

УДК 66.094.38+678.01:54

ВЗАИМНОЕ УСИЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ АНТИОКСИДАНТОВ (СИНЕРГИЗМ)

IV. УСИЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ В СМЕСЯХ, СОДЕРЖАЩИХ ЭФИРЫ ПИРОКАТЕХИНФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ

П. И. Левин, Т. А. Булгакова

Эфиры пирокатехинфосфористой кислоты, как было показано ранее [1], более эффективны, чем простые эфиры фосфористой кислоты. В смеси с 2,2'-тио-бис-(6-трет.бутил-4-метилфенолом) они также дают значительный эффект усиления, тогда как в случае простых ароматических эфиров фосфористой кислоты наблюдается значительно меньший эффект усиления. В настоящей работе изложены результаты исследования эффективности эфиров пирокатехинфосфористой кислоты в зависимости от строения радикала и эффект усиления их с фенолсульфидами, дисульфидами и меркаптобензимидазолом.

Экспериментальные результаты

Исследование эффективности проводили по периодам индукции при окислении изотактического полипропилена в расплавленном состоянии при 200° и давлении кислорода 200 мм рт. ст.

В работе были изучены следующие эфиры пирокатехинфосфористой кислоты: пирокатехинфосфористая кислота (ПФК), фенилпирокатехинфосфит (ПФФ), *n*-метилфенилпирокатехинфосфит

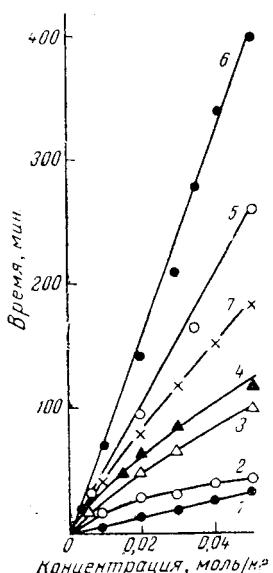


Рис. 1. Изменение периода индукции фосфитов от концентрации:

1 — тринонилфенилфосфит, 2 — пирокатехинфосфористая кислота, 3 — фенилпирокатехинфосфит, 4 — 4-трет.бутилфенилпирокатехинфосфит, 5 — 2,6-ди-трет.бутил-4-метилфенилпирокатехинфосфит, 6 — 2,4,6-три-трет.бутилфенилпирокатехинфосфит, 7 — α -нафтилпирокатехинфосфит

(ПМФФ), *n*-трет.бутилфенилпирокатехинфосфит (ПБФФ) и 2,4,6-три-трет.бутилфенилпирокатехинфосфит (2,4,6-ТБФПФ); фосфиты синтезировали по методу, описанному в работе [2] *.

На рис. 1 показано изменение периода индукции окисления указанных фосфитов (прямые 2, 3, 4, 6) в зависимости от их концентрации. На этом же рисунке для сравнения приведены данные из работы [1] об изменении τ от концентрации тринонилфенилфосфита (ТНФФ), 2,6-ди-трет.бутил-4-метилфенилпирокатехинфосфита (ПДБМФ) и α -нафтилпирокатехинфосфита (НПФ) (прямые 1, 7, 5).

* Фосфиты синтезированы П. А. Кирпичниковым, Н. А. Мукменевой, Л. М. Поповой, которым авторы выражают благодарность.

Из этих данных видно, что эффективность указанных фосфитов изменяется в следующем порядке: ТНФФ < ПФК < ПФФ < ПТБФ < < НПФ < ПДБМФ < 2,4,5-ТБФПФ. Приведенные данные показывают, что период индукции изменяется пропорционально концентрации, а эффективность фосфитов сильно зависит от строения радикалов фосфита. Наибольшую эффективность имеет 2,4,6-ТБФПФ.

Эффект усиления при суммарной концентрации антиоксидантов, равной 0,05 моль/кг ПФК, ПФФ, ПМФФ и ПТБФ с 2,2'-тио-бис-(6-трет.бутил-4-метилфенолом) (СаO-6), показан на рис. 2.

Из рисунка видно, что эффект усиления всех фосфитов мало отличается друг от друга; исключением является смесь

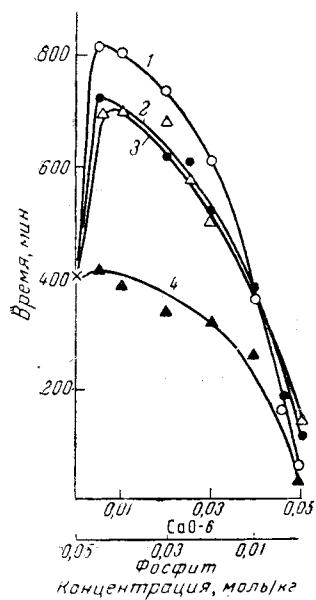


Рис. 2. Изменение эффекта усиления смесей СаO-6 с различными эфирами широкатехногенфосфористой кислоты:

1 — с ПБФФ, 2 — с ПМФФ,
3 — с ПФФ, 4 — с ПТБФ

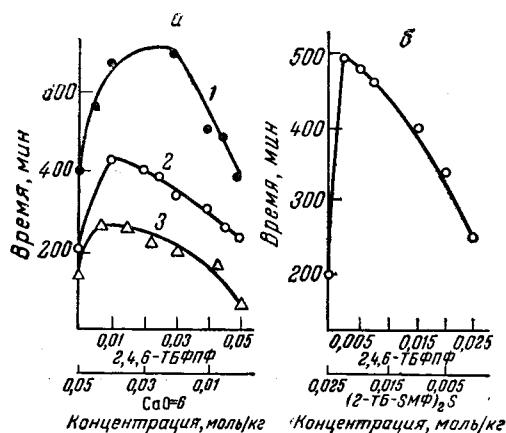


Рис. 3. Эффект усиления смеси 2,4,6-три-трет.бутилфенилпирокатехинфосфита:
а — с СаO-6 при разных суммарных концентрациях (моль/кг); б — с (2-TB-5-MF)₂S (сантоноексом):

1 — 0,05; 2 — 0,025; 3 — 0,015

с ПФК. Последняя смесь дает усиление при большей концентрации ПФК. Например, при концентрации фенолсульфида 0,01 моль/кг $\tau = 160$ мин., а при концентрации ПФК 0,04 моль/кг $\tau = 30$ мин.; для смеси период индукции равняется 240 мин., как видно из рис. 2.

На рис. 3, а приведены данные об эффекте усиления смеси 2,4,6-ТБФПФ с СаO-6. Эти данные показывают, что эффект усиления также большой не только при суммарной концентрации 0,05 моль/кг, но и при более низкой.

Рис. 3, б иллюстрирует изменение периода индукции в зависимости от молярного соотношения компонентов смеси, состоящей из 2,4,6-ТБФПФ и 4,4'-тио-бис-(2-трет.бутил-5-метилфенола) (2-ТБ-5-МФ)₂S при суммарной концентрации, равной 0,025 моль/кг (~1%). Из рисунка видно, что смесь показывает сильное увеличение эффективности при суммарной концентрации антиоксидантов ~1 вес. %. Таким образом, максимум усиления эффективности смесей фосфитов с СаO-6 и (2-ТБ-5-МФ)₂S* наблюдается при большой молярной концентрации фенолсульфидов в смеси с фосфитами. Благодаря этому открывается возможность значительного повышения эффективности антиоксидантов СаO-6 и сантоноекса, широко применяемых для стабилизации полимеров.

* Этот фенолсульфид синтезирован Г. Я. Ричмондом, которому авторы выражают благодарность.

Изучение изменения вязкости в периоде индукции показало, что эти смеси хорошо сохраняют молекулярный вес полимера. Также показано, что в процессе старения пластины и пленки полипропилена, при 150° стабилизированного смесями ПДБМФ и НПФ с СаО-6 при суммарной концентрации 0,6 %, сохраняют свои свойства в течение времени, значительно большего аддитивного времени. Смеси антиоксидантов, состоящие из НПФ, ПБМ и 2,4,6-ТБФПФ с фенолсульфидами, являются белыми кристаллическими веществами, не окрашивающими полимеры, и одновременно являются эффективными антиоксидантами.

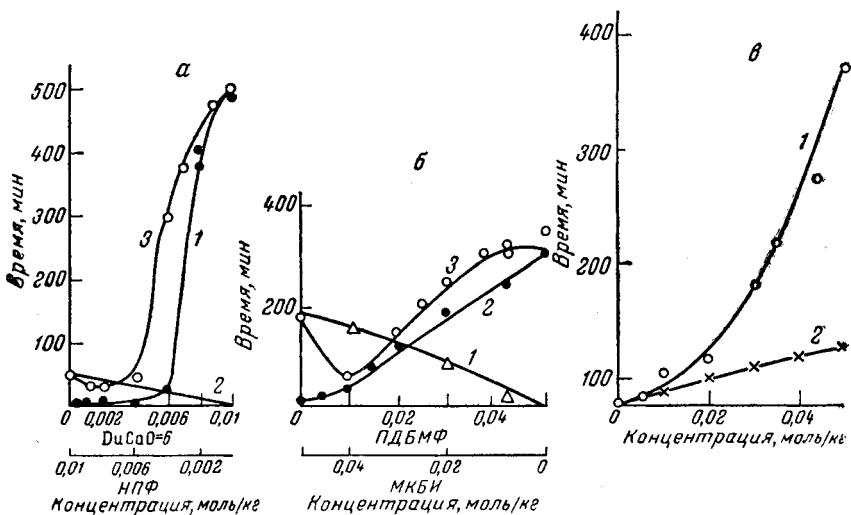
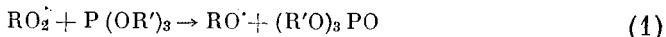


Рис. 4. Изменение периода индукции в зависимости: а — от состава смеси НПФ с ДиСаО-6;
1 — ДиСаО-6; 2 — НПФ; 3 — смеси;
б — от суммарной концентрации смеси ПДБМФ с МКБИ:
1 — МКБИ; 2 — ПДБМФ; 3 — смеси;
в — от концентрации ПФК без фенолсульфида (2) и при постоянной концентрации (0,005 моль/кг) СаО-6 (1)

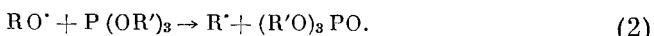
Другой эффект, как видно из рис. 4, а, показала смесь антиоксидантов, состоящая из 2,2'-дитио-бис-(6-трет.бутил-4-метилфенола) (ДиСаО-6) и НПФ. Аналогичный эффект наблюдается, как видно из рис. 4, б, в смеси ПДБМФ и меркаптобензимидазола (МКБИ). Наблюдаемая зависимость периода индукции от молярного состава смеси вызвана реакцией фосфитов с дисульфидом и МКБИ и подробнее будет рассмотрена ниже.

Обсуждение результатов

Изученные смеси антиоксидантов в процессе ингибиционного окисления углеводорода, в нашем случае полипропилена, могут реагировать с радикалами RO_2 и гидроперекисями. Алкилфосфиты, как показано в работе [3], вступают в реакцию

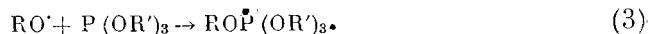


с образованием RO^\cdot и фосфата. Далее RO^\cdot реагирует согласно реакции

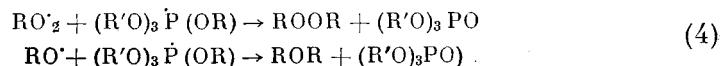


Однако последняя реакция маловероятна, так как энергия связи R—O[·] значительно больше энергии связи RO—O[·]. Эта реакция должна играть меньшую роль в случае ароматических фосфитов, так как реакционная способность атома фосфора в ароматических фосфитах меньше,

чем в алифатических. Поэтому фосфиты с различными заместителями, по-видимому, должны с разной скоростью реагировать по реакции (1) и тем более — по реакции (2). Кроме того, фосфиты при взаимодействии с радикалом RO^\cdot могут, по-видимому, образовать комплекс со свободной валентностью:



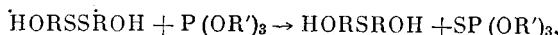
Устойчивость комплекса также должна зависеть от строения фосфита. Эффективность фосфитов будет зависеть от вероятности протекания реакции (2) или (3); чем большую роль играет реакция (2) по сравнению с реакцией (3), тем меньше должна быть эффективность, и наоборот — чем медленнее протекает реакция (2) и более устойчивый образуется комплекс по реакции (3), тем выше будет эффективность фосфита. Комплекс может реагировать с RO_2^\cdot или RO^\cdot с образованием стабильных продуктов:



Если комплекс устойчивый, то преимущественно будет протекать реакция с образованием перекиси.

Эффективность фосфитов, как видно из рис. 1, увеличивается при введении третичной бутильной группы в *ортого*-положение фенильного радикала; при введении же ее в *пара*-положение эффективность увеличивается незначительно. Это указывает на влияние экранирующих групп в фенильном радикале на эффективность фосфитов. Фосфиты реагируют с перекисями без образования свободных радикалов [4, 5]. Второй компонент — СаО-6 или $(2\text{-ТБ-5МФ})_2\text{S}$ — благодаря наличию двух гидроксильных групп может реагировать с радикалами. Кроме того, сера ингибитора, по-видимому, способна взаимодействовать с гидроперекисями и перекисями по молекулярному механизму с образованием стабильных продуктов [6, 7]. Таким образом, действие фосфитов и оксиленолсульфидов в процессе ингибирования сводится к реакции с радикалами RO_2^\cdot и разрушению гидроперекиси с образованием стабильных продуктов. Поэтому в этих смесях следует ожидать наиболее сильного эффекта усиления, учитывая особенности взаимодействия фосфитов с RO_2^\cdot . Действительно, чем больше образуется в процессе ингибированного окисления перекисей по реакции (4), тем больше должен быть эффект взаимного усиления вследствие разрушения перекиси вторым компонентом с образованием стабильных продуктов. Кроме того, второй компонент благодаря наличию гидроксильных групп способен связывать радикалы RO^\cdot и R^\cdot , образующиеся по реакции (1) и (2). В результате конкуренции этих реакций эффект усиления будет различным. Очевидно, максимум усиления, отвечающий большей концентрации фенолсульфидов, для всех фосфитов, изученных в этой и ранее опубликованной [1] работах, объясняется, по-видимому, действием фенолсульфифда на разложение перекисей. Так как разложение перекисей сульфидами является молекулярным процессом [6], то увеличение концентрации благоприятствует более полному подавлению распада перекиси на два радикала.

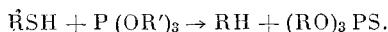
Совершенно другая зависимость периода индукции в зависимости от молярного соотношения компонентов смеси получается для смеси НПФ и ДиСаО-6 * (рис. 4, а). Это объясняется взаимодействием между антиоксидантами смеси:



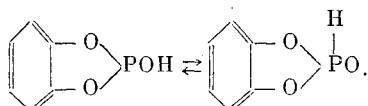
* Дисульфид синтезирован А. Е. Гренбергом и Т. А. Фришман, которым авторы выражают благодарность.

в результате которого образуется моносульфид и тиофосфат; моносульфид также является эффективным антиоксидантом.

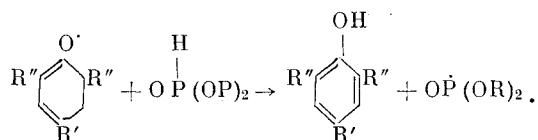
Аналогичная зависимость периода индукции от молярного соотношения антиоксидантов наблюдается для смеси МКБИ и ПДБМФ, которая, по-видимому, объясняется взаимодействием антиоксидантов [3]



В результате образования тиофосфата и углеводорода происходит уменьшение периода индукции. Таким образом, благодаря указанным реакциям наблюдается другая зависимость периода индукции смесей фосфитов с дисульфидами и меркаптанами. В смеси ПФК с CaO-6 эффект усиления наблюдается при большей концентрации первого. Для уточнения этого эффекта были проведены опыты, результаты которых показаны на рис. 4, в. Из рисунка видно, что эффективность ПКФК начинает увеличиваться, когда соотношение ПФК : CaO-6 больше единицы, а с увеличением этого отношения период индукции сильно возрастает. Такая зависимость периода индукции от концентрации ПФК в присутствии постоянной концентрации CaO-6 обусловлена реакцией восстановления оксифенильного радикала водородом изомерной формы пирокатехинфосфористой кислоты:



Как показано в работе [8], водород изомерной формы, по-видимому, может реагировать с оксифенильным радикалом, который образуется в процессе ингибионного окисления



В результате реакции восстанавливается молекула ингибитора и образуется фосфорсодержащий остаток, который вступает в реакции с различными компонентами системы. В зависимости от природы и стерических затруднений феноксильный радикал может взаимодействовать с $\text{ROP}(OR)_2$ с образованием фосфата. Поэтому продукты превращения ингибиторов в свою очередь могут оказаться эффективными ингибиторами [8].

Таким образом, эффект усиления смесей фенолов с диарилфосфитами или диалкилфосфитами сводится к восстановлению оксифенилрадикала в фенол водородом изомерной формы фосфита.

Выводы

1. Показано, что эффективность фосфитов зависит от строения радикала пирокатехинфосфористой кислоты.

2. Изучен эффект усиления эфиров пирокатехинфосфористой кислоты с тиобисфенолом, дитиобисфенолом и меркаптобензимидазолом. Показано, что с моносульфидами наблюдается эффект усиления, а с дисульфидами и меркаптаном — ослабление эффективности.

3. Рассмотрен возможный механизм действия фосфитов, усиления и ослабления эффективности изученных смесей антиоксидантов.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. И. Левин, П. А. Кирничников, А. Ф. Луковников, М. С. Хлопянкина, Высокомолек. соед., **5**, 4152, 1963.
2. П. А. Кирничников, Тезисы докладов совещания по старению и стабилизации полимеров, Изд. АН СССР, 1961.
3. C. Willng, R. Rabinowitz, J. Amer. Chem. Soc., **81**, 1243, 1959.
4. D. Deney, W. Coodyer, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 1939, 1960.
5. M. Karash, K. Mosher, J. Bengelsdorf, J. Organ. Chem., **25**, 1000, 1960.
6. L. Bateman, K. R. Hargrove, Proc. Roy. Soc., **A224**, 389, 399, 1954; **A235**, 55, 1960.
7. C. W. Kennerly, W. L. Patterson, Industr. and Engng. Chem., **48**, 1917, 1956.
8. M. Knapp, H. D. Orloff, Industr. and Engng. Chem., **53**, 129, 1961.

MUTUAL STRENGTHENING (SYNERGISM) OF ANTIOXIDANTS

IV. AUGMENTATION OF EFFICIENCY IN MIXTURES CONTAINING ESTERS OF PYROCATECHOLPHOSPHOROUS ACID

P. I. Levin, T. A. Bulgakova

Summary

The inhibiting action of pyrocatecholphosphorous acid esters on the oxidation of polyprene has been investigated in relation of the radical structure. Esters containing a tert.butyl group in the ortho position of the phenyl radical were found to be the most effective. All esters studied exhibited synergism in a mixture with 2,2'-thio-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol) and 4,4'-thio-bis-2-(tert.butyl-5-methylphenol) and antagonism with disulfides and mercaptans.