дегидрохлорирования ПВХ в среде азота и в присутствии кислорода показывает, что ингибирующее действие продуктов I, II и III проявляется лишь при термоокислительной деструкции полимера (табл. 1). Этот факт также находит объяснение в большей активности бирадикалов в реакциях с кислородсодержащими свободными радикалами, чем в реакциях с атомарным хлором, и радикалами, у которых неспаренный электрон находится у атома углерода.

То обстоятельство, что II ускоряет дегидрохлорирование в среде азота больше, чем в среде воздуха, подтверждает предположение о роли азотсодержащих функциональных групп в полимере с гетероатомом в цепи сопряжения: фенил-β-нафтиламин также ускоряет дегидрохлорирование в токе азота сильнее, чем в токе воздуха.

Как видно из табл. 1, полимерные ароматические соединения дают синергический эффект. Есть основания полагать, что смеси полимеров

Таблица 2

**Способность полифенилена, полиазофенилена и полифениленаминохинона  
предотвращать последействие при УФ-облучении ПВХ**

(Для ПВХ (образец А) без добавок при 175°:  
 $v_1 = 3,2 \text{ мг HCl/1 г ПВХ}$ ,  $v_2 = 5,65 \text{ мг HCl/1 г ПВХ}$ ,  $v_1/v_2 = 1,77$ ;  $t_p = 158^\circ$ )

Добавка		Температура разложения образца, °C	Время УФ-облучения образца, часы	T, мин	$\frac{v_3 \text{ и } v_4}{\text{мг HCl/1 г ПВХ}}$	$v_4/v_3$
индекс	количество на 100 г ПВХ, г					
I	0,2	157	0	10	3,0	2,33
			4	1	7,0	
	1,0	160	0	12	2,8	2,00
			4	1,5	5,6	
	5,0	172	0	12	2,6	1,67
			4	5,5	4,35	
	10,0	180	0	20	1,9	1,52
			4	12	2,9	
II	0,2	162	0	8	3,2	1,72
			4	2	5,5	
	1,0	164	0	10	3,5	1,74
			4	2	6,1	
	5,0	164	0	11	3,8	1,71
			4	2	6,5	
	10,0	168	0	15	4,6	1,72
			4	3,5	7,9	
III	0,2	154	0	8	3,3	2,40
			4	1	7,9	
	1,0	154	0	9	3,6	2,11
			4	2	7,6	
	5,00	159	0	12	4,2	1,71
			4	3	7,2	
	10,0	169	0	12	4,8	1,46
			4	4	7,0	

с системой сопряженных связей, более резко различающиеся по химическому строению и значению величины  $E_{st}$ , так же как и их смеси с рядом низкомолекулярных стабилизаторов, позволяют получать высокие синергетические эффекты, проявляющиеся в широком диапазоне температур.

Из табл. 2 видно, что I и III в концентрациях 0,2—1% являются фотосенсибилизаторами, а в концентрациях 5—10%, наоборот, предотвращают отрицательное последействие при УФ-облучении полимера. При добавке к полимеру II для всего интервала испытанных концентраций отношение  $v_4/v_3$  остается практически постоянным и по величине близким к отношению для нестабилизированного полимера. Светостабилизирующее действие I и III связано, по-видимому, с их способностью тормозить цепные реакции распада как при нагревании, так и в процессе УФ-облучения полимера.

### Выходы

1. В качестве стабилизаторов поливинилхлорида испытаны полимеры с ароматической цепью сопряжения: полифенилен, полиазофенилен и полифениленаминохинон.

2. Найдено, что испытанные соединения замедляют термоокислительный и не замедляют термический распад поливинилхлорида, а также предотвращают отрицательное последействие при УФ-облучении полимера; активность испытанных соединений тем выше, чем легче окисляется полимер.

Показано, что эффективность действия полимеров с ароматической цепью сопряжения, в отличие от полимеров с ациклической цепью сопря-

жения, при повышении температуры не понижается, а, наоборот, увеличивается.

3. Особенности стабилизирующего действия испытанных соединений объяснены их способностью образовывать малоактивные бирадикалы при возбуждении в триплетное состояние, а также тем, что активность бирадикалов в реакциях с кислородсодержащими радикалами больше, чем в реакциях с атомарным хлором и радикалами с неспаренным электроном у атома углерода.

Поступила в редакцию  
8 I 1962

#### ЛИТЕРАТУРА

1. D. E. Winkler, J. Polymer Sci., 35, 3, 1958.
2. А. А. Берлин, Химия и технол. полимеров, 1960, № 7/8, 139.
3. А. А. Берлин, Химич. пром-сть, 1960, № 5, 376; 1960, № 6, 6.
4. M. Swarts, J. Polymer Sci., 16, 367, 1955.
5. X. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, 1959, стр. 229.
6. E. Nickel, Z. Elektrochem., 43, 752, 1937.
7. М. Е. Дяткина, Я. К. Сыркин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1945, 543.
8. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, В. П. Парини, Высокомолек. соед., 2, 689, 1960.
9. З. В. Попова, Д. М. Яновский, Ж. прикл. химии, 33, 186, 1960.
10. А. А. Берлин, З. В. Попова, Д. М. Яновский, Докл. АН СССР, 131, 563, 1960.

---

#### STABILIZING ACTIVITY OF CONJUGATED BOND POLYMERS IN THE THERMO- AND PHOTO-OXIDATIVE DEGRADATION OF POLYVINYLCHLORIDE

*A. A. Berlin, Z. V. Popova, D. M. Yanovskii*

#### Summary

Polymers with a conjugated aromatic chain, polyphenylene, polyazophenylene and polyphenyleneaminoquinone, have been tested as stabilizers of polyvinylchloride. The compounds retard the thermooxidative, but not the thermal degradation of polyvinylchloride. They also obviate the negative effects of UV irradiation of the polymer. The activity of the compounds is higher, the easier the oxidizability of the polymer. The efficiency of the polymers in contrast to the polymers tested earlier with conjugated alicyclic chain increases instead of falling with rise in temperature. The specific stabilizing effects of the compounds have been explained by their ability to form little active biradicals on excitation to the triplet state, and also that the activity of these biradicals is higher in reactions with oxygen-containing radicals than in reactions with atomic chlorine and with radicals containing an unpaired electron at the carbon atom.