

УДК 541.64:542.943

**О МЕХАНИЗМЕ ИНГИБИРОВАНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ  
И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ  
ПОЛИАРИЛЕНАЛКИЛЕНАМИ И ПОЛИМЕРНЫМИ  
УГЛЕВОДОРОДАМИ**

***Шопов И.***

Для объяснения механизма ингибиции термоокислительной деструкции полимеров полиариленалкиленами сделано предположение об образовании комплексов с переносом заряда между возникающими при деструкции радикалами и ароматическими ядрами полиариленалкиленов. Обсуждается связь между электронодонорной способностью разных полиариленалкиленов и их ингибирующей активностью. Показано, что поли-1-винилнафталин, поли-9-винилантрацен, поли-N-винилкарбазол также являются ингибиторами деструкции. Сделан вывод, о том, что за ингибирующий эффект полиариленалкиленов ответственны не метиленовые группы цепи, а ароматические ядра, образующие комплексы с переносом заряда с радикалами.

Ингибиование цепной радикальной термической и термоокислительной деструкции полимеров представляет собой большой научный и практический интерес. В последние годы установлено, что две группы полимеров являются ингибиторами термической и термоокислительной деструкции. К первой группе относятся некоторые полимеры с системой сопряжения [1—4], а ко второй — полиариленалкилены [5, 6]. Следует сразу отметить, что большинство полимеров обеих групп — углеводороды, не содержащие гидроксильных и аминных групп и не похожие по структуре ни на какие известные антиоксиданты или термостабилизаторы. Вопросы механизма ингибиции указанными полимерами обсуждались весьма подробно [1—6]. Берлин считает [3], что ингибирующий эффект полимеров с системой сопряжения обусловлен их парамагнетизмом. Долгоплоском с сотр. показано [1], что при ингибиции деструкции полимеров дегидрированным полиаценафтиленом число парамагнитных центров не снижается, а даже возрастает. Надо, однако, отметить, что при температуре деструкции (608 K) процесс дегидрирования полиаценафтилена продолжается, что приводит к удлинению цепи сопряжения и к увеличению числа парамагнитных центров. Поэтому нельзя считать доказанным, что они не принимают участия в ингибиции. Вполне возможно, что при этом некоторые из них исчезают, но в то же время возникают новые. Эти соображения можно отнести и к ряду других случаев ингибиции деструкции [4], так как температура эксперимента почти всегда довольно высокая, что приводит к химическим изменениям полимерных добавок (дегидрированию, ароматизации и т. п.) и к увеличению числа парамагнитных центров. Следовательно, нельзя считать ни однозначно доказанным, ни опровергнутым участие парамагнитных центров в процессах ингибиции термической и термоокислительной деструкции.

Ранее было показано [7, 8], что полимеры с системой сопряжения с антраценовыми основными звеньями — эффективные ингибиторы полимеризации стирола и метилметакрилата, а также термической и термоокислительной деструкции ПС [4]. При этом было установлено, что в процессе ингибиции полимеризации принимают участие как концептуальные метиленовые группы полимерного ингибитора In так и вся его макромолекула



Мы предположили, что макромолекула полимерного ингибитора в качестве донора образует с растущими макрорадикалами комплексы с переносом заряда (КПЗ) по схеме



Образование комплексов радикалов с ароматическими углеводородами впервые обсуждалось Мейо [9]. Уменьшение скорости виниловой полимеризации под действием ароматических углеводородов наблюдали и другие исследователи [10, 11]. Бузер и Гаммонд [12] объясняют действие ингибиторов окисления тоже образованием комплексов радикалов с молекулами ингибитора. Существование таких комплексов позднее было доказано экспериментально [13]. Комплексный радикал  $RIn^\cdot$  менее активен, чем радикал  $R^\cdot$ , и, следовательно, не способен продолжать цепь. Он так же как и радикал ингибитора  $In^\cdot$ , может превращаться в дальнейшем в неактивные частицы путем рекомбинации и диспропорционирования.

Схемы (1) и (2) применимы и для термической деструкции полимеров. В этом случае  $R^\cdot$  — радикалы, возникающие в процессе деструкции. При термоокислительной деструкции появляются и радикалы  $RO^\cdot$ , которые дальше превращаются в радикалы  $R^\cdot$  [14]. В присутствии кислорода радикалы  $R^\cdot$  очень быстро переходят в радикалы  $ROO^\cdot$ , способные взаимодействовать с ингибитором



Установлено [4], что при ингибировании цепного распада ПС полимерами с системой сопряжения с антраценовыми основными звеньями концевые метиленовые группы не принимают участия в реакции. Мы предположили, что замедление термической и термоокислительной деструкции обусловлено образованием КПЗ по схемам (2) и (4). Аналогично можно объяснить и ингибирование цепного распада полимеров полиариленалкиленами (ПАА) общей формулы  $\sim[\sim Ar\sim(\sim CH_2\sim)_n\sim]_m\sim$ . Этот класс полимеров получен и исследован Чучиным с сотр. [5, 6]. Ингибирующая активность этих полимеров приписывается метиленовым группам, расположенным между ароматическими ядрами. Следует отметить, однако, что большинство ПАА не ингибирует полимеризацию, а ингибирует только деструкцию полимеров. Это весьма неожиданно, так как в обоих случаях ПАА должны взаимодействовать с радикалами, образующимися либо при полимеризации, либо при деструкции. Следует также отметить, что в отсутствие кислорода стабилизирующий эффект не наблюдался [15].

Чучин предполагает [5], что кислород способствует образованию неких «центров стабилизации» или «центров ингибирования». Структура этих центров не обсуждается. Согласно Чучину, «их экспериментальное обнаружение и идентификация представляют собой специальную проблему, видимо, весьма трудоемкую». Если согласиться с Чучиным, что эти центры образуются из метиленовых групп, следует ожидать проявления ингибирующих свойств у дифенилметана — соединения, моделирующего основное звено полиариленметиленов (ПАМ). На практике, однако, этого не наблюдается [5]. Следовательно, метиленовые группы не ответственны за ингибирование.

Предположению об образовании активных «центров ингибирования» при окислении ПАМ (которые, кстати, довольно трудно окислить кислородом воздуха) противоречит и тот факт, что продукты окисления обладают не большей, а даже меньшей ингибирующей активностью [16]. Все эти экспериментальные результаты нетрудно объяснить, если допустить, что при ингибировании термоокислительной деструкции полимеров образующиеся полимерные радикалы не дезактивируются взаимодействием с неизвестными «центрами ингибирования», а образуют КПЗ с ароматическими ядрами ПАА (в качестве доноров) по схеме (4). Благодаря «прилипанию» радикалы дезактивируются.

Если наш вывод правомерен, то лучшими ингибирующими свойствами должны обладать ПАА с большей электронодонорной способностью ароматических ядер, что и было установлено Чучиным экспериментально [6, 16]. Таким образом, ПАМ с заместителями, повышающими электронную плотность, а тем самым и электронодонорную способность ароматических ядер, обладают большей ингибирующей активностью [6]. Притом зависимость весьма четкая: полифениленметилен с изопропильными заместителями превосходит полиголуилленметилен, который, в свою очередь, превосходит незамещенный полифениленметилен. Различную ингибирующую активность полимеров с двумя метильными заместителями также нетрудно объяснить. Благодаря мезомерному эффекту в поли-*n*-ксилиленметилене электронная плотность в ароматическом ядре больше и, следовательно, электронодонорные свойства и ингибирующая способность выше, чем у поли-*m*-ксилиленметиlena.

Незамещенные ПАА не ингибируют полимеризацию [5]. Введение заместителей, повышающих электронную плотность ядер (например, изопропильного), настолько повышает их электронодонорную способность, что они уже становятся ингибиторами полимеризации метилметакрилата [6]. Наоборот, можно было ожидать, что электроотталкивающие заместители будут уменьшать возможность образования КПЗ и, следовательно, ингибирующую активность. Это и было показано экспериментально: присутствие таких групп, как  $-\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ , действительно приводит к понижению ингибирующей активности [16].

Предполагаемое нами образование КПЗ подтверждается и тем обстоятельством, что увеличение числа ароматических ядер в ПАМ приводит к увеличению ингибирующей активности: полифениленметилен уступает полинафтиленметилену, а полиантраценметилен является лучшим ингибитором [6, 15, 16].

Ингибирование за счет образования КПЗ объясняет и весьма необычный факт проявления стабилизирующего эффекта только в присутствии кислорода. Радикалы  $\text{ROO}'$  отличаются большей акцепторной способностью и стабильностью по сравнению с радикалами  $\text{R}'$ . Макрорадикалы  $\text{R}'$ , образовавшиеся в процессе деструкции, в присутствии кислорода весьма быстро переходят в радикалы  $\text{ROO}'$ , которые «прилипают» к ПАМ за счет образования КПЗ. Таким образом процесс деструкции замедляется. Радикалы  $\text{R}'$ , обладающие меньшей электроноакцепторной способностью, чем радикалы  $\text{ROO}'$ , не способны образовывать КПЗ с ПАА и реагируют дальше с полимерным субстратом, вызывая тем самым дальнейшую его деструкцию. В свете этих объяснений становится вполне понятным тот факт, что незамещенные ПАА не ингибируют полимеризацию. Так как полимеризация проводится в отсутствие кислорода, в среде существуют только радикалы  $\text{R}'$ , являющиеся слабыми акцепторами, не образующими КПЗ с ПАА, в результате чего ингибирование полимеризации не наблюдается.

В связи с изложенным выше возникает вопрос о роли метиленовых групп при ингибировании. По-видимому, при ингибировании отрыв водорода от них вряд ли имеет место. Известно, что радикалы  $\text{ROO}'$  и  $\text{RO}'$  более активны, чем радикал  $\text{R}'$  в реакции отрыва водорода [2]. Этим нельзя, однако, объяснить разницу в эффекте в присутствии и в отсутствие кислорода, так как модельное соединение — дифенилметан вообще не ингибирует деструкцию. Тот факт, что полимер с вполне окисленными метиленовыми группами (до карбонильных) не ингибирует термоокислительную деструкцию [16], никак не может служить доказательством того, что «центры ингибирования» образуются на месте метиленовых групп. Такой «окисленный полимер» на самом деле является другим полимером с меньшей электронодонорной способностью (электроноакцепторная карбонильная группа понижает электронную плотность ароматических ядер). Радикалы не образуют КПЗ с ядрами, и ингибирование не происходит.

ПАМ не оказывают ингибирующего действия в средах низкой вязкости [17]. Это весьма неожиданное явление не нашло объяснения до сих пор. Принимая, что ингибирование осуществляется за счет образования КПЗ

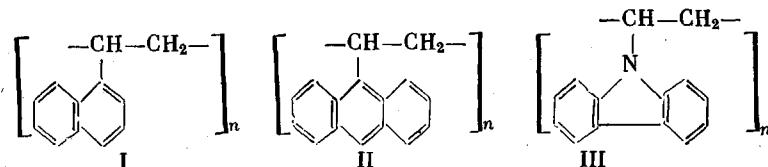
между радикалами и полимерным ингибитором, это явление также можно объяснить. В вязкой среде стабильность комплексов, благодаря эффекту клетки, по-видимому, выше, чем в средах с меньшей вязкостью, где компоненты КПЗ легче «разобщаются». Роль такого «разобщения» видна и в случае применения ПАМ, нерастворимых в жидкой среде в отсутствие загущающей добавки. В этом случае эффективность ПАМ можно объяснить «прилипанием» радикалов за счет образования КПЗ к менее подвижным, нерастворимым ПАМ.

Специального внимания заслуживает вопрос о влиянии ММ на ингибирующую активность ПАМ. Чучиным установлено [6], что ПАМ, способные ингибировать свободнорадикальные процессы, содержат не менее четырех ароматических ядер. Предполагается, что в системе происходит образование внутримолекулярного  $\pi$ -комплекса пероксирадикала с ароматическими ядрами в  $\beta$ -положении по отношению к метиленовой группе. Об этом свидетельствует отсутствие ингибирующего действия у дифенилметана и наличие такового у олигомерных ПАМ. Такие комплексы, однако, вряд ли образуются, так как Чучиным показано [5], что при окислении кислородом воздуха в ПАА удается ввести лишь небольшое количество кислорода. Это означает, что количество пероксирадикалов (и их комплексов, если они вообще образуются) очень мало и не может влиять на процессы ингибирования.

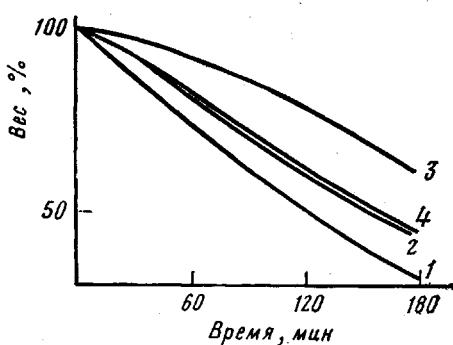
Мы считаем, что комплексы с переносом заряда действительно образуются, однако они не внутри-, а межмолекулярные. В качестве акцептора в КПЗ выступают макрорадикалы  $R^{\cdot}$  и  $ROO^{\cdot}$ , возникающие при термической и термоокислительной деструкции. Мы полагаем, что в качестве доноров выступают два или даже больше ароматических ядер. Шульц показал [18], что комплексы тетрацианэтилена с олигомерами, содержащими электронодонорные ароматические ядра, более стабильны, чем комплексы с модельными низкомолекулярными соединениями. Гибкость цепей олигомеров дает возможность образования комплексов «сандвичевого» типа, когда одна молекула тетрацианэтилена образует комплекс с двумя (и даже с тремя) ядрами олигомерной цепи.

Образование КПЗ между одним акцептором и несколькими донорами (ароматические ядра) показано также и японскими исследователями [19, 20]. Так как электроноакцепторная способность макрорадикалов того же порядка, как и у тетрацианэтилена [21], то, по-видимому, возможно образование КПЗ между макрорадикалами, возникающими при деструкции, и олигомерными ПАМ. Образование КПЗ между радикалами и двумя ядрами дифенилметана или других диарилметанов затрудняется из-за стерических препятствий. Гибкость цепи ПАМ благоприятствует образованию КПЗ с радикалами. Это и объясняет влияние ММ на ингибирующие свойства ПАМ.

Изложенные взгляды на механизм ингибирования ПАА нашли бы подтверждение, если бы удалось ингибировать термическую и термоокислительную деструкцию полимерами, содержащими ароматические ядра, связанные, однако, другим способом, в частности, не содержащие метиленовых групп между ароматическими ядрами. Оказалось, что это возможно. Мы исследовали термическую и термоокислительную деструкцию ПС в присутствии трех таких полимеров



ПС был выбран потому, что его деструкция протекает по радикально-цепному механизму. Деструкцию проводили при 573,2 К. Эта температура выше температуры стеклования ПС, что обеспечивает деструкцию с длинной кинетической цепью и незначительным эффектом клетки.



Изотермическая деструкция ПС при 573,2 К в атмосфере аргона: 1 – без добавок; 2–4 – с 1% добавки полимеров I (2), II (3) и III (4)

в положении 10 в алтраценовом ядре [22]. То обстоятельство, что полимеры I–III обладают ингибирующей активностью, хотя ароматические ядра не связаны метиленовыми группами, показывает, что не эти группы, а ароматические ядра ответственны за ингибирование. Такие ядра обладают достаточной электронодонорной способностью, чтобы образовывать КПЗ с возникающими при деструкции радикалами. Это позволяет нам сделать вывод о том, что общим ингибирующим фактором для ПАА являются не метиленовые группы, а ароматические ядра, образующие КПЗ с радикалами. Ингибирующая активность полимеров с системой сопряжения обусловлена, по нашему мнению, главным образом тем же фактором, так как их электронодонорная способность вследствие сопряжения в макромолекуле сильно повышена. К этому эффекту добавляется и ингибирующий эффект концевых групп [8].

Поли-1-винилнафталин (I) получали радикальной полимеризацией 1-винилнафталина ( $\eta_{уд}/c=0,46$  дL/g (0,1%-ный раствор в бензоле; 293,2 К)). Поли-9-винилантрацена (II) предоставлен нам Э. Марешалем [23] ( $\eta_{уд}/c=0,92$  дL/g (0,1%-ный раствор в бензоле; 293,2 К)). Поли-N-винилкарбазол (III) производства фирмы «BASF» (ФРГ) ( $\eta_{уд}/c=1,67$  дL/g (0,1%-ный раствор в бензоле; 293,2 К)). ПС марки НХК (Болгария) типа К 525 с  $M_n=44\,000$  пересаждали спиртом из раствора в бензоле. Образцы для исследования готовили путем растворения ПС и добавок в бензоле. Раствор выпаривали досуха и остаток размалывали в вибрационной мельнице, охлаждаемой жидким азотом. Навески 0,1 г нагревали в дериватографе типа «Паулик – Паулик – Эрдей» (МОМ, Венгрия) в течение 10 мин до 573,2 К, а затем при этой температуре измеряли изменение веса во времени.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Маркевич И. Н., Бейлин С. И., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1970, т. 194, № 2, с. 339.
2. Долгоплоск Б. А., Бейлин С. И., Маркевич И. Н. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 6, с. 1278.
3. Берлин А. А. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 2, с. 276.
4. Schopov I., Jossifov Ch. Makromolek. Chem., 1982, v. 183, № 12, с. 2957.
5. Чучин А. Е. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1443.
6. Чучин А. Е., Иванилова О. Т. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 4, с. 849.
7. Schopov I., Jossifov Ch. In: Internat. Symp. «Macromolecules». Florence, 1980, v. 4, p. 194.
8. Schopov I., Jossifov Ch. Makromolek. Chem., 1982, v. 183, № 5, p. 1123.
9. Mayo F. R. J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, № 23, p. 6133.
10. Magat M., Bonête R. C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., 1951, v. 232, № 18, p. 1657.
11. Синицына З. А., Багдасарян Х. С. Журн. физ. химии, 1958, т. 32, № 12, с. 2663.
12. Boozer C. E., Hammond G. S. J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, № 14, p. 3861.
13. Блюмберг Э. А., Малиевский А. Д., Эмануэль Н. М. Докл. АН СССР, 1961, т. 136, № 5, с. 1130.
14. Шляпников Ю. А. Успехи химии, 1981, т. 50, № 6, с. 1105.
15. Чучин А. Е. Докл. АН СССР, 1976, т. 229, № 1, с. 156.
16. Чучин А. Е., Проскурин Л. Л., Бебчук Т. Е. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 900.
17. Чучин А. Е., Иванилова О. Т. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 2, с. 449.

Из рисунка видно, что полимеры I–III замедляют термическую деструкцию ПС в атмосфере аргона. Аналогичные закономерности наблюдаются и при деструкции на воздухе. Общее в структуре полимеров I–III – электронодонорные ароматические ядра.

Тот факт, что с повышением электронодонорной способности этих ядер повышается ингибирующая активность полимеров, можно считать доказательством, что ингибиование происходит за счет образования КПЗ. Максимальной активностью обладает поли-9-винилантрацен (II), с которым радикалы могут не только образовывать КПЗ, но и присоединяться

18. Schulz R. C. Pure Appl. Chem., 1972, v. 30, № 1/2, p. 239.
19. Matsuyama Y., Tazuke S. Makromolek. Chem., 1975, B. 176, № 6, S. 1657.
20. Matsuyama Y., Tazuke S. Makromolek. Chem., 1975, B. 176, № 11, S. 3167.
21. Henrici-Olivé G., Olivé S. Z. phys. Chem. (BRD). 1965, B. 47, № 5/6, S. 286.
22. Рафиков С. Р., Леплянин Г. В., Барисова Э. Г., Налегова Г. П., Казаков В. П. Высокомолек. соед. А. 1979, т. 21, № 9, с. 1968.
23. Coudane J., Brigodiot M., Marechal E. J. Macromolek. Sci. Chem., 1979, v. 13, № 6, p. 827.

Центральная лаборатория полимеров  
Болгарской академии наук,  
София, Болгария

Поступила в редакцию  
11.VII.1983

**ON THE MECHANISM OF INHIBITION OF THERMAL  
AND THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF POLYMERS  
BY POLYARYLENEALKYLENES AND POLYMERIC HYDROCARBONS**

*Shopov I.*

**S u m m a r y**

The inhibition action of polyarylenealkylenes in thermooxidative degradation of polymers is explained with the assumption about the formation of charge transfer complex between the radicals arising during degradation and aromatic rings of polyarylenealkylenes. The relationship between the electron-donor capacity of various polyarylenealkylenes and their inhibition activity is discussed. Poly-4-vinyl naphthalene, poly-9-vinyl anthracene and poly-N-vinyl carbazol are shown to be the inhibitors of degradation too. The responsibility of aromatic rings forming charge transfer complexes with radicals for the inhibiting effect of polyarylenealkylenes is concluded.