

УДК 541.64:66.081

О ВЛИЯНИИ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ НА СТАБИЛИЗИРУЮЩУЮ
АКТИВНОСТЬ ОЛИГОАРИЛЕНОВ

**А. П. Фирсов, В. А. Григоровская, Н. В. Пажитнова,
А. А. Иванов, А. А. Берлин**

На примере растворимых олигоариленов на основе антрацена и нафталина показано, что стабилизирующая активность ингибиторов с системой сопряжения в процессах термоокислительной деструкции церезина зависит от природы исходного мономера и среднего молекулярного веса ингибитора. Обнаружено, что при смешении растворимых олигоариленов с мономерными аценами наблюдается заметный синергизм стабилизирующего действия.

Олигоарилены, представители класса полимеров с системой сопряжения, привлекают в последние годы внимание исследователей, благодаряенному комплексу свойств, прежде всего — высокой устойчивости к различного рода воздействиям, а также — стабилизирующему эффекту в процессах термоокислительной деструкции целого ряда промышленных полимеров [1—4].

Усилия последних лет привели к созданию олигоариленов, сочетающих высокую термостабильность с растворимостью и способностью размягчаться при сравнительно невысоких температурах [5, 6].

Исследование влияния молекулярного веса, а также структурных факторов на свойства олигоариленов представляет несомненный интерес, тем более, что выявленные закономерности могут иметь, в значительной степени, общий характер для полимеров с системой сопряжения.

В данной работе обсуждаются результаты исследования стабилизирующей активности олигоариленов различного молекулярного веса на основе антрацена и нафталина в реакции неинициированного окисления церезина при 170°.

Экспериментальная часть

Исследование подвергали различные фракции полимера антрацена (ПА), а также образцы полинафталина (ПН) различного молекулярного веса, полученные в присутствии катализатора Фриделя — Крафтса и окислителя [5, 7].

Фракционирование ПА проводили методом дробного осаждения (система бензол — метanol); образцы ПН различного молекулярного веса получали при синтезе в различных условиях.

Молекулярные веса полимеров измеряли в хлороформе термоэлектрическим методом по величине температурного максимума [8]. ИК-спектры снимали на спектрометре UR-10, электронные спектры — на спектрофотометре СФ-4 в растворе хлороформа. Концентрацию парамагнитных центров (ПМЦ) определяли с помощью радиоспектрометра ЭПР-2. Стабилизирующее действие олигоариленов оценивали по величине вызываемых ими индукционных периодов τ_{ind} в процессе поглощения кислорода церезином при 170°. (За величину τ_{ind} принимали время от начала процесса до момента, соответствующего уменьшению давления в системе на 5 мм; начальное давление кислорода 700 мм.) Навески церезина составляли 100 мг. Олигомерные ингибиторы вводили в церезин через совместный раствор в бензole с последующим удалением растворителя.

Обсуждение результатов

По данным ИК-спектроскопии, доминирующей структурной единицей цепи в случае ПА является 9,10-дизамещенная антракеновая единица; для ПН — 1,4-дезамещенная нафтиленовая единица.

Характеристики различных фракций ПА, а также 9,9'-биантрила, который можно считать первым членом в ряду олигоантраценов, приведены в табл. 1.

Таблица 1
Характеристика фракций ПА

Фракция, №	\bar{M}_n	[ПМЦ] · 10 ⁻¹⁷ , спин/г	T, размягч., °C	$\tau_{\text{инд}}$ термоокисление церезина в присутствии 5% ПА при 170°, мин.
1	2230	67	380	20
2	1620	31	320	23
3	1080	8,7	270	44
4	920	3,3	240	225
5	780	1,6	210	2450
6	680	1,5	185	2060
7	550	1,5	165	1250
9,9'-Биантрил	354	<10 ⁻³	308	~650

Исследованные полимерные фракции ПА не содержали заметных количеств хлора и были идентичны по составу, по данным элементарного анализа. Отметим также, что основные характеристические полосы поглощения ИК-спектров и соотношения между ними по интенсивности сохраняются для различных фракций ПА.

Электронные спектры фракций практически идентичны между собой в ближней УФ-области, характеризующей основную структуру олигоантраценов, и заметно различаются по интенсивности в длинноволновой области (выше 420 нм) (рис. 1). При исследовании стабилизирующей активности фракционированных образцов установлено, что в зависимости от молекулярного веса олигоантрацены могут быть как слабыми, так и сильными ингибиторами. Последние характеризуются наличием критических концентраций (рис. 2, а). В табл. 1 в качестве примера представлены значения $\tau_{\text{инд}}$ при термоокислении церезина в присутствии различных фракций ПА

Таблица 2
Характеристики полинафтилинов

Ингибитор	\bar{M}_n	[ПМЦ] · 10 ⁻¹⁷ , спин/г	$\tau_{\text{инд}}$ при $c = 5\%$, мин.
ПН-4	1100	8	21
ПН-2	1250	70	124
ПН-3	1000	34	23

100 раз превосходит соответствующие величины для ПА с $\bar{M}_n = 2230$ и 1620 и в 40 раз — $\tau_{\text{инд}}$ для мономерного антрацена. Интересно отметить, что с возрастанием \bar{M}_n от 550 до 780 $\tau_{\text{инд}}$ увеличивается от 1250 до 2450 мин., в то время как концентрация ПМЦ в ингибиторах практически не меняется и составляет $\sim 1,5 \cdot 10^{-17}$ спин/г (табл. 1). Из приведенных данных также следует, что 9,9'-биантрил, характеризующийся отсутствием заметного парамагнетизма, вызывает $\tau_{\text{инд}} \approx 650$ мин. Эти результаты дают основания предположить, что в исследованном ряду ПА наиболее важным

при концентрации ингибирующей добавки 5% (выше критической). Из данных табл. 1 следует, что в указанных условиях зависимость $\tau_{\text{инд}} - \bar{M}_n$ имеет резко выраженный экстремальный характер, причем максимальное значение $\tau_{\text{инд}}$ (2450 мин.) в этих условиях соответствует молекулярному весу ингибитора, равному 780 (4–5 мономерных единиц в цепи). Это значение более чем в

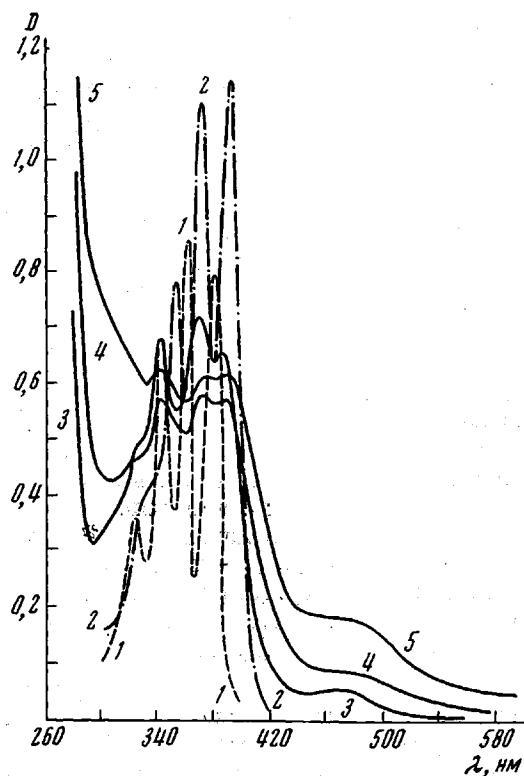


Рис. 1

Рис. 1. Электронные спектры антрацена (1); 9,9'-биантрила (2) и ПА с $M_n = 550$ (3); 1080 (4) и 2230 (5)

Рис. 2. Зависимости периодов индукции термоокисления це-реина при 170° от концентрации ПА (а), от состава инги-бирующих смесей ПА — ан-трацен (А) при M_n ПА = 550 (1); 920 (2), 1080 (3) и 2230 (4) (б) и от состава смеси ПН (М_n = 1250) — А (в)

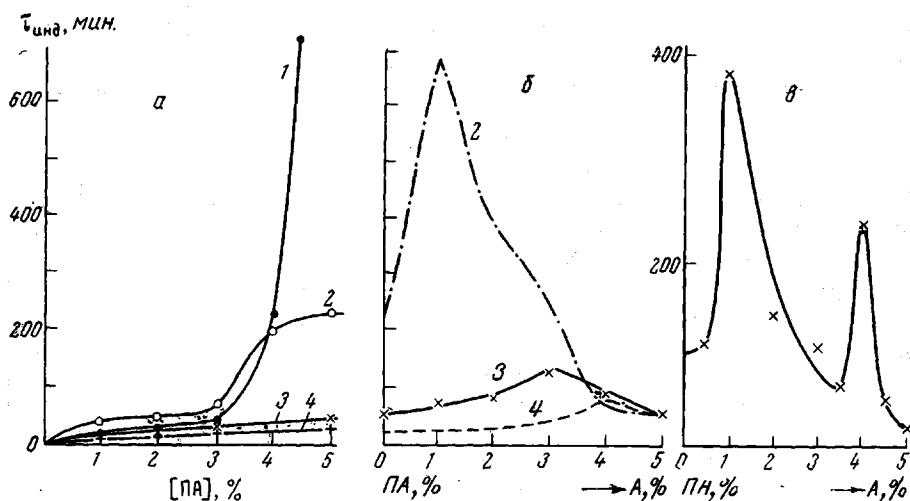


Рис. 2

фактором, определяющим стабилизирующую активность, является величина M_n . Высказанное предположение подтверждают данные табл. 2 для ПН.

Видно, что в исследованном ряду ПН ингибирующая активность не зависит в заметной степени от концентрации ПМЦ в исходных ингибиторах. Действительно, образцы ПН-1 и ПН-3, концентрации ПМЦ в которых различались более чем в четыре раза (при близких значениях M_n , идентичных ИК-спектрах и элементном составе), не проявляли заметного ингибирующего эффекта ($\tau_{\text{инд}}$ равны 21 и 23 мин.). Вместе с тем, увеличение M_n

до 1250 значительно повысило ингибирующее действие ПН. Следовательно, и в этом случае повышение \bar{M}_n способствует увеличению ингибирующей активности, а концентрация ПМЦ при близких значениях молекулярного веса не оказывает заметного влияния на $\tau_{\text{инд}}$.

Экстремальный характер зависимости $\tau_{\text{инд}}$ от \bar{M}_n ингибитора можно объяснить следующим образом. В результате увеличения длины цепи сопряжения понижается энергия возбуждения молекул полимерного ингибитора, что повышает эффективную константу скорости взаимодействия ингибитора с перекисными радикалами и, следовательно, скорость дезактивации этих радикалов. Последнее способствует снижению критической концентрации ингибитора и увеличению $\tau_{\text{инд}}$ при термоокислении. Возможно, что на взаимодействие ингибитора с системой сопряжения с радикалами RO_2^{\cdot} и продолжительность $\tau_{\text{инд}}$ активирующее влияние оказывают содержащиеся в ингибиторе ПМЦ. Однако последнее, способствуя повышению радикальной реакционноспособности полимерного ингибитора (явление «эффекта локальной активации» в полимерах с системой сопряжения), повышают также вероятность взаимодействия его с кислородом, что, как правило, проявляется тем в большей степени, чем выше концентрация ПМЦ [9]. Взаимодействие ингибитора с кислородом, во-первых, уменьшает его ингибирующую способность, во-вторых — приводит к проявлению инициирующего действия ингибитора и, естественно, снижает $\tau_{\text{инд}}$ при термоокислении основного полимера. Поэтому после достижения определенного предела дальнейшее увеличение \bar{M}_n и сопутствующее ему повышение концентрации ПМЦ приводят к снижению $\tau_{\text{инд}}$ при термоокислении основного полимера. Таким образом, на восходящей ветви зависимости $\tau_{\text{инд}}$ от \bar{M}_n превалирующим фактором является, по-видимому, увеличение длины цепи сопряжения и константы скорости взаимодействия полимерного ингибитора с радикалами RO_2^{\cdot} , на нисходящей — рост концентрации ПМЦ и степень взаимодействия ингибитора с кислородом, в результате чего ингибитор может стать инициатором окисления основного полимера.

Из приведенных рассуждений вытекает, что экстремальная зависимость стабилизирующей активности олигоариленов от их молекулярного веса так же, как и обнаруженная ранее для термоокислительной стабильности [10] связана с тем, что при возрастании \bar{M}_n , как правило, увеличивается не только длина цепи сопряжения, но и концентрация ПМЦ в полимере. Соотношение этих двух факторов определяет реакционноспособность олигоариленов, в частности, стабилизирующую активность в процессах термоокислительной деструкции полимеров. Исходя из полученных данных, можно предположить, что на взаимодействие полимерного ингибитора с радикалами RO_2^{\cdot} наибольшее влияние оказывает длина цепи сопряжения как таковая, тогда как фактором, определяющим степень взаимодействия с кислородом, является концентрация ПМЦ в ингибиторе с системой сопряжения. Не исключено также, что наличие экстремальной зависимости $\tau_{\text{инд}}$ от величины молекулярного веса ингибитора с системой сопряжения отчасти связано с ассоциацией макромолекул, увеличивающейся с возрастанием \bar{M}_n . Следствием этого может быть снижение эффективной концентрации ингибитора и падение $\tau_{\text{инд}}$ при использовании высокомолекулярных фракций ингибитора.

Очевидно, положение максимума на кривой $\tau_{\text{инд}} - \bar{M}_n$ существенно зависит от структуры ингибитора с системой сопряжения. Действительно, для ПА резкое снижение ингибирующей активности начинается при увеличении \bar{M}_n выше 780 (4–5 мономерных единиц в олигомерной цепи), в случае ПН повышение \bar{M}_n от 1000 до 1250 (~10 мономерных единиц в цепи) приводит к заметному увеличению ингибирующего эффекта (табл. 2). По-видимому, оптимальное для ингибирующей активности значение \bar{M}_n ПН при данной температуре превышает 1250.

Полученные данные показывают, что ПН обладает значительно мень-

шим стабилизирующим действием, чем ПА. Действительно, ПА, содержащий 4–5 мономерных единиц в цепи, обеспечивает $\tau_{\text{инд}} = 2450$ мин., тогда как ПН со степенью поликонденсации ~10 – лишь 124 мин. Отмеченный факт связан, по-видимому, с большим значением потенциала ионизации и меньшим сродством к электрону ПН, по сравнению с ПА. Не исключено, что существует прямая связь между этими характеристиками в олигомерах, с одной стороны, и в соответствующих мономерах – с другой.

Интересно отметить, что при смешении растворимых олигоариленов с мономерными аценами наблюдается значительный синергизм стабилизирующего действия (рис. 2, б, в). Из сравнения данных табл. 1 и рис. 2, б следует, что чем выше стабилизирующая активность олигоарилена в чистом виде, тем сильнее проявляется синергический эффект при смешении его с мономерным аценом. Как показано на рис. 2, б, в, на кривых зависимости $\tau_{\text{инд}}$ от состава смеси олигоарилен – ацен обнаруживаются четкие максимумы. Синергические эффекты в этом случае так же, как и обнаруженные ранее для смесей мономерных аценов [11], могут быть объяснены возможностью образования молекулярных комплексов между ингибиторами, в которых снижается энергия возбуждения обоих компонентов, вследствие чего $\tau_{\text{инд}}$ резко увеличивается. Положение максимумов на кривых зависимости $\tau_{\text{инд}}$ от состава смеси, очевидно, соответствует таким соотношениям ингибиторов, при которых реализуются наиболее благоприятные условия для образования молекулярных комплексов между ними, обеспечивающих максимальное значение $\tau_{\text{инд}}$.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
6 XII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Kovačić, A. Kyriakis, Tetrahedron Letters, 1962, 467.
2. P. Kovačić, V. J. Marchionna, J. P. Kovačić, J. Polymer Sci., A3, 4297, 1965.
3. P. Kovačić, M. B. Feldman, J. P. Kovačić, J. B. Lando, J. Appl. Polymer Sci., 12, 1735, 1968.
4. А. А. Берлин, С. И. Басс, Сб. Старение и стабилизация полимеров, «Химия», 1966, стр. 129; А. А. Берлин, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969.
5. А. А. Берлин, В. А. Григоровская, В. П. Парини, Г. В. Белова, Н. С. Черникова, Высокомолек. соед., Б9, 423, 1967.
6. N. Bilow, L. J. Miller, J. Macromolec. Sci., A1, 183, 1967.
7. А. А. Берлин, В. А. Григоровская, Ю. В. Киссин, Высокомолек. соед., А12, 1497, 1970.
8. Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., А9, 2754, 1967.
9. А. А. Берлин, Г. В. Белова, В. А. Григоровская, Высокомолек. соед., А12, 2351, 1970.
10. А. А. Берлин, В. А. Григоровская, О. Г. Сельская, Высокомолек. соед., А12, 2541, 1970.
11. А. А. Берлин, А. А. Иванов, А. П. Фирсов, Высокомолек. соед., А10, 2321, 1968.