

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Ф. Маличенко, Л. Н. Виленская, Высокомолек. соед., A14, 2079, 1972.
 2. J. B. Johns, E. A. McElhill, J. O. Smith, J. Chem. Engng. 7, 277, 1962.
 3. Б. Ф. Маличенко, Л. Н. Виленская, Г. П. Татауров, Ж. органич. химии, 9, 338, 1973.
 4. П. П. Шорыгин, Б. В. Лопатин, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 1371.
 5. Е. Калиновский, Г. В. Урбанчик, Химические волокна, «Легкая индустрия», 1966, стр. 66.
-

УДК 541.64:547.558.1

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АРОМАТИЧЕСКИХ ФОСФИТОВ С ГИДРОПЕРЕКИСЬЮ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Л. А. Татаренко, Н. Г. Скрипиницьина, В. С. Пудов

Эфиры пирокатехинфосфористой кислоты являются важными компонентами высокоэффективных стабилизирующих композиций, используемых для предотвращения термоокислительной деструкции полимеров. Однако механизм их действия до сих пор неясен. В настоящей работе предпринята попытка получить дополнительные сведения о механизме реакции ароматических фосфитов с гидроперекисями анализом продуктов реакции. В работе изучали взаимодействие 2,6-ди-трет.бутил-4-метилфенилпирокатехинфосфита (I) с гидроперекисями полипропилена (ГП).

ГП получали окислением изотактического полипропилена при 130° и давлении кислорода 400 тор. Концентрация ГП определялась временем окисления полимера. Температура плавления соединения I – 86–87°, содержание фосфора – 8,94%.

Смесь окисленного полипропилена, содержащего гидроперекисные группы, и фосфита готовили механическим перемешиванием, время от времени смачивая небольшим количеством бензола. Реакцию проводили в эвакуированных термостатированных ампулах.

Летучие продукты реакции анализировали на газовом хроматографе Цвет-2 с ионизационно-пламенным детектором (колонки длиной 1 м; сорбент – порапак-Q; температура колонки 50–200°).

Реакция между ГП и фосфитом протекает весьма быстро. Из рис. 1 видно, что при 100° ГП в отсутствие фосфита довольно устойчива (за 60 мин. ее концентрация уменьшается всего лишь на 10%), в присутствии же $2 \cdot 10^{-4}$ моль/г I за это же время ГП практически полностью разлагается. Скорость разложения ГП возрастает пропорционально увеличению концентрации I.

Качественный состав продуктов реакции идентичен с составом летучих продуктов распада ГП в отсутствие фосфита. На рис. 2 представлена кинетика накопления летучих продуктов взаимодействия ГП и I. Из сравнения рис. 1 и 2 видно, что образование продуктов прекращается одновременно с разложением ГП. Исключение составляет изобутилен, основное количество которого образуется уже после распада ГП. В таблице приведен состав продуктов реакции в зависимости от концентрации фосфита.

Состав летучих продуктов реакции фосфита с ГП

Концентрация I · 10 ⁴ , моль/моль ГП	Количество летучих $A \cdot 10^3$, моль/осново-моль						
	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	H ₂ O	C ₃ H ₆ + + C ₃ H ₈	изо-C ₄ H ₈	(CH ₃) ₂ CO
0	10,0	0,12	0,3	850	3,0	1	20
2,0	1,7	1,10	0,9	900	2,3	20	56
4,0	1,6	0,60	0,3	1000	2,0	60	65
8,0	1,25	0,55	0,2	500	1,4	110	200

Ранее было показано [1], что основным источником летучих продуктов разложения ГП является алcoxильный радикал RO^{\cdot} , образующийся при разрыве связи О—О гидроперекиси. Приняв во внимание, что качественный состав продуктов распада ГП и продуктов взаимодействия ГП с I одинаков, можно прийти к заключению, что как в том, так и в другом случае они образуются из одного и того же предшественника,— видимо, из радикалов RO^{\cdot} . Поскольку количество продуктов в обоих случаях различается не сильно, можно полагать, что и выход радикалов RO^{\cdot} также приблизительно одинаков, т. е. RO^{\cdot} — один из основных продуктов реакции ГП и I,

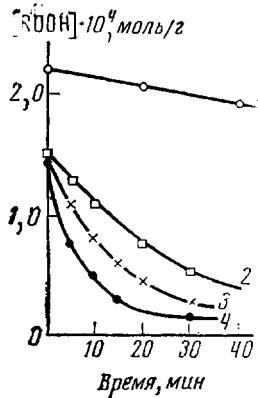


Рис. 1

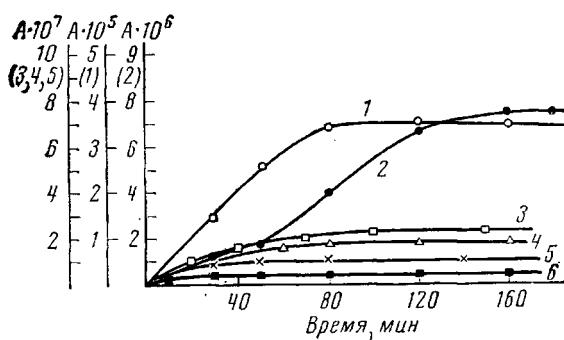


Рис. 2

Рис. 1. Распад гидроперекиси полипропилена в присутствии I при 100°; $c \cdot 10^4$, моль/г: 0 (1); 2 (2); 4 (3); 8 (4)

Рис. 2. Накопление продуктов взаимодействия (A , моль/г) гидроперекиси с фосфитом
1 — $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, 2 — изо- C_4H_8 , 3 — $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8$, 4 — CH_4 , 5 — C_2H_4 , 6 — C_2H_6

второй продукт — вода. Из таблицы видно, что количество воды эквивалентно количеству разложившейся ГП. Образование воды в этой реакции ранее не наблюдалось. Обращает на себя внимание высокий выход изобутилена, что служит доказательством образования в этой реакции феноксильных радикалов с трет.бутильными группами в орто-положениях. Такие радикалы, как было установлено в [2], способны отщеплять изобутилен.

Таким образом, полученные в данной работе результаты свидетельствуют в пользу радикального механизма реакции, включающего гомолитический разрыв связи О—О ГП. При этом активно взаимодействуют с ГП не только исходный фосфит, но, видимо, и продукты его превращения, так как даже в тех случаях, когда концентрация I значительно меньше концентрации ГП, распад ГП проходит до конца.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
8 XII 1974

ЛИТЕРАТУРА

- Л. А. Татаренко, В. С. Пудов, Высокомолек. соед., **B10**, 287, 1968.
- В. С. Пудов, Л. А. Татаренко, Высокомолек. соед., **A11**, 2773, 1969.