

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Пантелейев, Д. Я. Цванкин, О. Ф. Шленский, Высокомолек. соед., 8, 2060, 1966.
 2. Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., A9, 2668, 1967.
 3. В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., A12, 2599, 1970.
 4. А. Н. Й. Неун, J. Amer. Chem. Soc., 70, 3138, 1948; 72, 2284, 1950.
 5. Ф. Джейл, Полимерные монокристаллы, «Химия», 1968.
 6. Р. Стейн, В кн. Новейшие методы исследования полимеров, гл. IV, под ред. Б. Ки, «Мир», 1966.
 7. Н. Султанов, Диссертация, 1971.
 8. В. И. Герасимов, Кристаллография, 15, 156, 1970.
 9. А. Keller, V. B. Gupta, I. M. Ward, J. Macromol. Sci., B2, 139, 1968.
 10. В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., A11, 2652, 1969.
 11. Б. М. Гинзбург, К. Б. Курбанов, М. А. Мартынов, С. Я. Межирова, Ш. Туйчиев, А. А. Хусаинов, Высокомолек. соед., A15, 1407, 1973.
 12. R. Samuels, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1101, 1968.
-

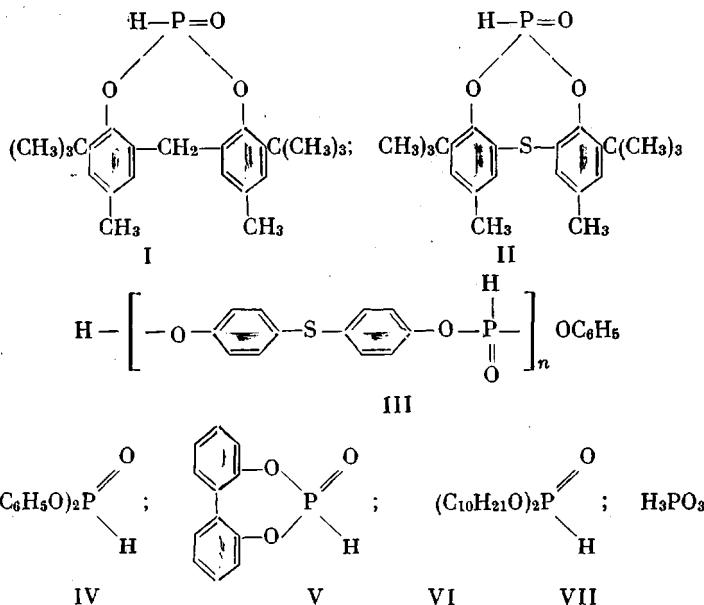
УДК 541.64 : 547.241

ИНГИБИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ НЕКОТОРЫХ ДИАЛКИЛ(АРИЛ)ФОСФОРИСТЫХ КИСЛОТ

**Н. А. Мукменева, А. Г. Ахмадулина, Д. Г. Победимский,
П. А. Кирпичников**

В работе изучена эффективность диарил- и диалкилфосфитов (ДАФ) различного строения в процессе термоокисления полиэтилена (ПЭ), и на примере модельных реакций со стабильными радикалами проанализирована связь между реакционноспособностью фосфитов в этих реакциях и их ингибирующими свойствами.

В работе использовали ДАФ различной структуры:



Чистоту исследуемых соединений проверяли данными ИК-спектроскопии, хроматографии и элементного анализа.

Исследование зависимости индукционных периодов окисления τ₁ ПЭ низкой плотности марки 16802-040 от концентрации изучаемых ДАФ

показало (рис. 1), что ингибирующая способность их уменьшается в следующем ряду: I>III>II>VIII>V>IV>VII. Наиболее эффективными оказались диарилфосфиты с объемными трет.бутильными группами в *o*-положении фенильных колец (I–III). Они обнаружили сильный антиокислительный эффект, проявляющийся в низких значениях критических концентраций ($0,0075, 0,001, 0,004$ моль/кг соответственно) и больших индукционных периодах в стационарной области окисления. Кислоты IV и VI с алифатическими и неалкилированными ароматическими радикалами при атome фосфора значительно уступают по ингибирующим свойствам диарилфосфитам I–III.

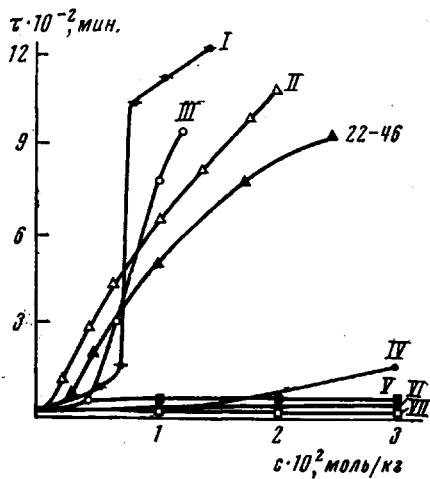


Рис. 1

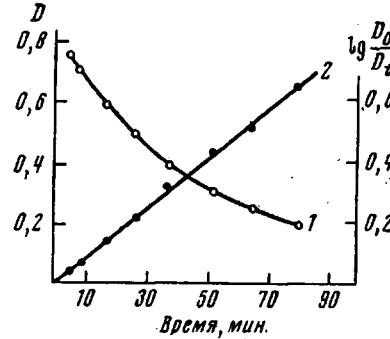


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость индукционных периодов окисления ПЭ от концентрации ДАФ при 200° и $P_{O_2}=250$ тор

Рис. 2. Кинетическая кривая расхода ДФПГ в реакции с бифенилфосфористой кислотой V (1) и ее анаморфоза (2) при $[D\Phi\Gamma\Gamma]_0=0,3 \cdot 10^{-3}$ и $[V]_0=0,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л; бензол, 20° , без O_2

Проведенный ДТА стабилизированных образцов полимера также свидетельствует о высокой эффективности ДАФ (I–III) в ингибировании от термоокислительной деструкции. Так, например, они существенно повышают температуру начала окисления образцов – со 191° (для чистого ПЭ) до 225 – 235° (для ПЭ стабилизированного соединениями I–III) и снижают интенсивность окисления полимера: площадь экзотермического пика уменьшается на 94 и 87% для II и III соответственно.

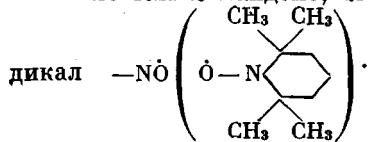
Результаты, полученные в процессе исследования ингибированного ДАФ окисления ПЭ (обнаружение критических концентраций, линейная зависимость τ от концентрации стабилизатора), указывают на свободнорадикальный характер их стабилизирующего действия, связанного с отрывом атома водорода при фосфоре.

Для подтверждения этого нами были поставлены модельные реакции по взаимодействию ДАФ со стабильными радикалами.

Исследование кинетики взаимодействия ДАФ с α,α -дифенилпикрилгидразилом (ДФПГ) проводили по изучению изменения оптической плотности растворов реакционных смесей во времени. На рис. 2 приведена типичная кинетическая кривая и ее полулогарифмическая анаморфоза, построенная по уравнению псевдопервого порядка. Определены константы скорости реакций для изученных соединений, которые зависят от их структуры. Они возрастают при замене алифатического радикала в эфирной группе на ароматический (соединения VI и V). Введение в фенильное

ядро диариловых эфиров объемных заместителей (соединение II) приводит также к значительному повышению скорости их взаимодействия в реакциях с ДФПГ. Так, для кислот II, V и VI значения константы $k \cdot 10^2$ л/моль·сек равны 10,4; 3,2 и 1,54 соответственно. Полученный ряд реакционноспособности совпадает с вышеотмеченной активностью ДАФ при стабилизации.

Было также найдено, что с кислотами реагирует и нитроксильный ра-



Методом ЭПР определены константы скоростей реакций первого порядка по компоненту для кислот I и IV, которые оказались равными $1,36 \cdot 10^{-3}$ и $4,2 \cdot 10^{-4}$ л/моль·сек соответственно (55° , в толуоле, без O_2). Для кислоты I (в интервале 55 – 102°) определены величина энергии активации, составляющая 14,7 ккал/моль, и предэкспоненциальный множитель, равный $6,6 \cdot 10^6$ л/моль·сек.

Характер влияния заместителей при фосфоре сохраняет свою тенденцию и в случае нитроксильного радикала.

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

Поступила в редакцию
22 V 1973