

УДК 541.64

ИНГИБИРОВАНИЕ ЦЕПНОГО РАСПАДА ПОЛИМЕРОВ
И РОЛЬ ПОЛИСОПРЯЖЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ*Б. А. Долгоплоск, С. И. Бейлин, И. Н. Маркевич*

В последние годы появилось значительное количество публикаций, посвященных применению полисопряженных полимеров для ингибиования радикальных процессов при повышенных температурах. Все указанные полимеры, независимо от их состава, строения и способа получения, характеризуются наличием значительного количества парамагнитных частиц (ПМЧ), которым отводится решающая роль в эффекте ингибирующего действия.

Представляется необходимым, опираясь на проведенные ранее экспериментальные исследования в области изучения механизма действия ингибиторов, рассмотреть специфику полимерных полисопряженных систем.

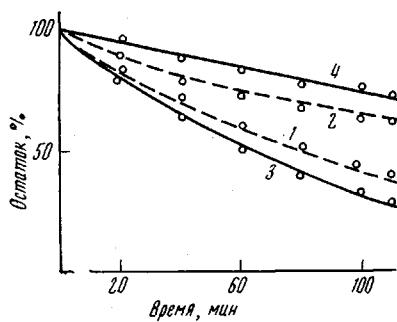


Рис. 1

Рис. 1. Кинетика деструкции (по потере веса):

1 — полизобутилен, 2 — бутилкаучук (2 мол.% изопрена), 3 — полиметилметакрилат, 4 — со-полимер метилметакрилата с винилацетатом (2 мол.%), температура $327 \pm 1^\circ$

Рис. 2. Влияние фазового состояния на термический распад полиаценафтилена: 1 — 300° , в блоке; 2 — 180° , в растворе хлорбензола (2)

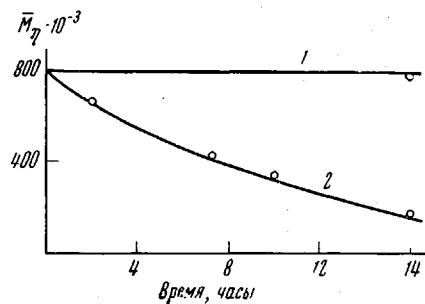
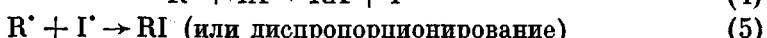
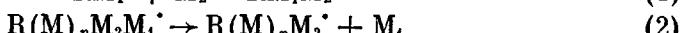


Рис. 2

Наиболее распространенный путь ингибиования — полный обрыв или замедление цепного процесса в результате реакций, приводящих к образованию нового, значительно менее реакционноспособного радикала, не участвующего в дальнейшем развитии цепи. Этот механизм может быть проиллюстрирован большим числом примеров



Реакция (1) характерна для многих случаев ингибирующего действия мономера M_2 при сополимеризации, если образующийся из него радикал значительно менее реакционноспособен, чем радикал из M_1 . Подобное действие оказывает, например, малое количество стирола, диенов и других соединений при полимеризации винилацетата, этилена и других относительно малоактивных мономеров [1, 2]. Аналогичный механизм ингибирования реализуется при цепной деполимеризации (реакция (2)), если радикалы M_2 и M_1 существенно различаются по реакционности, в связи

Таблица 1

Термостабильность полимеров в блоке и в растворе

| Полимер | Т. пл. (или стеклования), °С | Т. распада, °С | | Литература |
|-------------------------------|------------------------------|----------------|---------|------------|
| | | в растворе | в блоке | |
| Полиацинафтилен | 320 | 180 | 320 | [7] |
| Полипараксилилен | 400 | 302 | 400—420 | [8, 9] |
| Циклизированный полибутиадиен | 400—420 | | 400 | [10] |

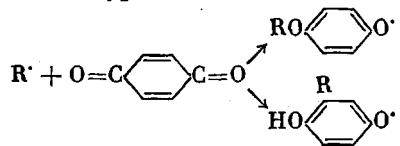
с чем малое количество «чужих» звеньев M_2 в цепи заметно повышает термостабильность полимера из M_1 . Небольшие количества звеньев метакриловой кислоты существенно замедляют процесс термического распада полиметилметакрилата (ПММА) [3, 4]. Малые количества звеньев изопрена в полизобутилене (ПИ) или винилацетата в ПММА ингибируют распад соответствующих полимеров (рис. 1) [5]. Указанные полимеры распадаются с большой длиной кинетической цепи, что делает этот процесс более чувствительным к действию ингибиторов. Стабилизирующий эффект чужих звеньев, по-видимому, должен быть максимальным при чередующемся расположении различных типов звеньев в цепи.

Процесс термического распада полимеров развивается с достаточной длиной цепи только при температурах выше температуры стеклования или плавления кристаллической фазы. В застеклованном или кристаллическом состоянии первичные акты распада скелетных связей не имеют цепного распространения из-за диффузионных затруднений [6]. В табл. 1 и на рис. 2 приведены данные, иллюстрирующие роль эффекта клетки в жестких системах.

Понятие «эффект клетки», которое часто применяется для характеристики реакций свободных радикалов в растворах, имеет весьма условное значение, так как оно отражает только тот факт, что в момент диссоциации соединения на радикалы концентрация последних в зоне реакции превышает среднестатистическую в растворе, чем и определяется увеличение доли реакций рекомбинации или диспропорционирования. В рассматриваемом случае имеется в виду действительный эффект клетки, который связан с застреванием активных центров в жесткой среде. Поэтому влияние ингибиторов на цепной процесс распада может быть изучено только в условиях выше температуры стеклования (плавления) полимера или в растворе.

Реакция (3) (присоединение свободного радикала к ингибитору) является частным, но весьма распространенным случаем, когда вместо M_2 применяется соединение, не способное к полимеризации. Классическим примером реакции этого типа является превращение хинонов, используемых в качестве ингибиторов. Реакция, как было показано в модельных системах [11—14], приводит к образованию относительно стабильных

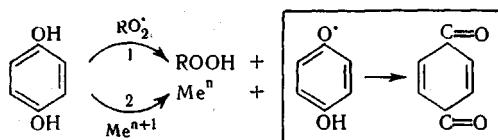
семихиноидных радикалов по уравнению



Высокая эффективность бензохинона находится в связи с энергетической выгодностью перехода хиноидной структуры в бензоидную. Эффективность действия хинонов падает при переходе к алкильным замещенным в соответствии с изменением их окислительно-восстановительного потенциала.

Передача цепи (реакция (4)) путем отрыва атомов водорода или других атомов представляет собой наиболее часто используемый путь для перехода к малореакционным радикалам Г. Ингибирующее действие циклопентадиена или трифенилметана на процесс радикальной (или ионной) полимеризации обусловлено образованием стабильного циклопентадиенильного  или трифенилметильного $(C_6H_5)_3C^\cdot$ активных центров.

Ароматические амины и фенолы, которые являются наиболее общепринятыми ингибиторами радикальных цепных процессов, при температурах до $100-150^\circ$ в условиях полного отсутствия кислорода или солей тяжелых металлов, как это было показано в ряде работ [15-19], совершенно не влияют на процесс радикальной полимеризации стирола, диенов и метилметакрилата, и только в случае винилацетата, образующего весьма активные радикалы, наблюдается некоторое замедление скорости полимеризации. До указанных температур фенолы и амины малоактивны в реакциях с алкильными и арильными радикалами. Реакции отрыва Н-атома от фенолов и ароматических аминов протекают более интенсивно под влиянием радикалов RO^\cdot и RO_2^\cdot и под влиянием окисных солей переходных металлов (соли железа, марганца и др.). Поэтому указанные соединения становятся весьма эффективными ингибиторами, когда процесс проводится в присутствии даже очень малых количеств кислорода или солей тяжелых металлов, обеспечивающих их окисление в хиноидные и семихиноидные формы [15, 16]



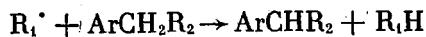
Было экспериментально доказано, что предварительное окисление полифенолов и ароматических аминов в хиноидные продукты резко повышает их эффективность как ингибиторов [14, 15].

Реакция алкильных или арильных радикалов с ненасыщенным соединением общей формулы $R_1(\text{CH}=\text{CH})_n\text{CH}_2\text{R}_2$ обычно протекает в двух основных направлениях: 1) присоединение к двойной связи и 2) отрыв Н-атома от α -метиленовой группировки с образованием радикала аллильного типа.

Доля реакции присоединения резко возрастает при переходе от $n = 1$ к 2, т. е. при переходе от олефина к сопряженному диену и далее постепенно уменьшается с увеличением глубины полисопряжения n .

Напротив, доля реакций 2 (отрыв Н-атома) возрастает по мере увеличения глубины полисопряжения, приближаясь в этом отношении к си-

стемам



В случае циклопентадиена, как было отмечено выше, реакция отрыва Н-атома протекает уже в значительной степени, так как она приводит к образованию радикала, значительно более стабильного, чем аллильный [20].

Резкое уменьшение длины цепи при радикальной полимеризации смесей мономеров с циклогексадиеном-1,3, по-видимому, находится в связи

Таблица 2

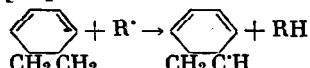
Эффективность ДПА при ингибиции полимеризации
виниловых мономеров
(Содержание ДАК 0,02 вес. % к мономеру, 71°)

| Мономер | Мольное отношение * ДПА : ДАК | Степень дегидрирова- ния ДПА, % | Индукци- онный период, мин. | F ** |
|-------------|-------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|------|
| Стирол | 8 | 46 | 25 | 40 |
| » | 6 | 46 | 19 | 39 |
| » | 8 | 24 | 17 | 29 |
| Винилацетат | 2 | 46 | 57 | 5 |

* В расчете на моль мономерного звена ДПА.

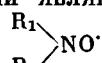
** Количество дегидрированных звеньев, приходящееся на 1 ингибирующий активный центр к моменту окончания индукционного периода $K_{Dak} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$, эффективность инициирования $f = 0,8$.

с усилением доли реакций переноса цепи, приводящих к образованию малоактивного радикала [20]



Естественно, что доля реакций отрыва Н-атома сильно возрастает в присутствии радикалов с реакционным центром на атоме кислорода (RO^{\cdot} и RO_2^{\cdot}).

Реакция (5) относится к случаям, когда в систему вводятся готовые стабильные свободные радикалы, способные участвовать только в обрыве цепи путем рекомбинации или диспропорционирования с активным центром. Классическими [21, 22] примерами являются дифенилпикрилгидразил или азотокислые радикалы типа



[23]. Следует отме-

тить, что эффективность указанных радикалов как ингибиторов существенно уменьшается с повышением температуры. Путь ингибиции по реакции (5) фактически реализуется и в реакциях (1)–(4).

Во всех рассмотренных выше случаях эффект стабилизации достигается за счет образования радикала, в котором реакционный центр сопряжен с ароматической системой или с системой сопряженных двойных связей. В этом смысле все исходные соединения, которые играют роль ингибиторов, должны быть отнесены к «полисопряженным» системам.

В связи с этим необходимо отметить, что такие полисопряженные системы, как конденсированные ароматические циклы, уже давно привлекали внимание исследователей в качестве соединений, реагирующих со свободными радикалами и ингибирующих цепные процессы. По эффективности ингибирующего действия на процесс присоединения CBrCl_3 к стиролу под влиянием перекиси бензоила ароматические соединения располагаются в следующий ряд возрастающей активности: бензол, дифенил, бензантрацен, дубантрацен и т. д. [24]. Отмечается, что 3,4-бензипирен в 100 000 раз активнее, чем бензол.

По влиянию на кинетику термической полимеризации стирола дibenз-пирен столь же эффективен, как динитробензол [25]. В работах [25—27] показано, что по способности к улавливанию метильных радикалов ароматические соединения располагаются в следующий ряд возрастания активности: дифенил, нафталин, фенантрен, нитробензол, антрацен, динитробензол.

Полученные результаты вызвали постановку специальных исследований с целью установления связи между ингибирующим действием поли-

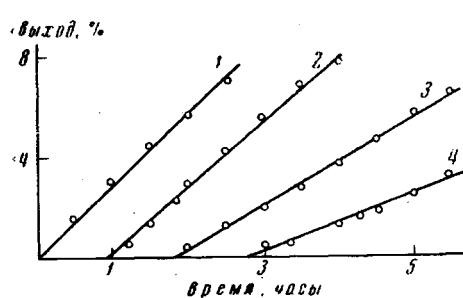


Рис. 3. Кинетика термической полимеризации стирола при 97° без ингибитора (1), и с 0,1 (2), 0,2 (3) и 0,3 вес.% ДПА (4); ДПА содержал 46% двойных связей. Молекулярный вес полистирола $355 \cdot 10^3$ (1), $200 \cdot 10^3$ (3), $126 \cdot 10^3$ (4)

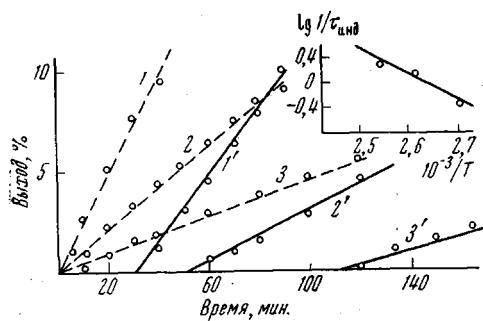


Рис. 4. Кинетика термической полимеризации стирола:
1—3 — без ингибитора, 1' — 3' — 0,2 вес.% ДПА; 1, 1' — 120, 2, 2' — 110, 3, 3' — 97°. ДПА содержал 46% двойных связей ($E_{in} = 17,4$ ккал/моль)

ароматических соединений и их канцерогенной активностью [28—30].

В отличие от рассмотренных выше систем, полимерные полисопряженные системы, получаемые путем полимеризации ацетилена и его производных, поликонденсацией соответствующих мономерных соединений или за счет реакций в цепи полимера (дегидрирование, дегидрогалогенирование, окисление и т. д.), характеризуются наличием значительного количества ПМЧ. Последние могут возникнуть за счет образования комплексов с переносом заряда при взаимодействии полисопряженных участков цепи [31, 32] или в результате образования в процессе синтеза стабильных полимерных радикалов, сопряженных с ближайшим участком цепи.

Наибольший интерес для изучения механизма действия представляют растворимые полисопряженные полимеры. В работе [7] было установлено, что в процессе термического распада полиаценафтилена одновременно протекает реакция дегидрирования исходной полимерной цепи выделяющимся аценафтиленом с переходом последнего количественно в аценафтен. В результате образуется растворимый в углеводородах дегидрополиаценафтилен (ДПА), содержащий системы сопряженных двойных связей. Используемый в работе ДПА содержал в основном эндоциклические двойные связи с различной длиной блоков сопряжения и имел сигнал ЭПР $10^{17} - 10^{19}$ пмч/г [7].

Как видно из рис. 3, при термической полимеризации стирола в присутствии ДПА возникает четко выраженный индукционный период, продолжительность которого прямо пропорциональна количеству ДПА. С повышением температуры полимеризации (рис. 4) величина индукционного периода закономерно уменьшается, а энергия активации инициирования, рассчитанная по зависимости обратной величины индукционного периода от температуры, составляет 17,4 ккал/моль, что согласуется с литературными данными. Приведенные результаты указывают на наличие в ДПА высокореакционных участков, полностью «улавливающих» начальные

активные центры, ведущие полимеризацию. Важно отметить, что количество ПМЧ в ДПА не уменьшается после окончания индукционного периода и в процессе полимеризации. Некоторое замедление полимеризации после завершения индукционного периода и уменьшение молекулярного веса полистирола в присутствии ДПА (рис. 3, 4) указывает на наличие в ДПА менее реакционных центров ингибирования.

При инициированной полимеризации винилацетата динитрилом азотомасляной кислоты (ДАК) индукционный период резко увеличивается

Таблица 3

Взаимодействие метильного и цианизопропильного радикалов с ДПА

| Опыт, № * | R'/ПМЧ | R' | Содержание ПМЧ на 1 г в ДПА | |
|--------------|---------------------|------------------|--------------------------------|----------------------|
| | | | в исходном | после реакции |
| 1 | 20 | CH ₃ | 5,7·10 ¹⁷ | 5,7·10 ¹⁷ |
| 2 | 30 | | 5,7·10 ¹⁷ | 7·10 ¹⁷ |
| 3 | 750 | | 1,8·10 ¹⁶ | 2·10 ¹⁷ |
| 4 | 1250 | | 5,7·10 ¹⁷ | 5,7·10 ¹⁸ |
| 5 | 5·10 ³ | H ₃ C | 2,5·10 ¹⁷ | 9·10 ¹⁷ |
| 6 | 5·10 ³ | NC—C | 2,5·10 ¹⁷ | 4·10 ¹⁷ |
| 7 | 3,5·10 ³ | H ₃ C | 9·10 ¹⁷ | 2,6·10 ¹⁸ |

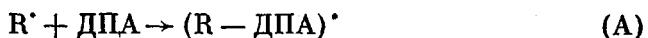
* Опыты 1–4 проводили при 110° в кумоле, опыты 5–7 при 80° в толуоле.

(в 9 раз сравнительно со стиролом), что находится в прямой связи с более высокой реакционностью винилацетатных радикалов и вовлечением в процесс менее реакционных центров ингибирования. Зная константу скорости распада ДАК при данной температуре, эффективность инициирования и величину индукционного периода, мы рассчитали количество «центров» ингибирования *F* в ДПА при полимеризации стирола и винилацетата (табл. 2).

Приведенные данные указывают на «полидисперсность» центров ингибирования в ДПА с точки зрения их реакционной способности. В табл. 2 приведены также данные по ингибирующей активности ДПА разной степени дегидрирования. С помощью люминесцентных и УФ-спектров было показано, что по мере увеличения степени дегидрирования образцов ДПА падает содержание коротких блоков сопряжения и соответственно растет доля длинных блоков. Понижение значения *F* для стирола с уменьшением степени дегидрирования ДПА находится в согласии с повышением реакционности коротких блоков сопряжения в реакциях со свободными радикалами. Следует отметить, что полифенилацетилен совершенно не ингибирует полимеризацию стирола в указанных условиях и значительно менее эффективно ингибирует полимеризацию винилацетата.

При изучении в модельных условиях реакций свободных метильных и цианизопропильных радикалов с ДПА было установлено [33], что количество ПМЧ в полисопряженном полимере не уменьшается даже при огромном избытке радикалов (табл. 3).

В этом случае возможно протекание двух конкурирующих реакций:



Реакции (A) и (B) характеризуют соответственно присоединение радикала к полимеру и отрыв атома водорода от растворителя (и ДПА).

Типичная кривая изменения выхода метана с глубиной процесса дана на рис. 5. В зоне *a* пониженный выход метана обусловлен протеканием реакции (А). Уже через 25–35 мин. в основном протекает реакция (Б) (зона *b*). Рассчитанная «емкость» ДПА в улавливании метильных радикалов составляет всего $\sim 2\%$ по отношению к исходным двойным связям.

С уменьшением степени дегидрирования ДПА, когда увеличивается вероятность образования коротких блоков сопряжения, общая картина процесса сохраняется, однако относительный выход метана падает и соответственно растет доля метильных радикалов, присоединившихся к исходным двойным связям. Эти результаты, так же как и приведенные данные по ингибиции полимеризации виниловых соединений, свидетельствуют о том, что в исходном ДПА имеется набор центров различной реакционной способности, причем наиболее активными являются короткие блоки сопряжения, включающие, вероятно, до 2–3 сопряженных звеньев.

ДПА является эффективным высокотемпературным ингибитором термического распада полимеров, распадающихся по радикальному механизму с большой длиной цепи [34].

На рис. 6 представлены кривые потери веса для исходных образцов ПИ и ПММА и с добавкой ДПА. Последний оказывает также ингибирующее действие на термораспад полистирола и бутилкаучука. На рис. 7 приведены данные по влиянию ДПА на процесс термической и термоокислительной деструкции сополимера фтористого винилидена с трифторхлор-

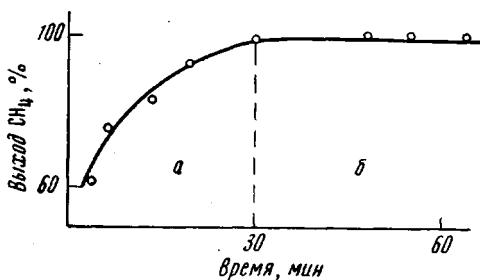


Рис. 5. Выход метана при распаде метилфенилтриазена (МФТ) в присутствии ДПА (% от теоретич.). Растворитель кумол, 110°. ДПА содержал 36% двойных связей, молекулярное соотношение МФТ:двойные связи ДПА:кумол = 1:5:600. За 100% принят выход метана в кумоле

Таблица 4

Изменение содержания ПМЧ в процессе деструкции полизобутилена (ПИ) и полиметилметакрилата (ПММА)

| Исходная система | Условия деструкции | | | Содержание ПМЧ на 1 г | |
|------------------|--------------------|-------------|----------------|-----------------------|---------------------|
| | температура, °C | время, часы | потеря веса, % | в исходной смеси | после деструкции |
| ПИ + 10% ДПА | 310 | 2 | 8 | $2,8 \cdot 10^{18}$ | $4,6 \cdot 10^{18}$ |
| ПИ + 8% ДПА | 325 | 2 | 14 | $6,5 \cdot 10^{17}$ | $2,7 \cdot 10^{20}$ |
| ПММА + 8% ДПА | 300 | 3 | 20 | $3 \cdot 10^{17}$ | $8,8 \cdot 10^{18}$ |

этиленом (СКФ-32) при 375°. Известно, что термический распад этого полимера также протекает по радикальному механизму [35]. Из представленных в табл. 4 данных следует, что количество ПМЧ в системе полимер — ингибитор не только не падает, но существенно возрастает в процессе термической деструкции.

Увеличение количества ПМЧ всегда наблюдается при дополнительном прогреве ДПА. Увеличение количества ПМЧ в ДПА в условиях проведенных опытов, по-видимому, связано в основном с указанным фактором, а также с отрывом Н-атома полимерными радикалами или с реакцией их присоединения.

Таким образом, количество ПМЧ в ДПА остается неизменным при использовании его в качестве ингибитора полимеризации и при взаимодействии со свободными радикалами в модельных системах и обнаружи-

вает тенденцию к увеличению при применении ДПА в качестве ингибитора распада полимеров при высоких температурах. Во всех случаях в реакции участвуют преимущественно малосопряженные участки цепи ДПА, характеризующиеся высокой реакционной способностью двойных связей.

Полисопряженные полимерные системы характеризуются набором центров ингибирования, эффективность которых для данного полимера определяется величиной блока сопряжения. Количество эффективных

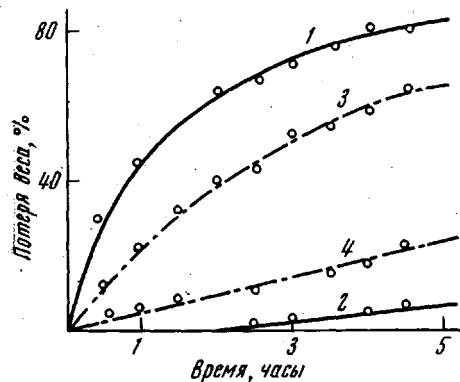


Рис. 6. Ингибирование термодеструкции карбоценных полимеров:

1 — ПИ, 320°; 2 — ПИ + 2% ДПА, 320°; 3 — ПММА, 315°; 4 — ПММА + 5% ДПА, 315°

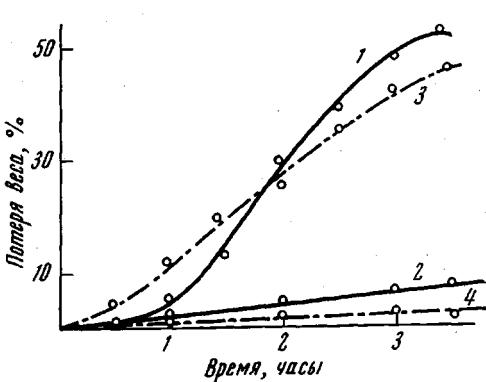


Рис. 7. Ингибирование деструкции СКФ-32:

1 — СКФ-32, 375°, в вакууме; 2 — СКФ-32 + 5% ДПА, 375°, в вакууме; 3 — СКФ-32, 360°, в токе воздуха; 4 — СКФ-32 + 5% ДПА, 360°, в токе воздуха

центров ингибирования, естественно, определяется реакционной способностью радикалов, участвующих в процессе, и температурой реакции.

Из всего сказанного следует, что механизм ингибирующего действия полисопряженных полимерных систем не имеет принципиальных отличий от обычного механизма действия ингибиторов и что представления об особой роли ПМЧ в реакциях ингибирования не имеют достаточных экспериментальных обоснований.

Выводы

1. На основе экспериментальных данных рассмотрена роль «чужих» звеньев и фазового состояния полимеров в процессе их термического цепного распада.

2. Синтезирован растворимый в углеводородах полисопряженный дегидрополиаценафтилен, изучено его ингибирующее действие на процесс полимеризации и взаимодействие со свободными радикалами в модельных условиях.

3. Показано ингибирующее действие дегидрополиаценафтилена на процесс термического распада различных полимеров при высоких температурах.

4. На основе экспериментальных данных рассматривается механизм ингибирования полисопряженными полимерными системами.

Институт нефтехимического
синтеза АН СССР им. А. В. Топчиева

Поступила в редакцию
14 I 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Абкин, Докл. АН СССР, 75, 403, 1950.
2. А. Д. Абкин, Сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 338.

3. Г. П. Белоновская, С. Е. Бреслер, Б. А. Долгоплоск, А. Т. Осьминская, А. Г. Попов, Докл. АН СССР, 128, 1179, 1959.
 4. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Химическая пром-сть, 1961, № 11, 794.
 5. И. Н. Маркевич, С. И. Бейлин, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 183, 1343, 1968.
 6. Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский, Е. Б. Миловская, Г. П. Белоновская, Докл. АН СССР, 120, 783, 1958.
 7. И. Н. Маркевич, С. И. Бейлин, М. П. Тетерина, Г. П. Карпачева, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 191, 362, 1970.
 8. L. Auspos, C. Birlam, Quart. Rev., 15, 19, 1955.
 9. L. A. Eggert, M. Szwarc, Quart. Rev., 12, 301, 1958.
 10. Е. Н. Кропачева, Б. А. Долгоплоск, В. Ф. Оттен, К. Г. Голодова, Ж. органич. химии, 29, 1853, 1959.
 11. Б. А. Долгоплоск, Г. А. Парфенова, Ж. органич. химии, 27, 2773, 1957.
 12. Г. П. Белоновская, Ж. Д. Васютина, Б. А. Долгоплоск, Ж. прикл. химии, 32, 1824, 1959.
 13. Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский, Е. И. Тинякова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 469.
 14. Б. А. Долгоплоск, Д. С. Короткина, Г. А. Парфенова, Б. Л. Ерусалимский, Е. Б. Миловская, Сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 303.
 15. Б. А. Долгоплоск, Г. А. Парфенова, Ж. органич. химии, 27, 3083, 1957.
 16. Б. А. Долгоплоск, Д. Ш. Короткина, Ж. органич. химии, 27, 2226, 1957.
 17. Б. А. Долгоплоск, Д. Ш. Короткина, Ж. органич. химии, 27, 2546, 1957.
 18. M. S. Kharash, F. Kawahara, J. Organ. Chem., 9, 1977, 1954.
 19. A. F. Bickel, W. A. Watters, J. Chem. Soc., 1950, 174.
 20. M. Szwarc, J. Amer. Chem. Soc., 83, 3005, 1961.
 21. A. Henglein, Makromolek. Chem., 15, 188, 1955.
 22. P. D. Bartlett, N. Kwart, J. Amer. Chem. Soc., 72, 1054, 1950.
 23. Л. В. Рубан, А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман, Ю. В. Коханов, Высокомолек. соед., 8, 1642, 1966.
 24. Е. С. Коутап, Е. Гагенхорст, Trans. Faraday Soc., 49, 59, 1953.
 25. Г. П. Белоновская, Ж. Д. Васютина, Б. А. Долгоплоск, Ж. органич. химии, 29, 955, 1959.
 26. M. Levy, M. Szwarc, J. Amer. Chem. Soc., 77, 1949, 1955.
 27. B. J. Gresser, A. Rajbenbach, M. Szwarc, F. Leavitt, J. Amer. Chem. Soc., 78, 3590, 1956.
 28. J. R. Dunn, W. A. Waters, J. Chem. Soc., 1950, 2993.
 29. I. R. Dunn, W. A. Waters, J. Chem. Soc., 1954, 581.
 30. A. H. Turner, W. A. Waters, J. Chem. Soc., 1956, 879.
 31. Г. А. Лапицкий, С. М. Макин, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 8, 1642, 1966.
 32. В. В. Пеньковский, Ю. А. Кругляк, Ж. структ. химии, 10, 459, 1969.
 33. Н. Н. Елисеева, И. Н. Маркевич, С. И. Бейлин, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 194, 1090, 1970.
 34. И. Н. Маркевич, С. И. Бейлин, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 194, 339, 1970.
 35. Т. Г. Дегтева, И. М. Серова, А. С. Кузьминский, Высокомолек. соед., 5, 1485, 1963.
-

THE INHIBITION OF CHAIN DEGRADATION OF POLYMERS AND THE ROLE OF POLYCONJUGATED POLYMER SYSTEMS

B. A. Dolgoplosk, S. I. Beilin, I. N. Markevitch

Summary

The influence of «foreign» chain units and polymer phase state on thermal chain degradation was studied. Data on the inhibition of polymerization and thermal degradation of several polymers by dehydropolyacenaphthylene are given. The interaction of free radicals under special conditions with dehydropolyacenaphthylene was studied. It was established that the quantity of paramagnetic centers in polyconjugated inhibitor is not decreased under these conditions. On the basis of experimental data a mechanism of inhibition by polyconjugated polymer systems is proposed.