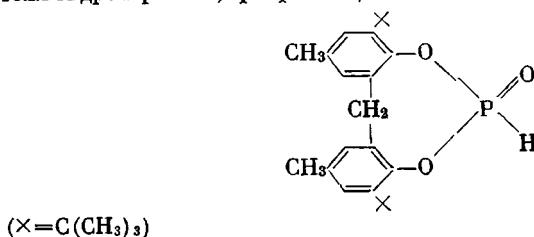


УДК 541.64:547.26.118

О СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ ЭФИРАМИ  
ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ

А. Г. Ахмадуллина, Н. А. Мукменева,  
П. А. Кирпичников, Н. С. Колюбакина,  
Д. Г. Победимский

Методом ускоренного старения изучены антиокислительные свойства (наличие критических концентраций и их сдвиг в присутствии разрушителя гидроперекиси) фосфитов циклической кислоты



и ее  $\alpha$ -нафтилового и октилового эфиров; 2,4,6-три-трет.бутилфенилового эфира пирокатехинфосфористой кислоты, три- $\alpha$ -нафтилфосфита и полифосфитов:  $\text{H}\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{P}(\text{O})_2\text{OC}_8\text{H}_{17}-\text{изо}\right)_n$ , где  $\text{R}=\text{S}, \text{C}(\text{CH}_3)_2$ .

Путем анализа результатов по изучению модельных реакций фосфитов со стабильным нитроксильным радикалом или с гидроперекисью изопропилбензола и их стабилизирующих свойств оценена способность эфиров фосфористой кислоты обрывать кинетические цепи или подавлять разветвление при окислении полимеров. Предложены возможные механизмы стабилизирующего действия смесей на основе ароматических фосфитов.

Известно, что смеси некоторых фосфитов с фенолами — ингибиторами термоокислительной деструкции полимеров показывают значительный эффект синергизма [1—3]. Анализ этого эффекта привел авторов работы [3] к выводу, что схема окисления высокомолекулярного углеводорода в присутствии ингибитора свободно-радикального действия и фосфита должна включать обрыв кинетических цепей на ингибиторе и практически безрадикальное разрушение гидроперекисей полимера (т. е. подавление вырожденного разветвления). Кинетически такая схема подтверждалась смещением в область низких значений критической концентрации ингибитора в присутствии фосфита (дифенилизооктилфосфита) в условиях ингибированного окисления полипропилена ( $200^\circ$ ,  $p_{\text{O}_2}=300$  torr). Другим примером, иллюстрирующим способность фосфитов подавлять вырожденное разветвление, служат данные авторов [4], измеривших выход свободных радикалов в реакции дифенилизооктилфосфита с модельным веществом — гидроперекисью трет.бутила ( $20^\circ$ , бензол, отсутствие  $\text{O}_2$ ), составивший величину порядка  $10^{-4}$ . Наконец, тот факт, что в условиях, обычно приводящих к значительной скорости деполимеризации, молекулярный вес полимера в присутствии дифенилизооктилфосфита практически не меняется (до момента полного исчерпания фосфита), также объясняется в рамках механизма подавления вырожденного разветвления [5].

Таким образом, можно полагать, что в общем случае использование фосфитов как разрушителей гидроперекисей приведет к появлению синергического эффекта.

Известно также, что полные ароматические фосфиты могут сами обрывать кинетические цепи высокотемпературного окисления полимеров ( $180$ — $200^\circ$ ) по механизму

обмена радикалов [6]

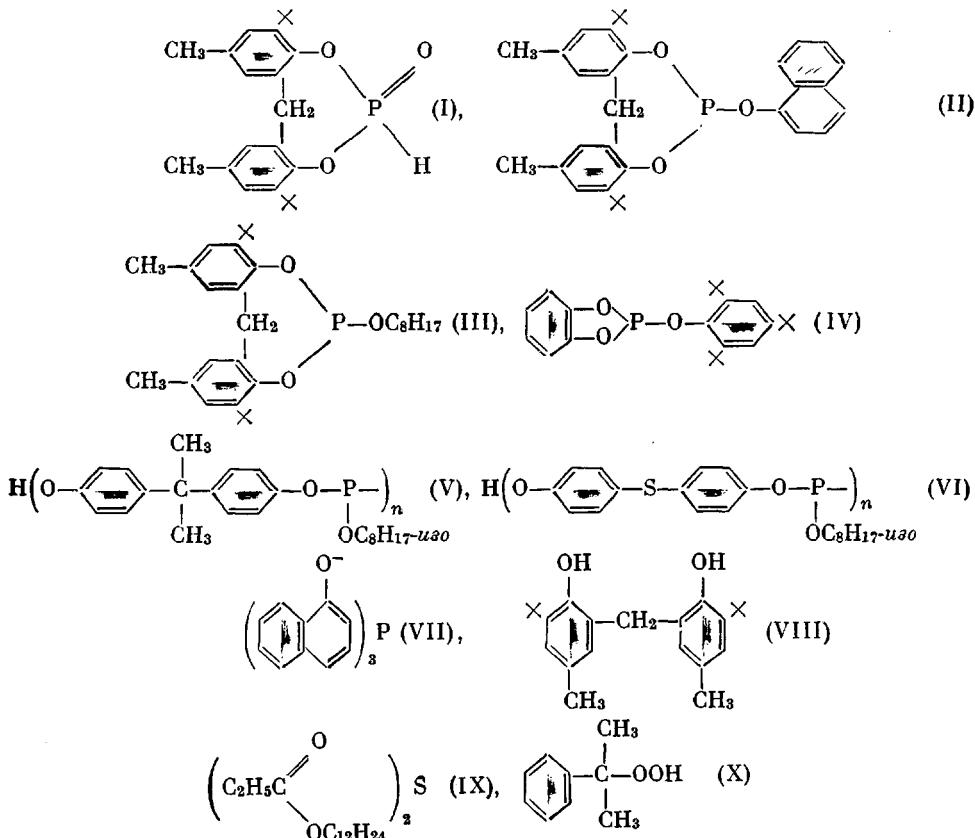


где  $RO \cdot$ ,  $R'O \cdot$  — малоактивный, резонансностабилизированный радикал, например  
 (здесь и далее  $\times = (\text{CH}_3)_3\text{C}$ ).

Следовало ожидать, что некоторые композиции, состоящие только из фосфитов разнопланового действия, могут проявлять неаддитивное действие при ингибировании полиолефинов. Действительно, мы наблюдали синергизм смесей на основе различных ароматических фосфитов при окислении полиэтилена низкой плотности ( $200^\circ$ ,  $p_{O_2} = 250$  тор). Интересно было исследовать это явление, определить тенденции в стабилизирующем поведении фосфитов различного строения, а также оценить их способность обрывать кинетические цепи или же подавлять разветвление путем анализа модельных «жидкофазных» реакций фосфитов со стабильными нитроксильными радикалами или гидроперекисями соответственно.

### Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ были использованы следующие соединения \*.

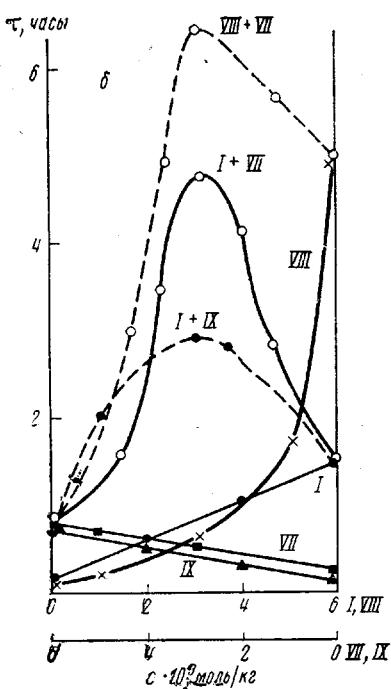
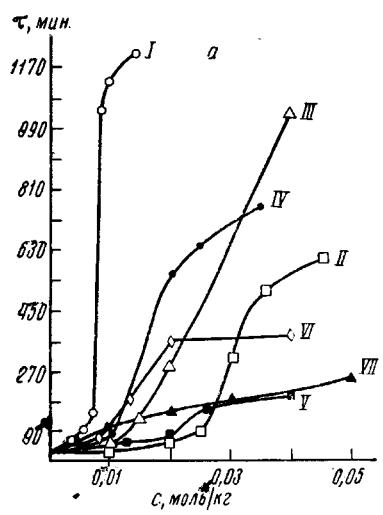


Фосфиты синтезированы по известной методике и использовали предварительно очищенные перегонкой в вакууме или перекристаллизацией. Гидроперекись кумола очищена по стандартной методике и использована при концентрации 99,8%. Бисфенол и дилаурилтиодипропионат представляли собой технические продукты.

Изучение стабилизирующих свойств фосфитов и смесей на их основе проводили на статической окислительной установке. За меру эффективности принимали длительность периода индукции окисления  $t$ . При исследовании модельных реакций

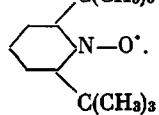
\* Обозначения продуктов в тексте соответствуют их обозначениям на рисунках.

Рис. 1. Зависимость  $\tau$  ПЭНП от концентрации фосфитов (а) и концентрации смеси ингибиторов (б)



гидроперекиси кумола с ароматическими фосфитами использовали метод радикальных акцепторов [4]; в качестве счетчика свободных радикалов, образующихся при  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$

этом, были использованы свободные нитроксильные радикалы



ростью гибели нитроксильных радикалов следили по изменению сигнала ЭПР во времени; эталоном сравнения служил образец  $\text{Mn}^{2+}$  в кристалле  $\text{MgO}$ . Реакции нитроксильного радикала с циклической кислотой I проводили в ампулах, освобожденных от воздуха до остаточного давления  $\sim 5 \cdot 10^{-4}$  тор.

### Результаты и их обсуждение

Исследование зависимости периода индукции при окислении полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) от концентрации фосфитов (рис. 1, а) свидетельствует об их различных антиокислительных свойствах. Большинство изученных фосфитов характеризуется наличием верхней и нижней критических концентраций (I–VI), что определяет их как антиоксиданты средней силы [7]. В то же время тринафтилфосфит VII, не проявляя критической концентрации, является слабым антиоксидантом. Эти данные по антиокислительным свойствам эфиров фосфористой кислоты послужили основой при выборе компонентов бинарных стабилизирующих смесей.

Как видно из рис. 1, б, для смеси циклической кислоты I с тринафтилфосфитом VII наблюдается значительный эффект синергизма. Замена VII на типичный разрушитель гидроперекисей – дилаурилтиодипропионат IX, или I – на характерный ингибитор свободно-радикального действия – А-22-46 –

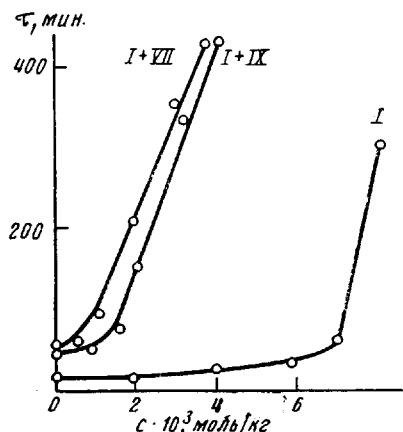


Рис. 2. Сдвиг критической концентрации I в присутствии VII и IX

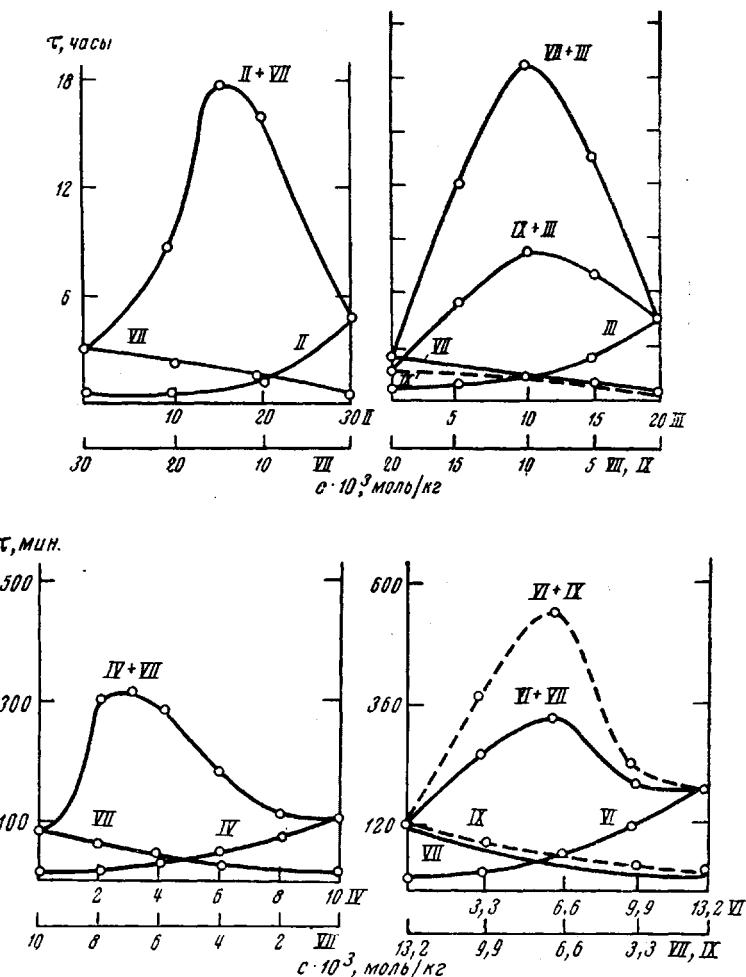


Рис. 3. Зависимость  $\tau$  от соотношения компонентов смеси

при одинаковой суммарной концентрации приводит к аналогичным результатам. Это указывает на общность стабилизирующего действия дилаурилтиодипропионата и тринафтилфосфита, с одной стороны, и А-22-46 и циклической кислоты,—с другой. Предлагаемый механизм синергического действия рассмотренной смеси подтверждается также кинетически наличием сдвига критической концентрации I в присутствии разрушителей гидроперекисей VII и IX (рис. 2). Наконец, тот факт, что циклическая кислота взаимодействует с модельным веществом (нитроксильным радикалом) в жидкой фазе, означает, что этот фосфит способен участвовать в радикальных реакциях отрыва атома водорода. Было найдено, что реакция кислоты I с радикалом в толуоле подчиняется кинетическому уравнению первого порядка по компонентам, а температурная зависимость константы такого взаимодействия (в интервале 50–100°) имеет вид

$$k = 6,6 \cdot 10^6 \exp(-14700/RT), \text{ л/моль} \cdot \text{сек}^*$$

Эта величина энергии активации близка к значениям энергии активации отрыва атома водорода нитроксильными радикалами от фенолов в жидкой фазе [9].

\* Установлено, что при концентрациях фосфита  $\sim 0,15$  моль/л константа скорости взаимодействия его с радикалом не зависит от начальной концентрации фосфита, и, следовательно, самосольватацией фосфита [7] можно пренебречь.

Учитывая ингибирующие свойства других фосфитов — циклических эфиров, полифосфитов и эфиров пирокатехинфосфористой кислоты II — VI (проявление критических концентраций и сдвиг их в присутствии восстановителей гидроперекисей), была изучена зависимость эффективности их композиций с дилаурилтиодипропионатом и тринафтилфосфитом от концентрации смеси. Как и следовало ожидать, составленные композиции в изученных условиях проявляют заметный эффект синергизма (рис. 3). Так, в случае смеси октилового эфира циклической кислоты III и тринафтилфосфита VII максимальная длительность индукционного периода, определенная при суммарной концентрации  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/кг, превышает 18 час.

Тот факт, что для ряда фосфитов (I, II, III, VI) величины нижней критической концентрации ( $0,007; 0,025; 0,013$  и  $0,008$  моль/кг полимера соответственно) сильно поникаются в присутствии разрушителей гидроперекисей — дилаурилтиодипропионата и тринафтилфосфита (до  $0,001$ — $0,002$  моль/кг), свидетельствует о том, что эти фосфиты, по-видимому, участвуют во взаимодействии с гидроперекисью полимера. Причем именно эта реакция может служить дополнительным источником свободных радикалов [10]. Действительно, проведенное с помощью метода радикальных акцепторов прямое исследование характера реакции модельной гидроперекиси X с фосфитами показывает, что она протекает через свободные радикалы, причем выход их значительно больше для пирокатехинфосфита IV ( $3,9 \cdot 10^{-2}$ ), чем в случае тринафтилфосфита ( $0,6 \cdot 10^{-2}$ ) или дилаурилтиодипропионата ( $0,9 \cdot 10^{-4}$ ). Используя эти величины, можно анализировать причины смещения нижней критической концентрации и для остальных фосфитов — ингибиторов средней силы.

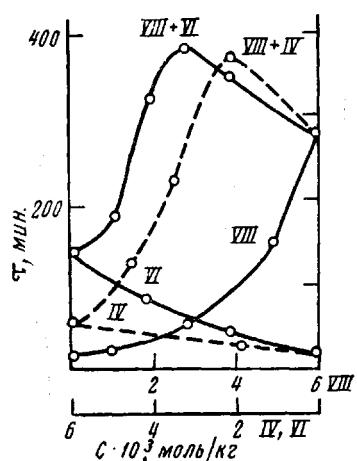


Рис. 4. Зависимость  $\tau$  от концентрации смеси ингибиторов

фосфитов — ингибиторов средней силы (пирокатехинфосфитов и полифосфитов) с бисфенолом А-22-46, т. е. более сильным ингибитором, также наблюдается эффект синергизма (рис. 4). Это показывает, что такие фосфиты наряду с обрывом кинетических цепей окисления могут практически также подавлять вырожденное разветвление. Та или иная тенденция их стабилизирующего поведения будет определяться конкурентной силой синергиста.

Результаты, полученные в работе, позволяют разделить эфиры фосфористой кислоты на следующие группы: 1) фосфиты — ингибиторы кинетических цепей окисления (наличие критических концентраций и сдвиг их в присутствии восстановителей гидроперекисей, взаимодействие с модельным стабильным радикалом); 2) фосфиты, обладающие высокой эффективностью в подавлении вырожденного разветвления (малая вероятность выхода свободных радикалов в реакции с модельной гидроперекисью; отсутствие критических концентраций); 3) фосфиты, проявляющие двойственную функцию при стабилизации полимеров — способность к реакциям ингибирования и подавлению вырожденного разветвления.

Правильная оценка антиокислительных свойств фосфитов дает возможность строго и обоснованно подходить к подбору эффективных стабилизирующих композиций для полимеров на их основе.

## ЛИТЕРАТУРА

1. П. И. Левин, П. А. Кирпичников, А. Ф. Луковников, М. С. Хлопянкина, Высокомолек. соед., 5, 1152, 1963.
2. П. А. Кирпичников, Н. С. Колюбакина, Н. А. Мукменева, Э. Т. Мукменев, Е. И. Воркунова, Высокомолек. соед., Б12, 189, 1970.
3. З. Б. Челнокова, Ю. Б. Зимин, П. И. Левин, Высокомолек. соед., Б10, 126, 1968.
4. Д. Г. Победимский, П. И. Левин, З. Б. Челнокова, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 2066.
5. Ю. А. Шляпников, Тезисы докладов на III Всесоюзной конференции по старению и стабилизации полимеров, ИХФ АН СССР, Москва, 1971.
6. Д. Г. Победимский, Н. А. Мукменева, П. А. Кирпичников, Успехи химии, 41, 1242, 1972.
7. А. Л. Бураченко, С. Р. Рафиков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 1118.
8. Ю. А. Шляпников, В. Е. Миллер, Сб. Старение и стабилизация полимеров, «Химия», 1966, стр. 27.
9. А. Л. Бураченко, О. П. Суханова, М. Б. Нейман, Кинетика и катализ, 6, 6048, 1965.
10. Ю. А. Шляпников, Р. П. Юревичене, Высокомолек. соед., Б11, 444, 1969.
11. Д. Г. Победимский, А. Л. Бураченко, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 2720.