

УДК 541.64:536.4

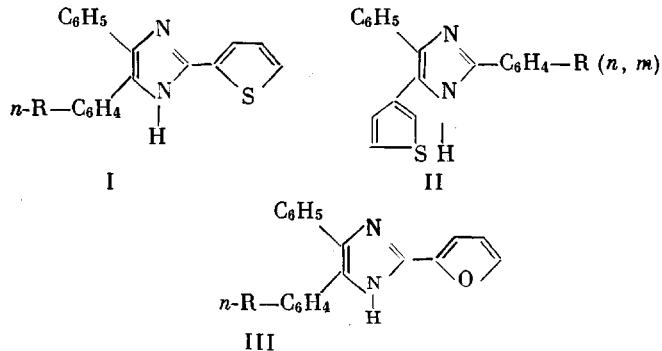
**ОБ ИНГИБИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ  
ТИЕНИЛ- И ФУРИЛДИАРИЛИМИДАЗОЛОВ В РЕАКЦИИ  
ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИПРОПИЛЕНА**

**C. B. Ярцева, П. И. Левин, Л. П. Лебедева,  
B. H. Шишкин, B. C. Танасейчук**

Известно, что в качестве ингибиторов окисления полимеров могут быть использованы соединения, способные обрывать цепи окисления и понижать концентрацию перекисных радикалов. Эффективность ингибитора в основном зависит от двух факторов: легкости гомолитического окисления и инертности образующегося радикала в реакциях отрыва водорода от углеводородной цепи. Сравнительную подвижность водорода в молекулах антиоксидантов изучали различными способами, в том числе полярографическим окислением и взаимодействием ингибитора с  $\alpha,\alpha$ -дифенил- $\beta$ -пикрилгидразином (ДФПГ). Различными авторами при использовании в качестве ингибиторов фенолов и ароматических аминов [1–4] установлено, что для ряда соединений имеется корреляция между ингибирующей способностью и легкостью их гомолитического окисления. Однако подобные исследования до сих пор не проводили в ряду имидазолов, антиокислительные свойства которых открыты совсем недавно [5].

В связи с этим нам казалось интересным исследовать антиокислительные свойства тиенил- и фурилдиарилимидазолов в реакции термоокислительной деструкции полипропилена и сравнить их ингибирующую способность с легкостью их полярографического окисления, протекающего по радикальному механизму.

Нами были исследованы имидазолы [6, 7] следующего строения:



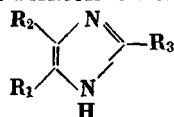
Тиенил-(I, II) и фурилдиарилимидазолы (III) представлялись интересными для испытания их ингибирующей способности в связи с тем, что они, как и диариламины, способны восстанавливать ДФПГ, отдавая свой аминный водород. С другой стороны, наличие в молекуле тиенильных или фурильных остатков позволяло надеяться, что названные производные имидазола будут вести себя как полифункциональные стабилизаторы, способные ингибировать окислительные процессы, протекающие по различным механизмам. Исходя из строения имидазолов, возможно ожидать проявления синергического эффекта, как это происходит в случае аминов и серусодержащих соединений [8], когда один компонент предотвращает образование свободных радикалов и инактивирует их, а второй препятствует разложению гидроперекиси на активные радикалы. Применение синергических смесей имеет ряд недостатков; возможное химическое взаимодействие отдельных компонентов между собой и непостоянство действия во времени [9]. Эти неудобства можно избежать, создав полифункциональный стабилизатор.

## Экспериментальная часть

Исследование эффективности тиенил- и фурилдиарилимидазолов в качестве антиоксидантов проводили на статической вакуумной установке [10] на примере реакции окисления изотактического полипропилена при 200° и давлении кислорода 200 мм рт. ст. Период индукции τ нестабилизированного полипропилена при указанных условиях составил 7—10 мин.

Измерение характеристической вязкости проводили в вискозиметре Уббелоде в декалине в атмосфере азота при 135°. Характеристическая вязкость нестабилизированного полипропилена составляла 4,5.

### Ингибирующие свойства и легкость окисления \* триарилимидазолов



Соединение, №	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	τ, мин.	Потенциал окисления E <sub>1/2</sub> , *
1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	47	1,121
2		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		1000	1,000
3		C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -n-Cl		320	1,078
4		C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -n-CH <sub>3</sub>		1100	1,010
5		C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -n-OCH <sub>3</sub>		1500	0,934
6		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	540	1,014
7		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		1150	0,998
8		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -n-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	30	0,557
9	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		480	1,124
10		C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -n-CH <sub>3</sub>		530	1,131
11		C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -n-OCH <sub>3</sub>		1100	1,071

\* Исследовали термодеструкцию полипропилена при P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 200 мм рт. ст., 200°; концентрация антиоксиданта 0,04 мол/кг.

Полярографическое окисление имидазолов проводили в среде водного диметилформамида (1% воды) на фоне 0,1 M LiClO<sub>4</sub>. Скорость вращения электрода 600 об/мин. Полярограммы регистрировали на полярографе LP-60. Потенциалы полуволны относили к насыщенному каломельному электроду и контролировали с помощью ППТВ-1.

Результаты приведены в таблице.

### Обсуждение результатов

Как видно из экспериментальных данных (рис. 1), имеется четкая зависимость между характером гетероциклического заместителя в молекуле имидазола и способностью к ингибираванию реакции термоокислительной деструкции полипропилена. Введение гетероциклического остатка в молекулу трифенилимида, а также положение данного остатка сильно влияют на эффективность имидазолов. Наиболее сильным стабилизирующим действием обладают производные имидазола, содержащие остаток тиофена (I и II), причем введение α-тиенила во второе положение имидазольного кольца приводит к наибольшему эффекту. Фурильные производные (III) обладают меньшим ингибирующим действием, а сам трифенилимидал почти не проявляет антиокислительных свойств.

Различную величину периода индукции можно объяснить различием в механизмах их ингибирующего действия. Если фурильные производные понижают концентрацию перекисных радикалов за счет отдачи аминного водорода, то тиенильные производные, кроме этого, принимают участие в

разрушении гидроперекисей с образованием неактивных продуктов, уменьшающим вырожденное разветвление.

Наличие различных механизмов и полифункциональные свойства тиенилдиарилимидазолов подтверждают эксперименты по ингибированию термоокисления полипропилена имидазолами I и III в присутствии дилауритиодипроционата (ДЛТДП), который является разрушителем гидроперекисей. Как видно из рис. 2, добавление ДЛТДП к тиенильному стабилизатору не приводит к

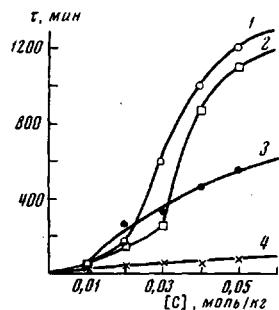


Рис. 1

Рис. 1. Влияние гетероциклического остатка на стабилизирующую способность имидазолов:

1 — 2-( $\alpha$ -тиенил)-4,5-дифенилимидаэзол; 2 — 4(5)-( $\alpha$ -тиенил)-2,5(4)-дифенилимидаэзол; 3 — 2-( $\alpha$ -фурил)-4(5)-дифенилимидаэзол; 4 — трифенилимидаэзол.  $\tau$  — период индукции, [C], моль/кг — концентрация ингибитора

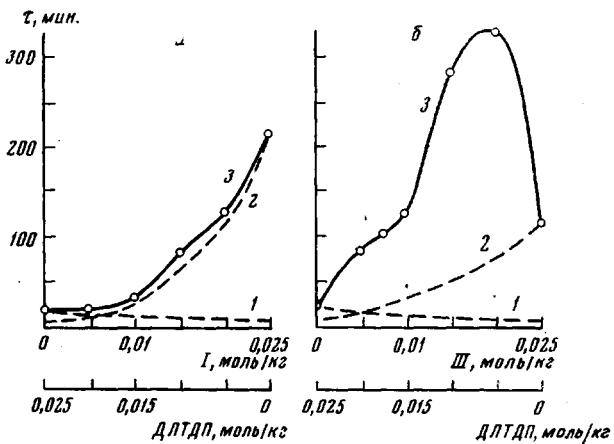


Рис. 2

Рис. 2. Влияние ДЛТДП на период индукции имидазолов:  
а: 1 — ДЛТДП, 2 — 2-( $\alpha$ -тиенил)-4,5-дифенилимидаэзол, 3 — смесь имидазола и ДЛТДП; б: 1 — ДЛТДП, 2 — 2-( $\alpha$ -фурил)-4(5)-дифенилимидаэзол, 3 — синергическая смесь фурилимидаэзол — ДЛТДП

заметному увеличению периоду индукции, так как в разрушении гидроперекиси участвует сам имидазол, а именно остаток тиофена. В то же время кислородсодержащий аналог в смеси с ДЛТДП резко увеличивает период индукции, и наблюдается явление синергизма.

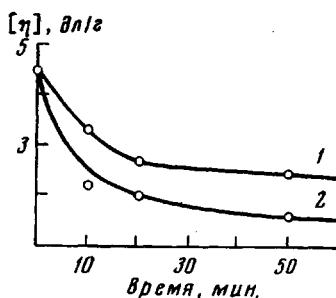


Рис. 3. Изменение характеристической вязкости полипропилена в течение периода индукции окисления в присутствии 0,02 моль/кг 2-( $\alpha$ -тиенил)-4(5)-фенил-5(4)-n-толилимидаэзола (1) и 2-( $\alpha$ -фурил)-4(5)-фенил-5(4)-n-толилимидаэзола (2)

Дополнительным подтверждением наличия различных механизмов действия является изменение характеристической вязкости полипропилена в течение периода индукции окисления в присутствии фурильного и тиенильногого стабилизатора (рис. 3). Более резкое изменение вязкости в присутствии кислородсодержащего соединения свидетельствует о наличии разветвленной реакции вырождения и падения молекулярного веса полимера.

Кроме изучения влияния гетероциклических остатков на антиокислительную способность, было проведено исследование влияния заместителей

в фенильных кольцах тиенилдифенилимидацов на величину периода индукции (рис. 4). Полученные нами данные показывают, что заместители, обладающие электронодонорным характером, увеличивают, а электроноакцепторным — уменьшают эффективность ингибитора — имидазола. Закономерность, наблюдавшая ранее для аминов и фенолов [1, 2], характерна и для производных имидазола как тиенильных, так и фурильных (таблица).

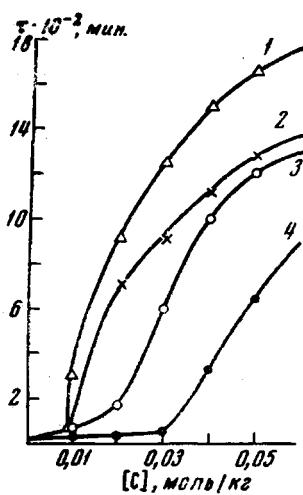


Рис. 4

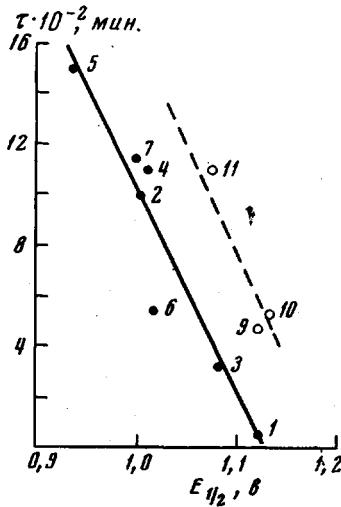


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость периода индукции  $\tau$  от характера заместителя фенильного кольца 2-(тиенил)-диарилимидацов:

1 —  $n\text{-OCH}_3$ , 2 —  $n\text{-CH}_3$ , 3 — H, 4 —  $n\text{-Cl}$

Рис. 5. Зависимость периода индукции от потенциала окисления для ряда тризамещенных имидазолов. Концентрация имидазолов 0,04 моль/кг. Номера точек соответствуют номерам соединений в таблице

При полярографическом окислении тиенил- и фурилимидацов еще раз было подтверждено влияние заместителей в фенильном кольце на эффективность антиоксиданта. При сравнении потенциала окисления соединений с величиной периода индукции оказалось, что между ними существует отчетливая линейная зависимость (рис. 5). Коэффициент корреляции, характеризующий степень приближения найденной зависимости к линейной (подсчитанный методом наименьших квадратов), для ряда тиенильных производных равен 0,94. Исключением явилось диметиламино-производное, которое, несмотря на низкий потенциал окисления, имеет небольшой период индукции. Вероятно, введение  $n$ -диметиламиногруппы в фенильное кольцо приводит к легкой окисляемости самого имидазола, что сильно понижает его антиокислительные свойства.

Фурилдиарилимидацы как менее эффективные стабилизаторы нами изучены менее подробно. Но полученные данные все же позволяют высказать мнение, что и в этом ряду наблюдается линейная зависимость  $\tau$  от  $E\eta_2$ . Сравнение серусодержащих и кислородсодержащих имидазолов ограничивается только рядом соединений типа I и III. Ограничением служит, как было отмечено в [3], наличие внутри ряда единого механизма ингибирующего действия.

### Выводы

- Изучена антиокислительная способность фурил- и тиенилдиарилимидацов на примере реакции окисления полипропилена.
- Найдено, что некоторые производные имидазола являются эффективными антиокислителями.

тивными ингибиторами, обрывающими как цепи прямого окисления, так и разрушающие гидроперекиси.

Установлена удовлетворительная корреляция между периодом индукции и потенциалом окисления в ряду тиенилдиарилимидазолов.

Мордовский государственный университет  
Институт химической физики АН СССР.

Поступила в редакцию  
7 IV 1970

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Кузьминский, Л. Г. Ангерт, Докл. АН СССР, **96**, 1187, 1954.
2. Л. П. Залукаев, В. В. Моисеев, Т. И. Есина, Сб. Синтез и исследование эффективности стабилизаторов для полимерных материалов, Центр. Черноземное изд-во, Воронеж, 1964, стр. 51.
3. В. Д. Безуглый, Полярография в химии и технологии полимеров, изд-во «Химия», 1968.
4. G. E. Penketh, J. Appl. Chem., **7**, 512, 1957.
5. Яп. пат. 8468, 1967; Chem. Abstrs, **67**, 827171, 1967.
6. Б. С. Танасейчук, С. В. Ярцева, Ж. органич. химии, **7**, 1260, 1971.
7. С. В. Ярцева, Б. С. Танасейчук, Ж. органич. химии, **7**, 1205, 1971.
8. М. С. Хлоплянкина, А. Ф. Луковников, П. И. Левин, Высокомолек. соед., **5**, 195, 1963.
9. В. В. Михайлов, П. И. Левин, Е. Н. Матвеева, Сб. Синтез и исследование эффективности химикатов для полимерных материалов, изд-во «Тамбовская правда», 1969, стр. 108.
10. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Высокомолек. соед., **5**, 1507, 1963.

#### ON THE INHIBITING ABILITY OF THIENYL- AND FURYLDIARYLIMIDAZOLES IN THERMAL-OXIDATIVE DEGRADATION OF POLYPROPYLENE

*S. V. Yartseva, P. I. Levin, L. P. Lebedeva, V. N. Shishkin,  
B. S. Tanaseichuk*

#### Summary

The inhibiting properties of furyl- and thiényldiarylimidazoles in thermal-oxidative degradation of polypropylene have been investigated. The inhibiting ability is correlated with the polarographic oxidation potential of these compounds. Thiényldiarylimidazoles show the properties of polyfunctional stabilizers.