

УДК 541.6 : 536.4

ОСОБЕННОСТИ СВОЙСТВ ПОЛИСОПРЯЖЕННЫХ СИСТЕМ  
И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ  
И МОДИФИКАЦИИ ВЫСОКОПОЛИМЕРОВ

А. А. Берлин

Развитие химии и физико-химии полимеров с системой полисопряжения явилось основой создания теплостойких органических материалов, полимерных полупроводников и катализаторов [1—3]. Наряду с этим расширение наших знаний о полисопряженных веществах позволило выявить ряд принципиальных особенностей формирования структуры, реакционноспособности и физико-химических свойств таких веществ. Основываясь на полученной информации, можно было прийти к выводу об особой перспективности создания блок- и привитых сополимеров, содержащих наряду с насыщенными участками полисопряженные фрагменты, и применения полисопряженных систем для модификации и стабилизации насыщенных полимеров [4].

В данной статье делается попытка подвести итоги проведенных в этом направлении работ и обсудить некоторые общие проблемы, связанные с применением полисопряженных систем в качестве структурообразователей и стабилизаторов термоокислительной деструкции полимеров.

**Об особенностях структуры и свойств полисопряженных систем**

При росте цепи сопряжения в соединениях, содержащих чередующиеся ординарные и кратные связи или связанные между собой ароматические ядра, поникаются потенциалы ионизации  $I$  и возрастает электронная поляризуемость и средство к электрону  $A$ .

Имеющийся экспериментальный материал, относящийся к индивидуальным многоядерным веществам (*p*-фенилены, ацены) и поливиниленам, показывает, что уменьшение  $I - A$  коррелирует с изменением физико-химических свойств полисопряженных гомологов и, в частности, сопровождается уменьшением растворимости, ассоциацией в растворах, повышением температур плавления, ростом радикальной реакционноспособности [4—6].

Введение объемистых групп или разветвление молекул уменьшает или полностью исключает отмеченную зависимость. Причиной наблюдющейся закономерности, сохраняющейся для полимеров с системой сопряжения, по нашему мнению, является образование интермолекулярных  $\pi$ -комплексов, стабильность которых растет с ростом электронной поляризации и уменьшением  $I - A$ . Сближение цепей в  $\pi$ -комплексных ассоциатах дает дополнительный выигрыш за счет интермолекулярного перекрывания  $\pi$ -электронных орбит в направлении, перпендикулярном связям, а для концевых гетероатомов — в направлении оси молекул [1, 5, 7].

В соответствии с вышеизложенным находятся недавно обнаруженные аномально высокие значения энергий стабилизации ( $\Delta H_{\pi}$ ) полисопряжен-

ных систем по сравнению с мономерными гомологами [8]. При этом оказалось, что в случае нерастворимых в органических растворителях линейных  $p$ -полифениленов значение  $\Delta H_{\text{п}}$  превышает 40 ккал/звено [5], а для полипиридинов достигает еще больших значений ( $\approx 80$  ккал/звено) [9]. Разумеется, указанные значения энергий стабилизации не могут быть отнесены за счет внутримолекулярного обменного взаимодействия. Эти данные подтвердили ранее высказанную гипотезу о наличии в полисопряженных системах сильных межмолекулярных взаимодействий, в основном обуславливающих их термическую стабильность и особенности физико-химических свойств [10]. По-видимому, для пространственно незатрудненных полисопряженных систем межмолекулярное  $\pi$ -электронное взаимодействие дает несравненно больший вклад, чем энергия внутримолекулярной делокализации. Вытекающая отсюда высокая склонность полимеров с системой сопряжения к образованию прочных ассоциатов подтверждается электронно-микроскоческими исследованиями, показавшими наличие в аморфных полимерах с системой полисопряжения (полиарилакетилены, полиарилены и др.) вторичных сферических образований размером до 250—500 мк, слагающихся из анизодиаметрических частиц размером  $\sim 10$ —50 мк [5].

Установлено, что при растворении полимеров с сопряженными связями сферические агрегаты разрушаются при малых изменениях слагающих их частиц. Имеющиеся теоретические данные указывают на то, что свойства высокомолекулярных сопряженных полиенов могут быть объяснены выравниванием валентности [11]. Известны экспериментальные работы, из которых следует уменьшение степени альтернирования двойных и одинарных связей для первых членов винилогического ряда полиенов [5]. Отсюда следует вывод, что при росте цепи полисопряжения возможно сближение замещающих групп и атомов вследствие уменьшения размера одинарных связей. Поэтому при соответствующей конформации и длине цепи полисопряжения электронное отталкивание сблизившихся групп или атомов делает невыгодным копланарное расположение звеньев, а следовательно, ослабляет обменное взаимодействие  $\pi$ -орбиталей.

Таким образом, в полимерах с сопряженными связями средняя величина эффективного сопряжения, условно выражаемая числом копланарных звеньев (блок сопряжения), меньше рассчитанной по среднему коэффициенту полимеризации при допущении копланарности структурных элементов. Наряду с этим при синтезе полисопряженных систем или последующих их превращениях возможны процессы локального распаривания  $\pi$ -электронов, изомеризация или присоединения к кратным связям, приводящие к нарушению обменного взаимодействия.

В общем можно утверждать, что макромолекулы полисопряженных систем нельзя рассматривать как абсолютно жесткие структуры. Для них в зависимости от химического строения и конформации макромолекул возможно как ослабление обменного взаимодействия благодаря повороту звеньев на угол  $\theta \leqslant 90^\circ$ , так и локальный разрыв цепи сопряжения ( $\theta = 90^\circ$ , изомеризация, распаривание  $\pi$ -электронов, присоединение к кратным связям).

Проведенные исследования, подтверждающие указанные особенности строения полисопряженных систем, сводятся к следующему:

1. Исследование вторых моментов ЯМР широких линий в широком интервале температур (до  $-196^\circ$ ) для различных полиариленов показало, что в этих веществах проявляются врачательные степени свободы, и фрагменты цепи расположены не копланарно, а повернуты под углом  $\theta = 20$ — $45^\circ$ .

2. Изучение спектров поглощения и люминесценции полимеромолеклических фракций полифенилацетиlena, полиариленов, политолана и полимеров 1,4-дифенилбутадиена со средним коэффициентом полимериза-

ции 12—15—50—70 позволило установить, что средние блоки сопряжения включают от 2—3 до 5—8 звеньев.

3. В результате исследования ЯМР высокого разрешения и электронных спектров полифенилацетилена, полученного термической полимеризацией при  $150^\circ$  (ПФАТ) и полимеризацией на комплексных катализаторах при  $50—70^\circ$  (ПФАЦ), было установлено различие конформации макромолекул и средней величины блока сопряжения  $n_s$  в зависимости от условий синтеза полимера [5,12]: ПФАТ — *транс-S*-циклоидная;  $\theta \cong 60^\circ$ ;  $n_s = 2—3$ ; ПФАЦ — *цик-S*-циклоидная;  $\theta \cong 30^\circ$ ;  $n_s = 5—7$ .

Весьма существенно, что полисопряженные системы одной химической природы, но отличающиеся величиной  $n_s$ , резко отличаются по своим физическим и химическим свойствам. Так ПФАЦ ассоциирован в растворах, характеризуется большей полярностью ( $\mu_{\text{eff}} = 0,93$  дебая вместо 0,26 дебая для ПФАТ на звено) и более реакционен, чем ПФАТ.

Таким образом, в полисопряженных системах может проявляться изомерия, обусловленная различием в величине среднего блока сопряжения или распределением полисопряженных полимергомологов по величинам эффективного сопряжения [1, 4]. Отмеченное выше уменьшение ионизационного потенциала при росте цепи полисопряжения обуславливает способность полимеров с системой сопряжения образовывать прочные комплексы с переносом заряда с различными электрофилами [13].

Наряду с этим, рост цепи сопряжения приводит к уменьшению энергии  $S - T$ -перехода. При достаточной длине цепи в таких системах появляются низколежащие триплетные уровни, по энергии перехода сравнимые с  $kT$  [11, 14]. При этом размер полисопряженной цепи, при которой реализуется эта возможность, соответствует значениям, наблюдаемым для полисопряженных систем (до 50—70 звеньев) при учете некопланарности составляющих ее звеньев [5, 10]. Образующиеся в результате  $S - T$ -перехода спины стабилизированы внутри- и межмолекулярным  $\pi$ -электронным обменным взаимодействием по системе сопряжения и слабо взаимодействуют с акустическими колебаниями решетки, вследствие чего возникающее триплетное состояние характеризуется необычно большим временем жизни. В тех случаях, когда образование ионизированного состояния делается энергетически выгодным (наличие полярных групп и гетероатомов, сольватация средой с высокой диэлектрической постоянной и др.), возможен одноэлектронный межмолекулярный перенос триплетных спинов с образованием комплекса с переносом заряда [15].

Развитые выше представления о наличии в полисопряженных системах низколежащих триплетных состояний объясняют причину возникновения в них парамагнитных центров (ПМЦ) в мягких условиях синтеза. Эти данные дополняют ранее сформулированную нами бирадикальную гипотезу парамагнетизма полисопряженных систем [16].

В хорошем согласии с высказанным находятся известные экспериментальные факты [3, 16] и недавно обнаруженное в полисопряженных системах явление термовозбуждения парамагнетизма [17].

Рассматривая обменное взаимодействие спинов в возбужденной макромолекуле с комплексующейся с ней цепью полимергомолога, можно допустить, что в таких ассоциатах наряду с межмолекулярным  $\pi$ -электронным взаимодействием может реализоваться межмолекулярное обменное взаимодействие спинов с  $\pi$ -электронами полисопряженной системы [4, 5]. Поэтому такие системы следует рассматривать как комплексы с переносом спина [5].

При повышении концентрации ПМЦ возрастает роль межмолекулярного спин-спинового взаимодействия, обуславливающего образование прочных ассоциатов, в которых подобно стабильным бирадикалам [18] макромолекулы соединены слабой связью, близкой, но превышающей зна-

чения энергии связи в гексафенилэтане ( $E \approx 10$  ккал/моль), его аналогах и бирадикальных димерах [18].

Мы полагаем, что отмеченное выше высокое значение энергий стабилизации в полисопряженных полимерах обусловлено, в основном, образованием подобных межмолекулярных связей за счет спин-спинового взаимодействия. Обменное взаимодействие свободных спинов с π-электронами комплексующихся диамагнитных макромолекул полисопряженных полимеров повышает вероятность заселения их триплетных уровней, а следовательно, изменяет реакционноспособность и ряд физико-химических свойств. Такой эффект действительно был обнаружен и назван эффектом локальной активации [19].

Экспериментально было показано, что парамагнитные полимеры с системой сопряжения оказывают влияние как на реакционноспособность, так и на электрофизические свойства комплексующихся с ними молекул, содержащих кратные и сопряженные связи [4, 16, 20–22]. Ниже будет показана роль этого эффекта в реакциях взаимодействия полисопряженных систем с радикалами и в процессах ингибирования деструкции полимеров полисопряженными системами.

### Радикальная реакционноспособность и ингибирующая активность полисопряженных систем

Необходимость повышения температурных пределов эксплуатации полимерных материалов делает особо актуальной проблему поиска стабилизаторов, эффективных при высоких температурах.

Работы в этом направлении вряд ли могут быть плодотворными, если базироваться на общепринятом принципе, основанном на обрыве цепи за счет взаимодействия радикалов с ингибиторами — переносчиками водорода, так как в этом случае: 1) возможно возрастание инициирующей роли ингибиторных радикалов при повышенных температурах и 2) при термокислении не исключается инициирующая роль ингибитора в реакциях вырожденного разветвления [23].

Решение проблемы высокотемпературного ингибирования процессов деструкции требует принципиально иного подхода. По-видимому, в этом случае могли бы быть эффективными термостойкие вещества, способные в условиях термического воздействия переходить в возбужденное состояние и образовывать с инициирующими деструкцию радикалами или ионами комплексы с переносом заряда, распадающиеся с образованием неактивных продуктов. Иными словами, вместо механизма, основанного на переносе водорода, предлагается принцип «прилипания» ведущего цепи радикала к электронодонорному ингибитору. Подобный механизм ранее рассматривался для ингибирования окисления углеводородов при комнатной и умеренных температурах [24–27] без учета термического возбуждения ингибитора и переноса электрона на комплексующиеся с ним молекулы.

В свете сказанного большой интерес в качестве стабилизаторов высокотемпературной деструкции полимеров представляют полисопряженные системы. Действительно, последние состоят из диамагнитных и парамагнитных полимергомологов, связанных в π-комплексные ассоциаты, в которых может реализоваться активирующее влияние ПМЦ (см. выше). Поэтому такие вещества обладают более выраженными электронодонорными свойствами, чем их мономерные аналоги, проявляют высокую способность образовывать комплексы с переносом заряда и реагировать с радикалами и перекисными соединениями.

Регулируя состав, молекулярно-весовое распределение и содержание ПМЦ представляется возможным изменить эффективность этих ингибиторов при умеренных и высоких температурах, а также создавать системы, способные ингибировать ионную деструкцию, а также процессы

деструкции, инициируемые фото- и радиационным облучением. К тому же очень малая летучесть и высокая термостабильность полисопряженных систем позволяет использовать их в качестве стабилизаторов при сравнительно высоких температурах, в вакууме и в тонких слоях.

Исследование взаимодействия полисопряженных полимеров с  $\alpha, \alpha'$ -дифенил- $\beta$ -пикрилгидразилем (ДФПГ) и пероксикумильным радикалами на примере полифенилацетиленов привело к выводу, что реакционноспособность фракций полимера увеличивается с ростом молекулярного веса и содержания ПМЦ [28, 29] (рис. 1). Наряду с этим было показано, что при прочих равных условиях ( $M_n$ , содержание ПМЦ, условия реакции) радикальная реакционноспособность полисопряженных полимеров зависит от величины эффективного сопряжения.

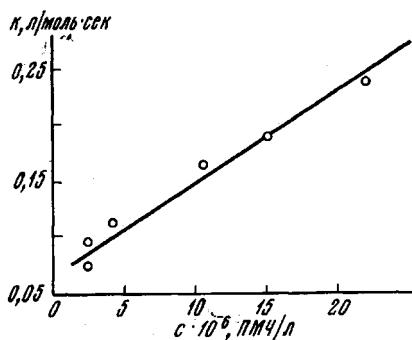


Рис. 1

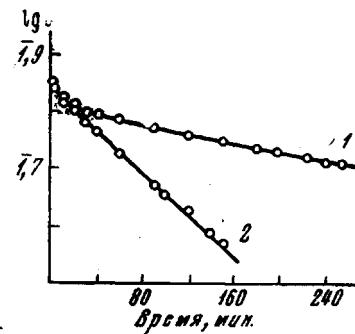


Рис. 2

Рис. 1. Изменение реакционноспособности фракций каталитического ПФА по отношению к  $\alpha, \alpha'$ -дифенил- $\beta$ -пикрилгидразилю от содержания в них ПМЦ

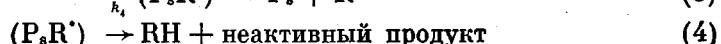
Рис. 2. Сравнение реакционноспособности ПФА при взаимодействии с  $\alpha, \alpha'$ -дифенил- $\beta$ -пикрилгидразилем: ПФА термической ( $M_n = 1100$ ) (1) и каталитической полимеризации ( $M_n = 1050$ ) (2)

Такой вывод следовал из сравнения скорости гибели ДФПГ при реакции с фракциями полифенилацетилена (ПФА), полученного термической полимеризацией при  $150^\circ$  (блок сопряжения из 3–4 звеньев) и полимеризацией с  $(C_2H_5)_3Al - TiCl_3$  при  $50-70^\circ$  (блок сопряжения из 5–7 звеньев). Оказалось, что увеличение эффективного сопряжения, а следовательно, уменьшение энергии возбуждения повышает реакционноспособность полисопряженных систем (рис. 2).

Различие в реакционноспособности указанных полимеров фенилацетилена проявляется также в различии порядка реакции ингибиранного ПФА окисления кумола в присутствии азо-бис-изобутиронитрила. Так, оказалось, что для каталитического ПФА скорость окисления обратно пропорциональна концентрации ингибитора в степени 0,5, а для термического — соответствует первому порядку по радикалу. Приведенные данные показывают, что в случае полисопряженных систем мы действительно встречаемся с новым типом изомерии, обусловленной пространственным расположением структурных элементов макромолекул, которые определяют среднее значение блока сопряжения. Этот тип изомерии, по-видимому, играет большую роль в химии полисопряженных систем.

Не менее важной особенностью радикальной реакционноспособности полисопряженных систем является резко выраженное увеличение скорости процесса с ростом диэлектрической постоянной среды  $\epsilon$ . При этом зависимость константы скорости от  $\epsilon$  среды описывается уравнением Киркууда (рис. 3); отсюда следует, что реакция идет через активированный комплекс, в котором поляризация реагентов больше, чем в исходном состоянии.

Основываясь на кинетических данных, можно предложить следующую схему взаимодействия полисопряженных полимеров с радикалами:



Первой стадией является стадия сольватации реакционного центра молекулы полимера ( $P$ ) растворителем ( $S$ ). Затем идет образование активированного ПМЦ промежуточного полярного донорно-акцепторного комплекса между реагирующей молекулой и радикалом ( $R^\cdot$ ), а затем его распад по реакции (3) или (4).

Согласно приведенной схеме, выражение для скорости гибели радикалов имеет вид

$$-\frac{d[R^\cdot]}{dt} = \frac{k_2 k_4 [P_s] [R^\cdot]^2}{k_3 + k_4 [R^\cdot]}$$

Как видно из уравнения, в реакции ДФПГ с полимером может наблюдаться первый и второй порядок по радикалу. В том случае, когда скорость распада комплекса по уравнению (3) велика, имеет место второй порядок по радикалу. Этот случай соответствует взаимодействию катализитического ПФА с пероксикумильным радикалом. Если же реакция протекает так, что  $k_4 [R^\cdot] > k_3$ , то должен экспериментально обнаружиться первый порядок по радикалу, как это имеет место в случае ПФАТ.

Приведенные выше и ряд других данных указывают на то, что в отношении радикальной реакционноспособности полисопряженные системы принципиально отличаются от ранее исследовавшихся индивидуальных  $\pi$ -сопряженных соединений, а именно: 1) их активность определяется не общим числом делокализованных  $\pi$ -электронов, а средним эффективным сопряжением, связанным с молекулярной и надмолекулярной структурой полимера; 2) на реакционность оказывают влияние содержащиеся в них ПМЦ (эффект локальной активации); 3) при реакциях полисопряженных систем с радикалами резко повышается роль полярного переходного состояния, реализующегося, вероятно, вследствие повышения электронодонорных свойств субстрата, активированного ПМЦ.

Более полная информация о роли ПМЦ в реакционности полисопряженных систем была получена при исследовании ингибирующей активности ряда мономерных и полимерных сопряженных систем при термоокислении церезина. Так, при сравнении ингибирующей активности аценов при окислении церезина ( $160-200^\circ$ ) было показано, что более высокая эффективность действия нафтацена и пентацена по сравнению с антраценом связана не только с уменьшением энергии  $S-T$ -перехода, но и с активирующим влиянием присутствующих в них ПМЦ [30-32]. В связи с этим был исследован пиролиз антрацена ( $400-450^\circ$ ) и влияние образующегося при пиролизе парамагнитного полимера (олигоантрацен с  $M_n = 800-1100$ ) на радикальную реакционноспособность и ингибирую-

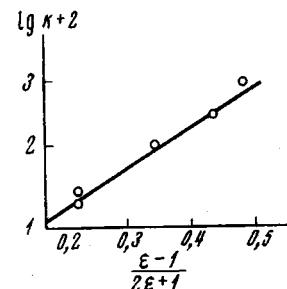


Рис. 3. Подчинение скорости реакции взаимодействия катализитического ПФА с  $\alpha,\alpha'$ -дифенил- $\beta$ -пиридингидразилом уравнению Кирквуда

шую активность антрацена [32]. При этом было установлено, что антрацен способен образовывать прочные комплексы с олигоантраценом [20, 21], показано активирующее влияние олигомера и выявлена экстремальная зависимость индукционных периодов от концентрации ПМЦ смесей антрацена с олигоантраценом (рис. 4) [32, 33].

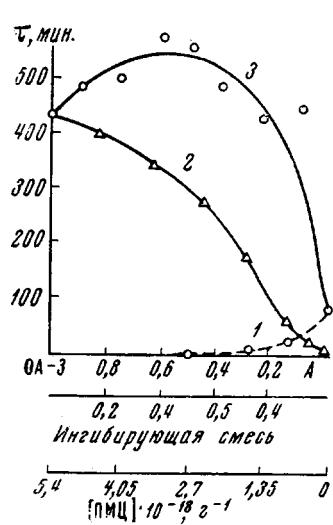


Рис. 4

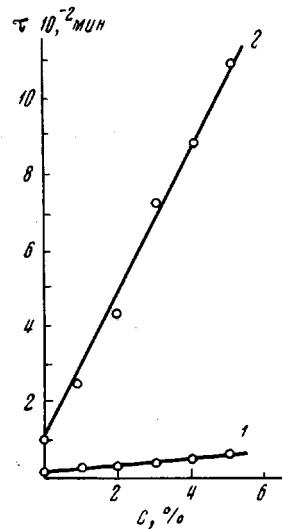


Рис. 5

Рис. 4. Зависимости индукционного периода ( $\tau$ ) окисления перезина при  $180^\circ$  от состава смеси антрацен (А) — олигоантрацен (ОА) (содержание  $5 \cdot 10^{18}$  спин/г) при суммарной концентрации 0,33 моль/кг: 1 — антрацен; 2 — ОА; 3 — смесь антрацен + ОА

Рис. 5. Зависимость периодов индукций при окислении перезина от концентрации антрацена при постоянной дозировке ОА,  $150^\circ$ ;  $P_{O_2} = 760$  мм: 1 — в присутствии 0,1 вес.% ОА ( $2,0 \cdot 10^{18}$  спин/г); 2 — в отсутствие ОА

Интересно отметить, что активирующее влияние ПМЦ возрастает при увеличении концентрации антрацена, хотя последний в чистом виде мало эффективен (рис. 5). Эти особенности полисопряженного ингибитора делаются понятными, если учесть, что при термоокислении может протекать окислительная дегидрополиконденсация, приводящая к образованию парамагнитного полимера и что ПМЦ активирует этот процесс [4].

Имеющиеся пока еще неполные данные о влиянии природы парамагнитной добавки на эффективность ее действия в качестве активатора показали, что проявлению эффекта локальной активации способствует общность химической природы полисопряженного диамагнитного и парамагнитного вещества [32]. В соответствии с данными о radicalной реакционноспособности полисопряженных систем находятся результаты работ, в которых показано резкое повышение ингибирующей активности полисопряженной системы при увеличении полярности окисляемого вещества [15].

Для понимания роли ПМЦ в ингибировании термоокислительной деструкции в присутствии полисопряженных систем представляло интерес выяснить изменение интенсивности сигнала ЭПР ингибирующей системы по ходу окисления. Это исследовано на примере термоокисления ( $160$ — $200^\circ$ ) перезина в присутствии фракций олигоантрацена с различным содержанием ПМЦ ( $c = 10^{17}$ — $10^{18}$  спин/г) (рис. 6) [34].

Быстрый рост парамагнетизма в начале периода индукции обусловлен, вероятно, протеканием процесса окислительной дегидрополиконденсации ингибитора под влиянием ПМЦ и участвующих в окислении перекисных

радикалов. Конкурирующей реакцией, приводящей к уменьшению концентрации ПМЦ является реакция их гибели при непосредственном взаимодействии с перекисными радикалами.

Наличие остаточного парамагнетизма на глубоких стадиях окисления, по-видимому, связано с микрогетерогенным характером реакции

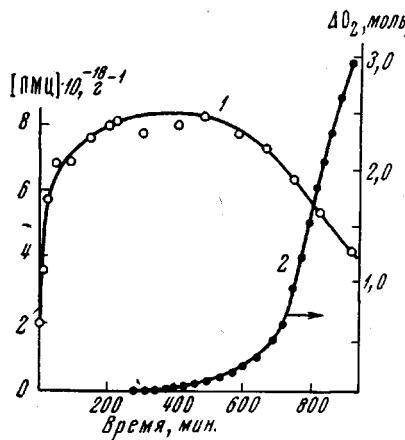


Рис. 6

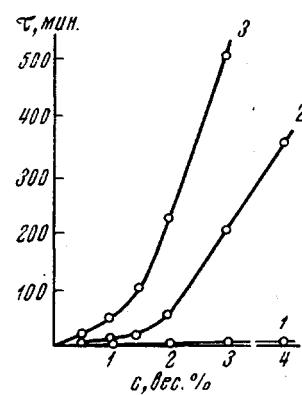


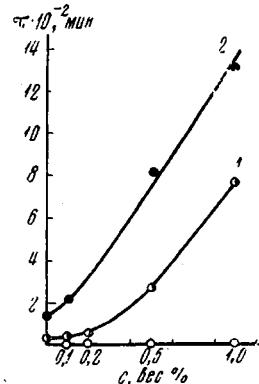
Рис. 7

Рис. 6. Изменение содержания ПМЦ (1) и поглощение кислорода при окислении церезина в присутствии 3 вес.% смеси антрацен - ОА,  $180^\circ$ ;  $P_{O_2} = 760$  мм (2)

Рис. 7. Периоды индукции окисления церезина в присутствии антрацена (1) и смесей антрацена с ОА, содержащими  $2.3 \cdot 10^{17}$  (2) и  $2 \cdot 10^{18}$  спин/г (3)

ингибирования, протекающей главным образом на поверхности ассоциатов полисопряженных молекул. На примере комплексов антрацена с олигоантраценом в ингибиранном окислении парафиновых углеводородов было показано существование критических концентраций ингибитора и возможность их уменьшения при увеличении дозировок ПМЦ, вносимых полисопряженным олигомером (рис. 7) [34]. Это указывает на эффективность полисопряженных систем в качестве антиоксидантов, активирующую роль ПМЦ и возможность регулирования активности ингибитора изменением соотношения диамагнитных и парамагнитных молекул.

Рис. 8. Зависимость периодов индукции при окислении церезина от концентрации дидецилсульфида при постоянной концентрации термолизованного антрацена ( $2.5 \cdot 10^{17}$  спин/г,  $180^\circ$ ;  $P_{O_2} = 760$  мм): 1 - 1, 2 - 2 вес. %



Следует отметить, что к концу индукционного периода, когда концентрация ПМЦ ингибитора заметно уменьшается, в окисленном веществе накапливаются перекисные соединения. По-видимому, в этом случае ослабляется способность полисопряженных систем образовывать прочные комплексы с перекисями. В связи с этим делается понятной причина

очень высоких синергических эффектов, наблюдавшихся при совместном действии полисопряженных макромолекул и веществ, способных разрушать перекиси по молекулярному механизму (например сульфиды, фосфиты) (рис. 8) [32].

Для получения информации о реакционности полимергомологических смесей полисопряженных макромолекул в качестве моделей исследовались комплексы антрацена с нафтаценом и пентаценом [34, 35]. В результате

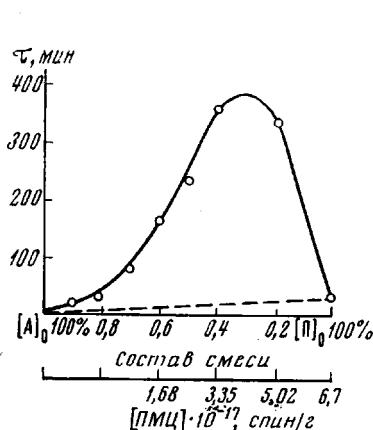


Рис. 9

Рис. 9. Зависимость индукционного периода при окислении церезина ( $180^\circ$ ;  $P_{O_2} = 760 \text{ мм}$ ) от состава ингибирующей смеси антрацен — пентацен и от содержания ПМЦ (суммарная концентрация  $0,1 \text{ моль/кг}$ )

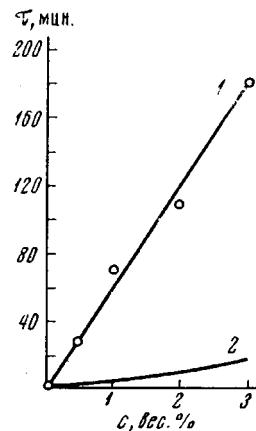


Рис. 10

Рис. 10. Зависимость периодов индукции окисления церезина ( $180^\circ$ ;  $P_{O_2} = 760 \text{ мм}$ ) от концентрации эквимолярного комплекса тетрагидрианэтилен — антрацен (1), аддитивная кривая (2)

этих работ было установлено, что антрацен и пентацен в исследованных концентрациях в отдельности являются слабыми ингибиторами, а совместное их введение в окисляемый церезин или олигопропилен резко увеличивает индукционный период (рис. 9). Увеличение ингибирующего действия сверх аддитивного наблюдалось также при использовании смесей антрацена с нафтаценом и нафтацена с пентаценом, причем в последнем случае были получены наибольшие эффекты. Этот результат коррелирует с данными о соотношении констант равновесия аценовых комплексов, согласно которым для системы нафтацен — пентацен оно в 70 раз выше, чем для системы антрацен — нафтацен [34, 35]. При этом оказалось, что в условиях термоокисления в смесях аценовых углеводородов возрастает содержание ПМЦ, по-видимому, вследствие окислительной сополиконденсации. В этом отношении эти системы напоминают комплексы и аддукты тетрагидрианэтилена и антрацена, являющиеся эффективными антиоксидантами в отличие от составляющих их ингредиентов (рис. 10) [32]. Приведенные данные указывают на целесообразность применения в качестве ингибиторов  $\pi$ -комплексов индивидуальных полисопряженных соединений.

Наряду с этим исследование реакционности смесей аценовых углеводородов дает основание для утверждения о том, что в случае полисопряженных систем полимергомологии образуют  $\pi$ -комплексные ассоциаты, в основном определяющие реакционность системы. Основываясь на сказанном, можно рассчитывать на направленное регулирование ингибирующей активности полимера с системой полисопряжения как путем варьирования концентрации ПМЦ, так и за счет изменения молекулярно-весового распределения или образования  $\pi$ -комплексов с электроноакцепторными веществами.

Для выяснения участия ингибиторов в разветвлении цепей представлялось необходимым разработать метод, позволяющий производить эту оценку с использованием простых экспериментальных приемов. Для решения такой задачи были выведены уравнения, связывающие исходную концентрацию ингибитора со временем поглощения определенного небольшого количества кислорода [34, 36]. При этом должны соблюдаться следующие условия: 1) количество поглощенного кислорода ( $\Delta O_2$ ) значительно меньше

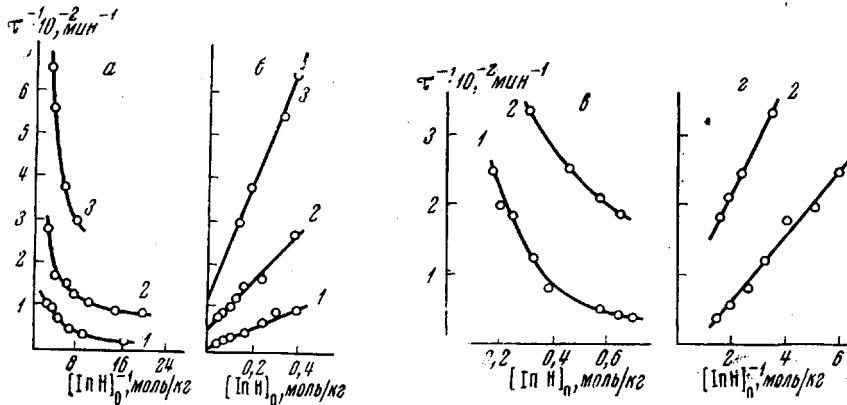


Рис. 11. Зависимость  $\tau^{-1}$  от концентрации ингибитора при окислении полипропилена в присутствии олигоантрацена ( $2.5 \cdot 10^{17}$  спин/е) (а, б) и бисфенола 22–46 (с, д)

шее исходных количеств ингибитора  $[InH]_0$ , поэтому концентрация ингибитора принимается практически неизменной в течение этого отрезка времени; 2) время поглощения кислорода ( $t_n$ ) меньше периода индукции  $\tau$ .

Если основную роль в инициировании играет реакция взаимодействия ингибитора с кислородом, то конечное уравнение выглядит как

$$1/t_n \cong a + b/[InH]_0 \quad (1)$$

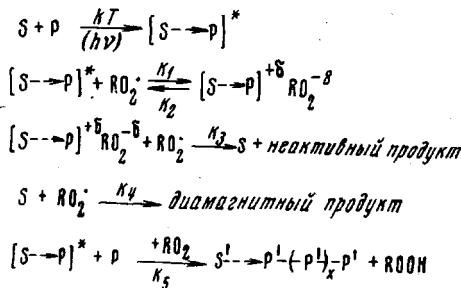
в том случае, когда антиоксидант не принимает участия в инициировании, уравнение записывается так

$$1/t_n \cong a' + b'/[InH]_0, \quad (2)$$

где  $a, a', b, b'$  — постоянные величины.

Экспериментальные результаты по ингибированию бисфенолами хорошо согласуются с первой схемой, в то время как окисление в присутствии полисопряженных систем удовлетворительно описывается второй схемой, предполагающей отсутствие или малые значения инициирующей роли антиоксиданта (рис. 11).

Совокупность вышеприведенных данных позволяет предложить следующий механизм ингибитирующего действия и радикальной реакционноспособности полисопряженных систем, содержащих ПМЦ [32, 34]



где  $S$  — парамагнитный полимер;  $P$  — полисопряженная молекула;  $P'$  — вновь образуемый парамагнитный полимер.

По-видимому, на первой стадии ингибиования происходит образование комплексов с переносом заряда между имеющими сравнительно высокий молекулярный вес полисопряженными молекулами, содержащими ПМЦ, и диамагнитными молекулами ингибитора, окружающими их. Это сопровождается поляризацией молекул ингибитора и повышением вероятности  $S-T$ -переходов под влиянием ПМЦ.

В возбужденном бирадикальном состоянии молекула ингибитора взаимодействует с радикалом  $\text{RO}_2^\cdot$ , который «прилипает» к ингибитору, образуя стабильный комплекс, возможно, с передачей электрона и образованием ионной пары.

Указанные комплексы реагируют с вновь образующимися перекисными радикалами, приводя к получению продуктов превращения ингибиторов (антрахинон в случае антрацена) и, вероятно, освобождению ПМЦ. Последние могут начинать процесс снова или образовывать диамагнитные вещества при взаимодействии с радикалами.

Рост концентрации ПМЦ на ранних стадиях окисления, по-видимому, обусловлен дегидрополиконденсацией ингибитора (реакция (5)), превращающейся в полимеры с более развитой цепью сопряжения.

Этот процесс сопровождается ухудшением растворимости и гибелью ПМЦ (реакция (4)), что приводит к уменьшению ингибирующей активности полисопряженного вещества или катализу деструктивных превращений субстрата. Сказанное объясняет экстремальный характер зависимости индукционных периодов от концентрации ПМЦ и их изменения в ходе окисления, а также ряд других экспериментальных фактов.

### Применение полисопряженных систем в качестве высокотемпературных стабилизаторов и структурообразующих добавок

Высокая термическая стабильность полисопряженных систем, их способность к активируемому ПМЦ тепловому  $S-T$ -переходу и широкие возможности регулирования радикальной реакционноспособности без существенного участия в процессах вырожденного разветвления открывают перспективы решения проблемы высокотемпературной стабилизации олигомерных и полимерных веществ.

Проведенные исследования подтвердили правильность такого прогноза. Так, на примерах ингибиированного термоокисления церезина ( $160-200^\circ$ ) и термоокислительной деструкции поливинилхлорида ( $175-220^\circ$ ) было показано повышение эффективности ингибирующего действия ряда полисопряженных систем (полиантрацен и его комплексы с антраценом, ПФА, полиазофенилен и др.) при повышении температуры термоокисления [38-40].

Более четкие данные по этому вопросу приведены в работе [33], в которой проведено сравнительное исследование ингибирующей активности полимерных продуктов дегидрополиконденсации антрацена (ПА), содержащих  $2,3 \cdot 10^{17}$  спин/г, и  $2,2'$ -метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенола) (БФ) при  $160, 180$  и  $200^\circ$ . При этом оказалось, что при повышении температуры на  $40^\circ$  относительная эффективность ингибиования ПА по сравнению с БФ увеличилась в 8,5 раз.

В соответствии с вышеизложенным находятся данные, иллюстрирующие способность полисопряженных систем ингибировать термоокислительную деструкцию различных полимеров в широком интервале температур (до  $400^\circ$ ) (рис. 12, 13). Такой вывод следует из исследований ингибиированного полисопряженными системами термоокислительного «старения» полиэтилентерефталата [41], полиарилатов [42], поликарбонатов [43, 44],

ароматических полиуретанов и полиамидов [32, 45], полисилоксанов [32, 46, 47], полиолефинов [32, 34], поливинилхлорида [38, 39, 48], полиформальдегида [49] и др. [32].

Весьма существенно, что полисопряженные системы способны ингибировать термоокислительную, фото- и радиационную деструкции не только линейных, но и пространственно-сетчатых полимеров (фенопласти [37], отверженные олигоэфиракрилаты [50, 51] (рис. 14). Следует отметить, что растворимые в мономерах или олигомерах полисопряженные макро-

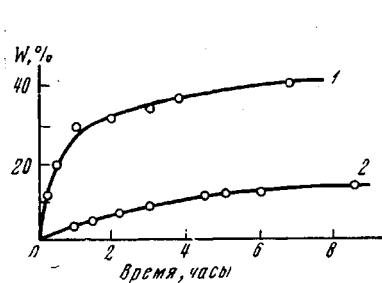


Рис. 12. Ингибиование термоокислительной деструкции наполненного диметилсилоксанового каучука при 350°:

1 — в отсутствие добавки; 2 — с 2% полимера с системой сопряжения ( $8 \cdot 10^{17}$  спин/г); W — потеря веса

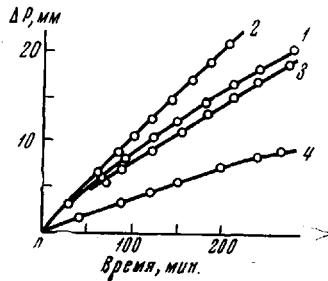


Рис. 13. Ингибиование термоокисления поликарбоната при 270° и  $P_{O_2} = 650$  мм без добавок (1) и с 2% неозона Д (2); бисфенола 22-46 (3); полисульфонтрацена ( $5 \cdot 10^{18}$  спин/г) (4)

молекулы тормозят окислительную деструкцию при сравнительно высоких температурах (полиарилацетилены, сополиарилены) и не препятствуют радикальной полимеризации при умеренных температурах (80—100°). Оставаясь в образующемся полимере, они являются эффективными стабилизаторами процессов деструкции при термоокислительном, фото- или радиационном воздействии.

Разумеется, эти особенности полисопряженных систем имеют большое значение для решения проблемы стабилизации жестких и эластичных материалов, образующихся при химическом формировании полимеризационноспособных олигомеров или мономеров [50].

В настоящее время еще не представляется возможность вывести общие закономерности, позволяющие установить связь между химической природой полисопряженных систем, их физико-химическими свойствами и ингибирующей активностью. Тем не менее, базируясь на имеющемся экспериментальном материале, можно показать, что включение в цепь ациклического и ароматического сопряжения гетероатомов (например N, S), усиливающих электронодонорные свойства таких систем, так же, как и применение ряда полисопряженных гетероциклических полимеров и π-комплексов, позволяет достичь значительных результатов при стабилизации различных полимеров. При этом наиболее целесообразно использовать фракции полимеромологов полисопряженных систем со сравнительно небольшим средним молекулярным весом ( $\bar{M}_n = 600—800$ ; 5000—7000) и концентрацией ПМЦ  $\leq 10^{18}$  спин/г, способные совмещаться с стабилизируемым веществом.

В ходе исследования ингибиции полисопряженными системами фотоокисления и термоокислительной деструкции полиарилатов и фенольформальдегидных резитов при 350—400° было обнаружено влияние малых добавок полисопряженных систем на надмолекулярную структуру и физико-механические свойства линейных и сетчатых полимеров.

Табл. 1, 2 иллюстрируют повышение механической прочности и стабильности к УФ-облучению аморфного полиарилата типа Д-4 при введении малых количеств (0,1—1,0%) некоторых полимеров с системой сопряжения,

содержащих  $5 \cdot 10^{17} - 2 \cdot 10^{18}$  спин/г [51]. Изменение прочности в зависимости от концентрации полисопряженных систем имеет экстремальный характер (см. табл. 2).

Электронно-микроскопические исследования оттененных угольных реплик, снятых с травленых срезов полиарилатов, показали, что введение 0,1—1 % полисопряженных систем приводит к переходу от глобул к плотным молекулярным образованиям, имеющим сферическую или более вытянутую вдоль одной оси форму. Размеры таких образований до определен-

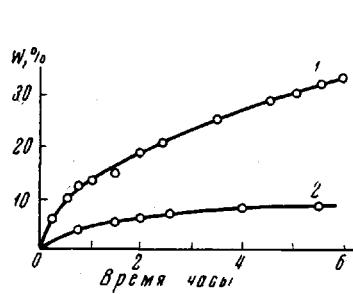


Рис. 14

Рис. 14. Ингибиование термоокисления сетчатого полимера на основе диметакрилата — бисдиэтиленгликольфталата при 200°:

1 — без добавок; 2 — 5% термообработанного ПФА

Рис. 15. Влияние добавки термообработанного ПФА на прочность статистическому изгибу фенолформальдегидного резита

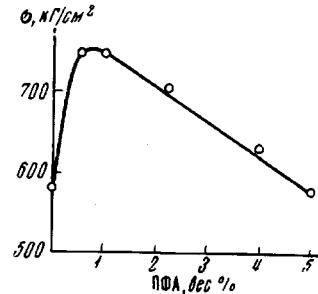


Рис. 15

ного предела (1—2 % добавки) растут с увеличением количества введенного полисопряженного олигомера и в некоторых случаях достигают размера 5—10 мк. Наблюдавшиеся структуры сохраняются в течение длительного периода старения полиарилата и разрушаются по мере уменьшения его физико-механических свойств. Аналогичное разрушение структуры наблюдается также в тех случаях, когда полисопряженные олигомеры введены в значительно большем количестве ( $\leq 3$ —5 %).

Подобные эффекты наблюдались на фенолформальдегидных резитах, полученных отверждением резолов или новолак-уротропиновых смесей с добавкой полифенилацетилена или полифенилена [52]. Оказалось, что введение полисопряженных олигомеров в количестве до 0,5—1 % повышает прочностные характеристики отверженного резита и что этот эффект в зависимости от дозировки добавки или концентрации парамагнитных центров также имеет экстремальный характер (рис. 15). Исследование реплик с травленых срезов позволило установить появление упорядоченности и плотной упаковки структурных элементов отверженного резита.

Таблица 1

Физико-механические свойства пластика на основе полиарилата Д-4, модифицированного добавками полисопряженных веществ

Тип добавки	Ударный изгиб, кГ/см <sup>2</sup>	Врем. сопротивление статистическому изгибу, кГ/см <sup>2</sup>	Врем. сопротивление растяжению, кГ/см <sup>2</sup>
Без добавки	3—7	640	450
Термолизованный антрацен (АП)	20—40	890	500
Полиарилен типа ПФК	18—23	820	685
Полиазоарилалкилен	20—23	686	—

Примечание. Количество добавки 1 %.

Влияние полисопряженных полимеров на структурообразование и физико-химические свойства наблюдалось также и в случае кристаллических полимеров [53]. Возможный механизм наблюдавшегося эффекта, по-видимому, состоит в следующем. Как указывалось, полисопряженные системы обладают ясно выраженными электронодонорными свойствами, зависящими от содержания в них ПМЦ. При контакте таких систем с полярными полимерами могут образовываться донорно-акцепторные комплексы при участии дипольных групп полимерных цепей. Такое взаимодействие полимерного вещества, по-видимому, реализуется в микрогетерогенной системе на поверхности ассоциатов полисопряженных макромолекул (см. выше). В результате ослабляется межмолекуляр-

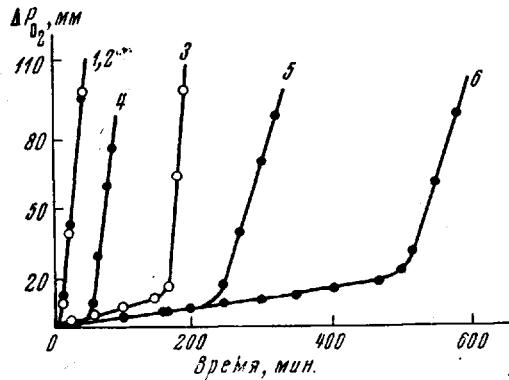


Рис. 16

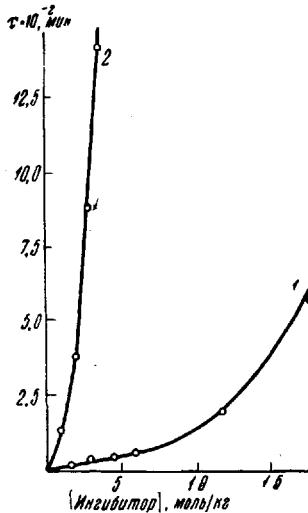


Рис. 17

Рис. 16. Кинетические кривые поглощения кислорода 1,4-цикло-полибутадиеном при 160°,  $P_{O_2} = 760$  мм, в присутствии ингибиторов: 1–3 — ДФА, 1, 2, 3 вес. % соответственно; 4–6 — олигомер ( $M_n = 600, \sim 10^{18}$  спин/г), выделенный из продуктов окисления дифениламина

Рис. 17. Индукционные периоды термоокисления церезина при 180° ( $P_{O_2} = 760$  мм) в присутствии дифениламина (1) и полисопряженных олигомеров, выделенных из продуктов его окисления (2)

ное взаимодействие и повышается подвижность макромолекул насыщенного полимера при приложении механического или теплового поля.

Полисопряженные вещества, пластифицируя полимер или олигомер при повышенных температурах, способствуют более упорядоченной и плотной

Таблица 2

Изменение временного сопротивления растяжению пленок полиарилата Д-4, модифицированных добавками полимеров с системой сопряжения

Длительность облучения, часы	Без добавок	1% поливинилена	Добавка полифенилена		
			0,1	0,5	1,0
До облучения лампой ПРК-2, $\text{kГ/см}^2$	740	720	746	804	722
120	685	852	727	901	772
	945	117	87	112	108
240	623	923	835	793	725
	84	128	111	99	100

При мечание. В числителе прочность в  $\text{kГ/см}^2$ ; в знаменателе — изменение прочности после облучения, % к прочности необлученного материала.

упаковке полимерных цепей. Наряду с этим, комплексуясь с макромолекулами, полисопряженные олигомеры влияют на систему как усиливающий наполнитель.

В пользу предложенной гипотезы свидетельствуют данные работы [52], в которой показано, что малые добавки полисопряженных олигомеров (полифенилен, полифенилацетилен, полизафенилен и др.) резко ослабляют интенсивность полос валентных колебаний гидроксильных групп новолаков, находящихся в водородосвязанной форме ( $3000$ — $35\,000\text{ cm}^{-1}$ ), и понижают температуру их размягчения. Как указывалось, отверждение таких композиций позволяет получать менее напряженные и более прочные сетчатые полимеры с упорядоченной структурой.

Повышение прочности на динамический изгиб и увеличение удлинения при разрыве модифицированных полисопряженными олигомерами поликарилатов также находится в согласии с изложенным выше.

### **Об ингибирующей активности полисопряженных веществ, образующихся вследствие химических превращений антиоксидантов и субстратов**

Химические превращения органических веществ, сопровождающиеся развитием цепи сопряжения, термодинамически выгодны, так как ведут к уменьшению свободной энергии системы. Для реализации этой возможности необходимы условия, при которых можно осуществить отрыв соответствующих атомов или групп от мономерных или полимерных веществ и обеспечить рост цепи сопряжения [54].

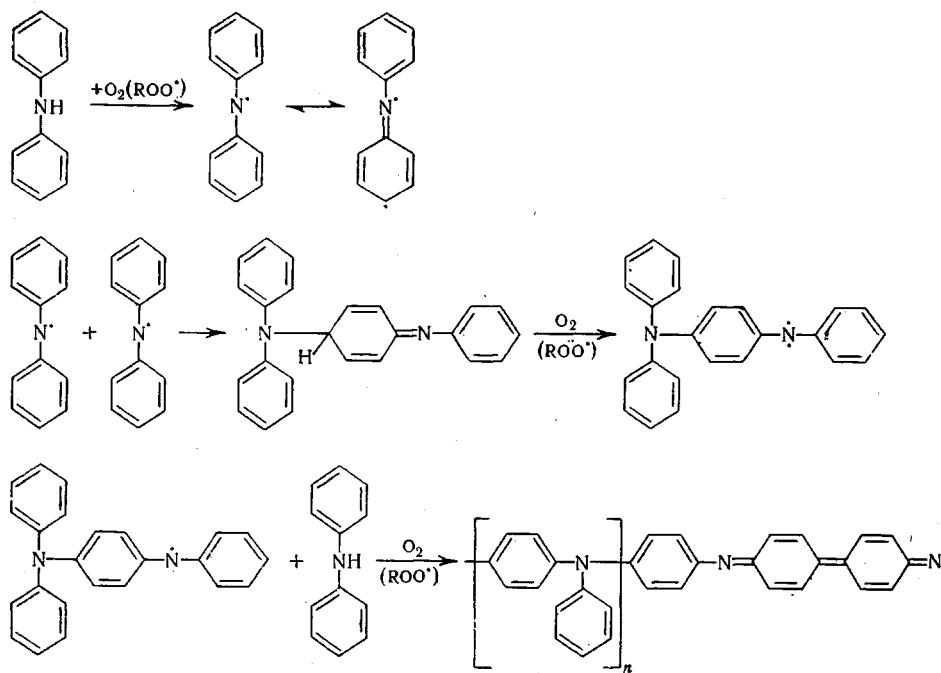
В первом случае образование полисопряженных цепей протекает за счет интрамолекулярного отщепления или циклизации, а во втором — вследствие различных процессов деструкции, требующих значительных энергетических затрат [55]. Так, было установлено, что ответственным за образование полисопряженных систем при термолизе антрацена ( $400$ — $450^\circ$ ) и его аналогов является процесс дегидрополиконденсации, ускоряющийся парамагнитным полимером [56], кислородом или пероксидными радикалами [34].

Имеющиеся данные об окислительной дегидрополиконденсации [54, 57] позволяют предполагать, что в условиях ингибиранного окисления могут протекать процессы, обусловливающие превращение обычных антиоксидантов, содержащих подвижный водород, в полисопряженные системы.

Ингибирующая активность продуктов превращения некоторых фенольных, алкилфенольных, нафтиламинных и аминных ингибиторов отмечалась в работах [58—60], при этом обычно принималось, что усиление действия фенолов связано с образованием хинонов [61], а в случае аминов (например анилина) — димеров типа аминодифениламина [62]. Такое объяснение вряд ли убеждает, так как известно, что хиноны и димеры аминов в большинстве случаев не являются более сильными антиоксидантами, чем исходные фенолы и амины. В работах [32, 34, 63] показана возможность превращения низкомолекулярных ингибиторов (антрацена, вторичные ароматические амины) в олигомеры с системой сопряжения, а также приведены доказательства их высокой ингибирующей активности. В результате окисления дифениламина в расплаве были получены растворимые полисопряженные олигомеры со среднечисленным коэффициентом полимеризации  $P_n = 5$ — $6$  и содержанием ПМЦ  $3$ — $5 \cdot 10^{17}$  спин/г. Данные элементарного анализа, ИК- и УФ-спектров таких олигомеров указывают на близость их химического строения к продуктам катализитического окисления дифениламина [64].

Мы полагаем, что химизм окислительной дегидрополиконденсации вторичных ароматических аминов в первом приближении может быть

выражен схемой



Полидифениламин и его аналоги оказались значительно более сильными антиоксидантами, чем исходные амины (рис. 16, 17). Приведенные данные могут быть дополнены результатами работы [65], в которой была доказана высокая ингибирующая активность полисопряженных систем, образующихся при окислении пропилена и ацетальдегида.

При учете ингибирующих свойств и специфической реакционноспособности полисопряженных систем можно было предполагать, что полисопряженные полимеры, возникающие за счет реакций интрамолекулярного отщепления и циклизации насыщенных высокомолекулярных соединений будут играть роль стабилизаторов термо- и фотоокисления или деструкции. Повышение концентрации ПМЦ выше определенного предела может преимущественно привести к катализу обратных процессов, а, следовательно, к ускорению деструкции.

Эти положения были экспериментально подтверждены в работах по исследованию механизма «самостабилизации» поливинилхлорида и приняты для объяснения запределивания термоокисления ряда полимеров [39, 66].

Дальнейшие исследования привели к доказательству возможности ингибировать высокотемпературную окислительную деструкцию фенолформальдегидных резитов [32], ароматических полиуретанов и полiamидов полисопряженными продуктами, образующимися при термоловизе или фотолизе указанных полимеров [67, 68]. Такие продукты, содержащие ПМЦ и фрагменты полисопряжения, могут являться эффективными стабилизаторами «собственных» или иных полимеров.

Институт химической физики  
АН СССР

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Брюссель, 1967.
2. А. А. Берлин, Г. В. Белова, Сб. Успехи химии и физики полимеров, изд-во «Химия», 1970, стр. 3.
3. Органические полупроводники, под редакцией В. А. Каргина, изд-во «Наука», 1968.

Поступила в редакцию  
16 X 1970

4. А. А. Берлин, Международный симпозиум по кинетике и механизму полиреакций, Будапешт, 1969; Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965.
5. А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А12, 2313, 1970.
6. Х. С. Багдасарян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1968, стр. 260.
7. Я. Ф. Фрейманис, Труды второго совещания по органическим полупроводникам, изд-во «Знание», 1968, стр. 63.
8. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, Е. А. Мирошниченко, Ю. А. Лебедев, М. Г. Чaucер, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 1501.
9. А. Н. Мочалов, И. Б. Рабинович, Л. И. Павлинов, В. А. Кабанов, Тезисы 2-го Симпозиума по термодинамике и термохимии элементоорганических соединений и полимеров, Горький, 1970, стр. 15.
10. А. А. Берлин, В. П. Парини, Изв. ВУЗов, Химия и химич. технология, 1, 4, 122, 1958.
11. А. А. Овчинников, Диссертация, 1969.
12. М. И. Черкашин, Диссертация, 1970.
13. А. А. Берлин, А. И. Шерле, Н. А. Маркова, Высокомолек. соед., Б11, 21, 1969.
14. А. А. Берлин, Г. А. Виноградов, А. А. Овчинников, Изв. АН СССР, серия химич., 1970.
15. Л. А. Блюменфельд, В. А. Бендерский, П. А. Стунжас, Ж. структ. химии, 7, 686, 1966.
16. А. А. Берлин, Химия и технология полимеров, 1960, № 7—8, 139; Изв. АН СССР, серия химич., 1962, 59.
17. А. А. Берлин, Г. А. Виноградов, В. М. Кобрянский, Изв. АН СССР, серия химич. (в печати).
18. R. K. Waring, G. J. Sloane, J. Chem. Phys., 40, 772, 1964.
19. А. А. Берлин, Химич. пром-сть, 1962, № 12, 23.
20. А. А. Берлин, Х. М. Гафуров, В. Ф. Гачковский, В. П. Парини, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 728; А. А. Берлин, Х. М. Гафуров, Н. С. Майоров, В. П. Парини, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 746.
21. Х. М. Гафуров, В. М. Муликов, Г. Ф. Гачковский, В. П. Парини, А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, Ж. структ. химии, 6, 649, 1965.
22. Р. М. Власов, А. В. Айрапетянц, Физика твердого тела, 7, 13, 1965.
23. Ю. А. Шляпников, Диссертация, 1967.
24. E. R. Booser, G. S. Hamilton, J. Amer. Chem. Soc., 76, 336, 1954; 77, 3380, 1955.
25. J. R. Thomas, J. Amer. Chem. Soc., 82, 5955, 1960; 85, 591, 593, 1963.
26. И. В. Березин, Е. Г. Денисов, Н. М. Эмануэль, Сб. Вопросы химич. кинетики, катализа и реакционноспособности, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 273.
27. Э. А. Блюмберг, А. Л. Молиевский, Н. М. Эмануэль, Докл. АН СССР, 136, 1130, 1961.
28. А. А. Берлин, Р. Н. Белова, А. П. Фирсов, Докл. АН СССР, 180, 140, 1968; Высокомолек. соед., Б9, 718, 1967; Б10, 366, 1968.
29. Р. Н. Белова, Диссертация, 1968.
30. А. А. Берлин, С. И. Басс, Изв. АН СССР, серия химич., 1962, 1494; Докл. АН СССР, 150, 795, 1963.
31. С. И. Басс, А. М. Зильбербрант, А. А. Берлин, Ж. физ. химии, 34, 682, 1963.
32. А. А. Берлин, С. И. Басс, Сб. Старение и стабилизация полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 129; Докл. АН СССР, 150, 795, 1963.
33. А. А. Берлин, А. А. Иванов, А. П. Фирсов, Высокомолек. соед., Б12, 80, 1970.
34. А. А. Иванов, Диссертация, 1969; А. А. Берлин, А. А. Иванов, Высокомолек. соед., А12, 1860, 1970.
35. А. А. Берлин, А. А. Иванов, А. П. Фирсов, Высокомолек. соед., А10, 2321, 1968.
36. А. А. Берлин, А. А. Иванов, А. П. Фирсов, Кинетика и катализ, 11, 1140, 1970.
37. А. А. Берлин, А. П. Фирсов, В. В. Яркина, Высокомолек. соед., А10, 724, 1970; 2157, 1968.
38. А. А. Берлин, З. В. Попова, Д. М. Яновский, Докл. АН СССР, 131, 563, 1960; Высокомолек. соед., 5, 27, 1963; 7, 569, 1965; 4, 1172, 1962.
39. А. А. Берлин, З. В. Попова, Д. М. Яновский, Сб. Старение и стабилизация полимеров, изд-во «Наука», 1964, стр. 71.
40. А. А. Берлин, И. И. Миротворцев, А. П. Фирсов, В. Я. Ляхин, Высокомолек. соед., А11, 1734, 1969.
41. И. И. Левантовская, Б. М. Коварская, И. А. Ковалева, А. А. Берлин, С. И. Басс, О. А. Клаповская, Б. Е. Гречева, И. В. Андрианова, Пласт. массы, 1965, № 2, 15.
42. С. И. Басс, И. И. Левантовская, Г. В. Дралюк, Б. М. Коварская, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А9, 556, 1967.

44. Б. И. Лиогонький, Г. В. Дралюк, А. А. Гуров, И. И. Левантовская, Э. Абдулла-Заде, Б. М. Коварская, А. А. Берлин, Высокомолек. соед. A10, 2488, 1968.
45. В. К. Беляков, А. А. Берлин, Б. П. Дубяга, Л. В. Невский, О. Г. Тараканов, Пласт. массы, 1968, № 8, 35.
46. А. А. Берлин, Р. М. Асеева, Т. В. Зеленецкая, С. М. Межиковский, Сб. докл. юбилейной конф. ИХФ АН СССР, 1970.
47. Р. П. Кобзев, С. И. Басс, Г. С. Тубянская, Пласт. массы, 1968, № 10, 31.
48. В. К. Афонский, А. А. Берлин, Д. М. Яновский, Высокомолек. соед., 8, 699, 1966; Пласт. массы, 1968, № 9, 8.
49. И. В. Гудилович, В. П. Парини, А. В. Кармилова, Р. А. Дудина, Авт. свид. 191110, 1963. Бюлл. изобретений, 1967, № 3.
50. А. А. Берлин, М. С. Акутина, Л. А. Радивилова, Б. И. Лиогонький, В. А. Вонсяцкий, Авт. свид. 34935, 1964.
51. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полизифиролаты, изд-во «Наука», 1967.
52. А. А. Берлин, Р. М. Асеева, К. Альманбетов, О. Г. Сельская, И. П. Павлов, Механика полимеров, 1968, 1071.
53. М. С. Акутина, Б. А. Кренцель, Б. Э. Давыдов, Доан Тхи Минь Фыок, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1968, вып. 57.
54. А. А. Берлин, Химич. пром-сть, 1960, № 5, 375; № 6, 444.
55. А. А. Берлин, В. А. Григоровская, В. П. Парини, Х. Гафуров, Докл. АН СССР, 136, 1371, 1964.
56. А. А. Берлин, В. А. Григоровская, В. К. Скачкова, В. Е. Скурат, Высокомолек. соед., A10, 1578, 1968.
57. В. В. Коршак. Успехи химии полимеров, изд-во «Химия», 1968.
58. Ю. А. Шляпников, Диссертация, 1967.
59. W. A. Waters, C. W. Jones, J. Chem. Soc., 1952, 2420, 2427, 2432.
60. А. В. Боболев, Э. А. Блюмберг, Э. Г. Розанцев, Н. М. Эмануэль, Докл. АН СССР, 180, 1189, 1968.
61. Б. А. Громов, В. Б. Миллер, М. Г. Нейман, Ю. А. Шляпников, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, изд-во «Наука», 1964.
62. Н. Ф. Вискел, Е. С. Коутап, J. Chem. Soc., 1945, 2217; 1953, 3211; 1956, 245.
63. А. А. Берлин, А. А. Иванов, И. И. Миротворцев, Г. К. Горячева, Высокомолек. соед., B12, 563, 1970.
64. Н. Нигота, J. Cageyama, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 593, 1964.
65. А. В. Боболев, Диссертация, 1969.
66. М. Б. Нейман, Сб. Химическая кинетика и цепные реакции, изд-во «Наука», 1966, стр. 404.
67. А. А. Берлин, В. К. Беляков, Л. Б. Невский, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., A9, 1677, 1967.
68. А. А. Берлин, В. К. Беляков, В. А. Орлов, О. Г. Тараканов, Кинетика и катализ, 3, 687, 1967.

**PROPERTIES OF POLY-CONJUGATE SYSTEMS  
AND THEIR APPLICATION FOR STABILISATION  
AND MODIFICATION OF HIGH POLYMERS**

*A. A. Berlin*

**Summary**

The main peculiarities of the structure and properties of polyconjugated bond systems were studied. Factors determining the high reactivity of polyconjugated substances with radicals were studied. A possible mechanism of the reaction taking into account the activating influence of paramagnetic centers (local activation effect) was investigated. An analysis was made of data concerning the inhibition of polymer thermooxidative degradation by polyconjugated systems. On the basis of experimental data it was shown that polymers with conjugated bond systems and their complexes with a series of monomeric  $\pi$ -conjugated substances and electron acceptors are effective inhibitors preventing the high temperature degradation of oligomers and polymers. It was shown that polyconjugated substances containing paramagnetic centers influence the supermolecular structure and physical and mechanical properties of high molecular weight polymers of linear and cross-linked structure. A possible mechanism of local activation and inhibition of thermooxidation by polyconjugated substances is discussed.