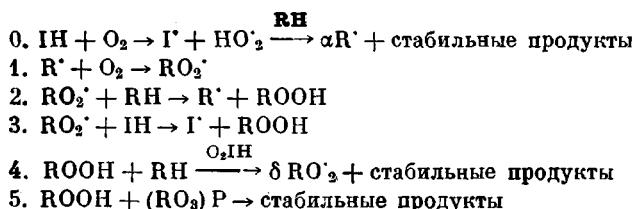


**СИНЕРГИЗМ СМЕСЕЙ ФЕНОЛОВ С ЭФИРАМИ
ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ***

З. Б. Челнокова, Ю. Б. Зимин, П. И. Левин

Известно, что смеси фенолов с сульфидами проявляют значительный эффект синергизма при окислении углеводородов. Так, синергическая смесь фенола с дилаурилтиодипропионатом применяется при стабилизации полипропилена [1]. Однако смеси фенолов с сульфидами окрашивают полимеры в желто-коричневый цвет, и окраска изделий из полиолефинов в их присутствии усиливается в процессе теплового старения. Вследствие этого такие смеси антиоксидантов не получили применения для стабилизации светлых изделий из полимеров. Между тем из патентной литературы и наших данных известно, что фосфиты в смеси с фенолами не окрашивают полиолефины и сильно ослабляют окраску в присутствии аминов. Однако эффект синергизма и его механизм в присутствии смесей фенолов с фосфитами не изучен.

Известно, что алифатические фосфиты разрушают гидроперекиси с образованием стабильных продуктов [2] аналогично сульфидам; следовательно, можно ожидать, что смеси фенолов с эфирами фосфористой кислоты также будут давать эффект синергизма. Учитывая изложенное выше, можно предположить, что окисление углеводорода в присутствии ингибитора (IH) и фосфита протекает по такому же механизму, как и в присутствии сульфидов [3]:



Здесь α — среднее число радикалов, зарождающихся при окислении молекулы ингибитора, а δ — число радикалов, образующихся при распаде одной молекулы гидроперекиси.

На основании приведенных уравнений с использованием метода стационарного состояния [3] можно вычислить критическую концентрацию ингибитора [IH]:

$$[\text{IH}]_{\text{кр}} = \frac{\delta k_2 k_4 [\text{RH}]^2}{(1 - \delta) k_3 k_4 [\text{RH}] + k_3 k_5 [(\text{RO})_3 P]} \quad (1)$$

В отсутствие фосфита выражение для критической концентрации равно:

$$[\text{IH}]_{\text{кр}} = \frac{\delta k_2 [\text{RH}]}{(1 - \delta) k_3} \quad (2)$$

В отсутствие разрушителей гидроперекисей реакция будет протекать стационарно только при $\delta < 1$, в их присутствии критическая концентрация будет меньше, что и наблюдается в присутствии монофенолов, как показано в работе [3]. В настоящей работе мы изучали окисление полипропилена в присутствии 2,4,6-трет.бутилфенола (I) и бисфенола (2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенола)) (II) в смеси с дифенилизооктилфосфитом и трилонилфенилфосфитом.

* 5-е сообщение из серии «Взаимное усиление эффективности антиоксидантов».

Полипропилен, синтезированный в лаборатории Н. М. Чиркова ИХФ АН ССР, отмывали от катализатора раствором трилона Б в метиловом спирте при 80°. Ингибиторы I и II очищали перекристаллизацией из раствора в этиловом спирте, фосфиты использовали без дополнительной очистки. Ингибиторы вводили в порошок полипропилена в виде раствора в этиловом спирте, который удаляли испарением. Измерение периодов индукции проводили с момента погружения реакционного сосуда в предварительно нагретый термостат до момента, когда давление понижалось до 2 мм в объеме около 15 см³. Навеска полипропилена составляла 50 мг.

Изучали зависимость периода индукции от концентрации компонентов в отдельности и в присутствии дифенилизооктилфосфита. Как видно из рис. 1, а, в отсутствие фосфита монофенол I незначительно удлиняет период индукции. В присутствии дифенилизооктилфосфита кривые зависимости периода индукции от концентрации фенола показывают резкое увеличение периода индукции (кривые 2, 3), причем с ростом концентрации фосфита уменьшается критическая концентрация фенола. На рис. 1, б показана зависимость периода индукции от концентрации дифенилизооктилфосфита без фенола (кривая 1) и в присутствии монофенола I (кривые 2, 3, 4). При достаточно большой концентрации монофенола на кривых зависимости периода индукции от концентрации дифенилизооктилфосфита также наблюдается резкий подъем на кривых. Из рис. 1, в видно, что смесь фенола I с дифенилизооктилфосфитом является более эффективной при окислении полипропилена, чем каждый компонент в отдельности при концентрации равной суммарной (кривая 3). Эффект синергизма дает также смесь бисфенола II с дифенилизооктилфосфитом при значительно меньшей концентрации (рис. 1, г, кривая 3).

Полученные данные согласуются с уравнением (1), что дает основания считать дифенилизооктилфосфит разрушителем гидропрекиси, который может применяться в качестве синергиста в смеси с фенолами вместо сульфидов [1, 3].

Эффект синергизма наблюдается и при использовании смеси этих фенолов в смеси с трилоном Б (рис. 2, а и б) при окислении полипропиленена, полученного на опытной установке, с молекулярным весом 160 000 и содержанием золы 0,05 %.

В присутствии смесей фенолов с изученными фосфитами максимум эффективности, как и с сульфидами, наблюдается при равных мольных концентрациях компонентов, а при более низкой суммарной концентрации смеси монофенола I с трилоном Б сдвинут в сторону большей концентрации фосфита (рис. 2, а). Ранее нами было показано [4, 5], что еще более значительный эффект синергизма наблюдается в присутст-

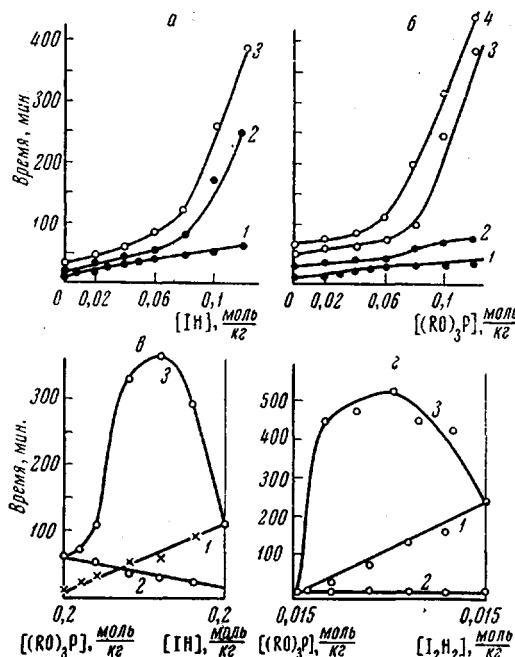


Рис. 1. Зависимости периода индукции окисления полипропиленена:

a — от концентрации монофенола I без фосфита (1) и в присутствии 0,05 (2) и 0,10 моль/кг (3) дифенилизооктилфосфита; *b* — от концентрации дифенилизооктилфосфита без фенола (4) и с добавками 0,04 (2), 0,08 (3) и 0,1 моль/кг (4) монофенола I; *c* — от концентрации монофенола I (1) и дифенилизооктилфосфита (2); от состава смеси дифенилизооктилфосфита и монофенола I при суммарной концентрации 0,20 моль/кг (3); *d* — от концентрации бисфенола II (1) и дифенилизооктилфосфита (2); от состава смеси дифенилизооктилфосфита и бисфенола II при суммарной концентрации 0,015 моль/кг (4)

вии смесей тиобисфенолов с некоторыми эфирами пирокатехинфосфористой кислоты. Максимум эффективности в последних смесях наблюдается при меньшей мольной концентрации фосфитов, что, по-видимому, указывает на некоторые особенности механизма смесей тиобисфенолов с эфирами пирокатехинфосфористой кислоты.

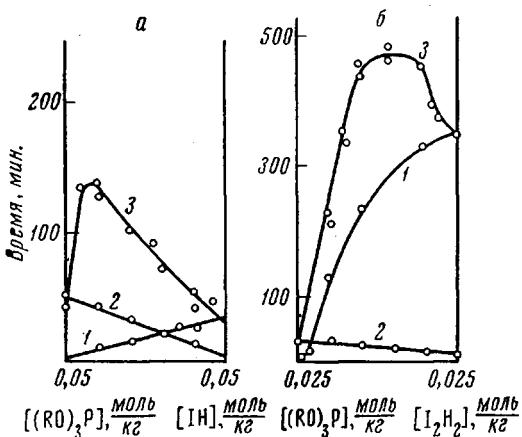


Рис. 2. Зависимость периода индукции окисления полипропилена:

а — от концентрации монофенола I (1) и тринонилфосфита (2); от состава смеси тринонилфенилфосфита и монофенола I при суммарной концентрации 0,05 моль/кг (3); б — от концентрации бисфенола II (1) и тринонилфенилфосфита (2); от состава смеси тринонилфенилфосфита и бисфенола II (3).

Таким образом, смеси фенолов с фосфитами показывают значительный эффект синергизма, как и смеси фенолов с сульфидами, например, дилаурилтиодипропионатом. Однако смеси фенолов с фосфитами не окрашивают полимер, что имеет существенное значение при изготовлении неокрашенных изделий из полиолефинов (нити, пленки и т. д.).

Выводы

1. Изучено окисление полипропилена в присутствии смесей 2,4,6-трет.бутилфенола и 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенола) в смеси с дифенилизооктилфосфитом и тринонилфенилфосфитом. Полученные результаты согласуются с предположением, что эфиры фосфористой кислоты разрушают гидроперекиси аналогично сульфидам.

2. Показано, что смеси монофенола и бисфенола с дифенилизооктилфосфитом и тринонилфосфитом дают значительный эффект синергизма.

3. Синергетические смеси фенолов с фосфитами не окрашивают полимер.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
18 III 1967

ЛИТЕРАТУРА

- N. P. Neureit, D. E. Bown, Industr. and Ingng Chem., Prod. Pis. and Developm., 1, 236, 1962.
- D. B. Denney, W. F. Goodwear, B. Coldstein, J. Amer. Chem. Soc., 82, 1393, 1960.
- Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Высокомолек. соед., 5, 1152, 1963.
- П. И. Левин, П. А. Кирпичников, А. Ф. Луковников, М. С. Хлоплянина. Высокомолек. соед., 5, 1152, 1963.
- П. И. Левин, Т. А. Булгакова, Высокомолек. соед., 6, 700, 1964.