

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Краткие сообщения

Том (Б) XVI

1974

№ 12

УДК 541.64:547.241

**О ЦВЕТОСТАБИЛИЗИРУЮЩЕМ ДЕЙСТВИИ ФОСФИТОВ
 В ПРОЦЕССЕ ИНГИБИРОВАННОГО БИСФЕНОЛАМИ
 ТЕРМООКИСЛЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ**

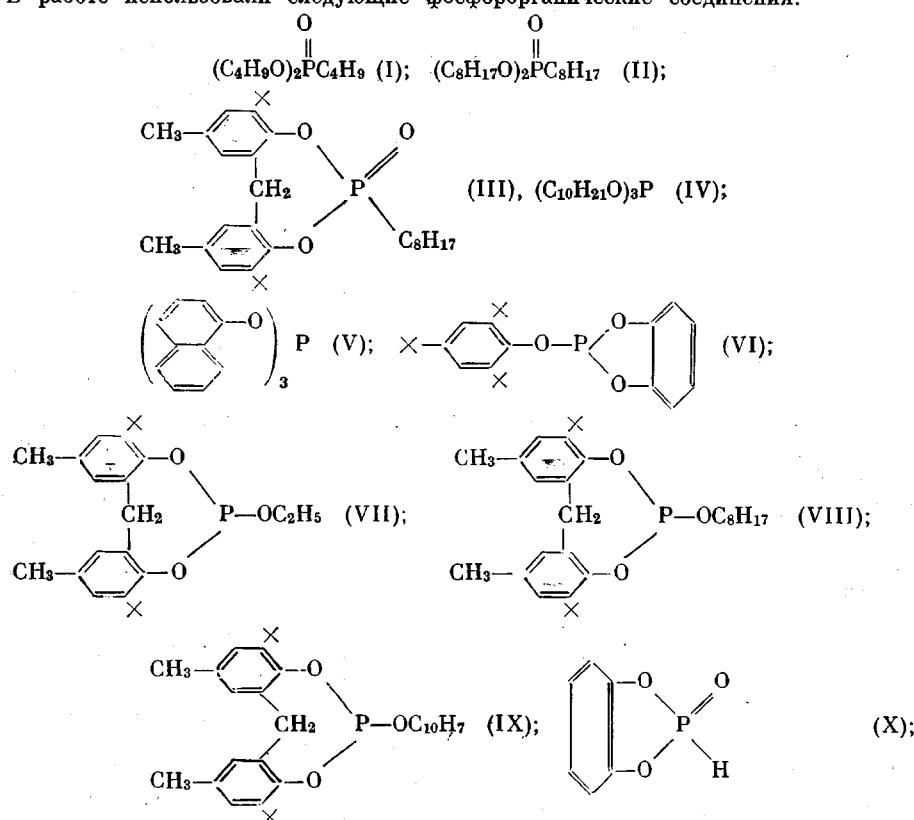
Н. А. Мукмeneva, А. Г. Ахмадуллина, П. А. Кирпичников

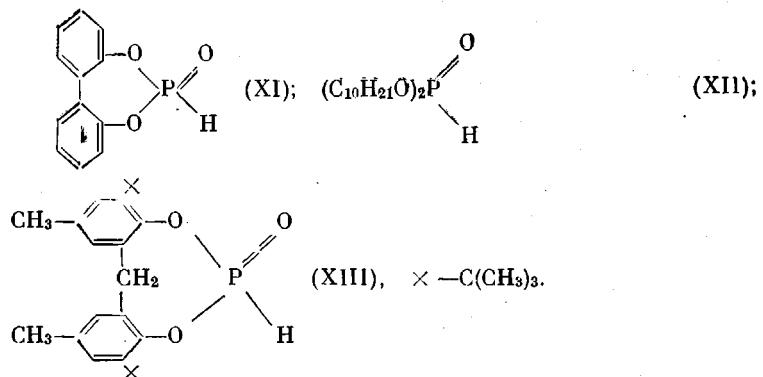
Известно, что фенольные антиоксиданты в присутствии эфиров фосфористой кислоты (ЭФК) не вызывают окрашивания полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) [1].

С учетом реакционной способности фосфитов [2] можно предположить, что они при стабилизации цвета могут нейтрализовать титановую составляющую катализатора в полимере, либо реагировать с фенолами с образованием новых неокрашивающих антиоксидантов, либо связывать окрашенные продукты окисления.

В настоящей работе проанализированы каждая из этих возможностей проявления цветостабилизирующего эффекта эфиров фосфористой кислоты.

В работе использовали следующие фосфорорганические соединения:





Чистоту продуктов контролировали по данным элементного анализа и тонкослойной хроматографии на «силифоле».

Модельный хинон получали по методике [3] окислением 2,2'-метилен-бис(4-метил-6-трет.бутилфенола) – А-22-46 двуокисью свинца.

Испытание цветостабилизирующего действия фосфорсодержащих соединений проводили на пленках полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) марки 112070П и ПЭВП с индексом расплата $I_s = 1,58 \text{ г}/10 \text{ мин.}$, зольностью 0,0072% и влажностью 0,3%. Испытуемые пленки, изготовленные методом прессования на вальцах при 160° и давлении 200 kG/cm^2 в течение 10 мин., выдерживали 30 мин. в термошкафу при 200°.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20, а электронные спектры – на спектрофотометре СФ-10 при 475 нм.

Ранее нами при изучении взаимодействия фосфитов с тетрахлоридом титана было установлено, что эта реакция сопровождается внутримолекулярной изомеризацией фосфитов в фосфонаты с последующим образованием соединений со связью Ti–O–P [4]. Поэтому от фосфонатов следовало бы ожидать равного с фосфитами цветостабилизирующего эффекта в полимере. Однако, как видно из табл. 1, фосфонаты не способны предотвращать окрашивание ингибионного бисфенолом полимера в присутствии титановых соединений. Более того, выделенные в реакции ЭФК с $TiCl_4$ продукты, так же как и несвязанные алcoxихлориды титана, вызывают сильное окрашивание ПЭНП в процессе ингибионного фенолом окисления (табл. 1). Заметим также, что активность фосфитов в реакциях с продуктами дезактивации $TiCl_4$ спиртами существенно уменьшается при замене хлора при атоме титана на алcoxигруппы [4]. Все это позволяет заключить, что непосредственное взаимодействие эфиров фосфористой кислоты с производными металлов переменной валентности не может быть положено в основу объяснения механизма их цветостабилизирующего действия в полимере.

Невозможность предотвращения окрашивания путем взаимодействия фосфитов с фенольными антиоксидантами вытекает из результатов проведенного нами исследования модельных тройных систем, в которых монохлортрибутокси- или тетрабутоксититан добавляли к заранее приготовленным (при комнатной температуре или при 150–160°) смесям бисфенола А-2246 с триоктилфосфитом или диоктилфосфористой кислотой. Введение в эти смеси титановых соединений тотчас приводило к появлению яркоокрашенных продуктов в системе. Об этом же свидетельствует анализ условий протекания реакций бисфенолов с производными четырехвалентного титана и ЭФК. Если первая идет уже при комнатной температуре [5], то конденсация фосфитов с бисфенолами происходит при высоких температурах и наличии катализатора в системе.

И наконец, нами была исследована активность фосфитов в отношении модельного хинона – продукта окисления А-2246 двуокисью свинца.

Спектрофотометрическое изучение их реакционных смесей в среде *n*-гексадекана – жидкофазной модели ПЭ – показало, что присутствие фосфитов действительно приводит к уменьшению концентрации хинона в

системе (рис. 1). Существенно, что взаимодействие сопровождается обесцвечиванием интенсивно окрашенного реакционного раствора. Кинетические кривые взаимодействия фосфитов с хиноном позволяют расположить их по эффективности в этих реакциях в следующей последовательности:

IV>V>VI>VII>VIII>IX — средние фосфиты.

X>XI>XII>XIII — кислые фосфиты.

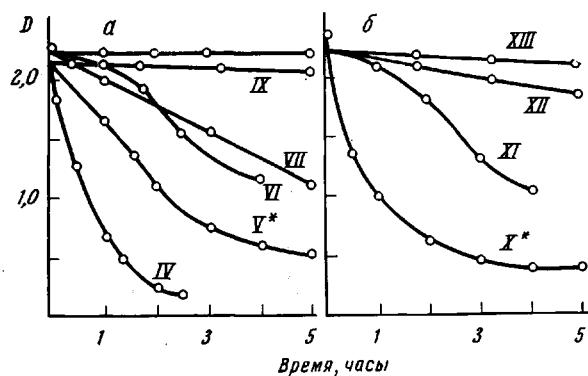


Рис. 1. Кинетические кривые взаимодействия полных (a) и неполных фосфитов (b) с модельным хиноном в n-гексадекане (соотношение 1,2:1,0; $T=100^\circ$). Звездочкой помечены опыты, проведенные при комнатной температуре

Анализ ИК-спектров продукта взаимодействия три- α -нафтилфосфита с модельным хиноном показал, что реакция протекает по карбонильной группе хиона с переходом трехвалентного фосфора в пятивалентный (рис. 2). Об этом свидетельствует резкое уменьшение интенсивности поглощения карбонильных групп (1580 cm^{-1}) и появление полосы поглощения фосфо-

Таблица 1.

Влияние титановых соединений (0,05 вес.%) на цвет ПЭНП в отсутствие (A) и в присутствии 0,3% бисфенола А-2246 (B)

Титановое соединение	Цвет пленок, единицы цветовой шкалы							
	A	B	A+I	B+I	II+V	B+II	A+III	B+III
$(C_6H_5O)_2TiCl_2 \cdot C_2H_5OH$	2	8	2	7	2	7	2	7
$[(C_6H_5O)(C_6H_5)(O)PO]_2TiCl_2$	3	8	3	9	3	6	3	9
$[(C_6H_5O)(C_6H_5)(O)PO]_2TiCl_2OH$	2	8	2	9	2	8	2	9
$[(C_6H_5O)(C_6H_5)(O)PO]_2TiCl_2OH$	3	8	3	7	3	9	3	8

Таблица 2.

Влияние природы ЭФК на цвет пленок ПЭНП в присутствии 0,015 моль/кг модельного хиона (200°, воздух, 30 мин., ЭФК = 0,018 моль/кг)

ЭФК	Цвет образца	ЭФК	Цвет образца
—	6	IX	5
IV	1	X	3,7
V	2	XI	3,2
VI	7	XII	3,0
VII	2	XIII	4
VIII	3,5		

рильной группы (1280 см^{-1}) в спектре продукта реакции. Отсутствие в составе исследуемого продукта трехвалентного фосфора подтверждено также полярографическим методом.

Как видно из табл. 2, фосфиты могут связывать продукты окисления фенольного антиоксиданта и в составе полимера. Причем, интенсивность окраски модельных образцов в присутствии ЭФК удовлетворительно коррелирует с установленным ранее рядом активности в реакциях с хиноном.

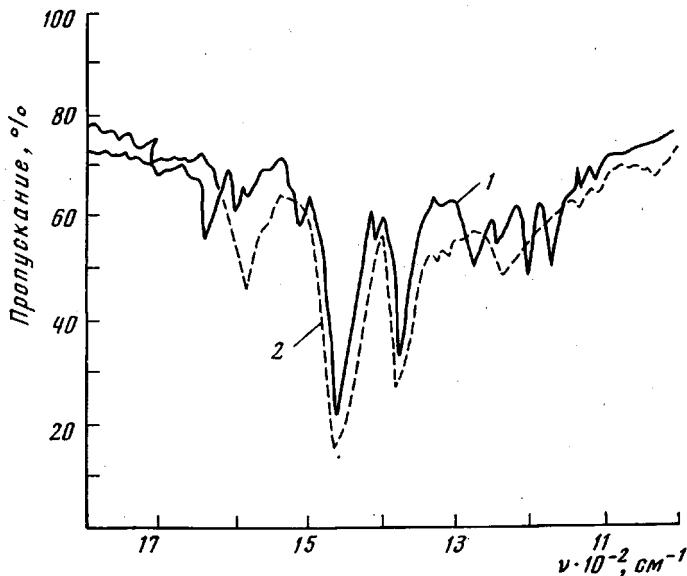


Рис. 2. ИК-спектры модельного хинона (1) и продукта его взаимодействия с трипафтилфосфитом (2)

Аналогичные данные были получены и при испытании цветостабилизирующих свойств фосфитов IV, VII—IX, XIII в ингибиованных бисфенолом А-2246 образцах ПЭВП (табл. 3). Так, соединения IX и XIII, практически не взаимодействующие с хиноном в модельной реакции (рис. 1), не способны в заметной степени ослаблять окраску и в испытуемых образцах ПЭВП даже при применении их в четырехкратном избытке по отношению к бисфенолу в полимере.

Полученные результаты позволяют с большой долей вероятности предполагать, что цветостабилизирующее действие фосфитов в полиолефинах, полученных на катализаторах Циглера — Натта, связано с их способностью

Таблица 3

Цветостабилизирующее действие ЭФК в процессе ингибиированного бисфенолом А-2246 (0,015 моль/кг) окисления ПЭНП (200°, 30 мин., воздух)

ЭФК	Концентрация, моль/кг	Цвет образцов	ЭФК	Концентрация, моль/кг	Цвет образцов
IV	0,018	8	IX	0,060	5
VII	0,018	1	XII	0,018	3
VIII	0,18	1,5	XII	0,030	1
IX	0,018	2	XIII	0,018	5
IX	0,030	6	XIII	0,030	5
			XIII	0,060	5

взаимодействовать с окрашенными продуктами окисления фенольных антиоксидантов в полимере.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
28 IX 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Кирпичников, Н. А. Мукменева, Н. С. Колюбакина, Э. Т. Мукменев, Е. И. Воркунова, Высокомолек. соед., Б12, 189, 1970.
2. А. Кирби, С. Уоррен, Органическая химия фосфора, «Мир», 1971.
3. М. Ф. Романцев, Ж. аналит. химии, 25, 1023, 1970.
4. А. Г. Ахмадуллина, Э. Г. Яркова, Н. А. Мукменева, П. А. Кирпичников, А. А. Муратова, А. Н. Пудовик, Ж. прикл. химии, 46, 1291, 1973.
5. В. Х. Кадырова, П. А. Кирпичников, Н. А. Мукменева, Г. П. Грен, Н. С. Колюбакина, Ж. общ. химии, 41, 1688, 1971.

УДК 541.64:543.544

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАТИМО ДИССОЦИИРУЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Г. Э. Елькин, А. Т. Меленевский, Г. В. Самсонов

Полимерные комплексы физиологически активных веществ интенсивно изучаются в последнее время в связи с возможностью модификации свойств гормонов, антибиотиков, ферментов их стабилизацией и пролонгированным действием [1]. Стабильность комплексов полимер — полимер, полимер — олигомер или полимер — низкомолекулярный органический ион исследуется методами калориметрии и потенциометрического титрования [2—4], а также динамическими, включая хроматографические [5—8]. Одним из вариантов хроматографического метода является метод элютивной хроматографии с фоном полимера-носителя [9—11]. Расчет констант равновесия комплексообразования основан в этих работах на предположении о мгновенном установлении как межфазного, так и реакционного равновесия. Однако при работе с веществами большого молекулярного веса обычно не выполнимы оба эти условия.

Цель настоящей работы — обоснование хроматографического метода расчета коэффициента диссоциации при отсутствии равновесия в реакции образования полимерного комплекса, а также разработка метода, позволяющего оценить кинетические константы скорости реакции комплексообразования. Рассматривается простейший случай реакции комплексообразования



где A и B — молекулы, образующие комплекс AB (например, A — синтетический фермент, B — полиэлектролит), k_1 , k_{-1} — константы скорости прямой и обратной реакции соответственно. Предполагается, что вещество A сорбируется в состоянии равновесия по закону Генри $a_A^* = K_d c_A$ и что молекулы B и AB не проникают в неподвижную фазу, так что реакция происходит только в растворе. Средняя концентрация $\langle a_A \rangle$ вещества A в зерне определяется кинетическим уравнением (2), соответствующим решению задачи о нестационарной диффузии вещества A в зерно сорбента с постоянным коэффициентом внутренней диффузии D

$$\langle a_A \rangle = \frac{6D}{R^2} \int_0^\infty \sum_{n=1}^{\infty} e^{-n^2 \pi^2 \frac{D}{R^2} (t-\xi)} a_A^*(x, \xi) d\xi, \quad (2)$$