

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XIX

№ 2

1977

УДК 541.64 : 547.241

УСИЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ ФОСФИТОВ КАК ИНГИБИТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ ТВЕРДОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Д. Г. Победимский, П. А. Насыбуллин, В. А. Курбатов,
П. А. Кирпичников

Органические фосфиты тормозят инициированное окисление твердого полипропилена (ПП), реагируя с перекисными радикалами. Для двух фосфитов получена количественная оценка их эффективности; эффективность ингибирования фосфитом с экранированными феноксильными фрагментами в его молекуле на порядок превышает таковую для незамещенного трифенилфосфита (как и в жидкой фазе). Эффективность органических фосфитов резко возрастает при добавках в твердый полимер ацетилацетонатов переходных металлов. Наблюдаемые критические явления объясняются в рамках представлений об интенсивно протекающем обрыве кинетических цепей на молекулах фосфита, координированного в комплексе с хелатом металла. Показано, что эффективность синергической композиции фосфит+металл наибольшая, когда металл обладает наименьшей активностью катализировать окисление твердого ПП.

Известно [1–3], что фосфорорганические соединения (фосфиты) являются ингибиторами катализического действия соединений металлов (Me) в процессах окисления и деструкции полимерных материалов. Однако исследование возможностей защиты фосфитами полимера от старения, резко ускоряющегося в присутствии Me , проводилось лишь в режиме автоокисления расплавленного ПЭ [2, 3], что не позволяет строго интерпретировать механизм возникающих синергических эффектов действия смесей $Me +$ фосфит и определять количественные характеристики тормозящего действия фосфитов в присутствии Me и без них.

С этой целью в настоящей работе проведено исследование закономерностей ингибирующего действия ароматических фосфитов при инициированном окислении твердого ПП и изучено явление усиления их эффективности в присутствии ацетилацетонатов Ni^{+2} , Co^{+2} , VO^{+2} , Fe^{+3} , Cr^{+3} .

Инициированное окисление изотактического ПП (85° , 650 тор O_2) изучали на манометрической установке. В работе использовали порошкообразный ПП с размерами частиц менее $100\text{ }\mu\text{м}$, средневязкостной молекулярной массой $490\,000$, индексом расплыва $1,9$ и степенью кристалличности* 80% . Исходный ПП не содержал гидроперекисных групп. В качестве инициатора использовали перекись бензоила (ПБ) в концентрации $5 \cdot 10^{-2}$ моль/кг.

Скорость w_0 окисления ПП не изменялась в ходе опыта и была постоянна при давлениях O_2 , больших 300 тор. Скорость инициирования w_k специально не определяли, а вычисляли ($w_k = 3,8 \cdot 10^{-7}$ моль/кг·сек) из аррениусовой зависимости константы скорости ради칼ного распада ПБ, приведенной в [4].

Оцененный нами параметр окисляемости полимера $k_2[\text{PH}]/\sqrt{k_6} = 1,6 \cdot 10^{-2}$ моль $^{1/2}$ кг $^{-1/2}$ сек $^{-1/2}$ был близок к значению, указанному в [4].

Исследованные в работе трифенилфосфит (ТФФ), три(4-метил-6-трет.бутил)фенилфосфит (ТМБФ), а также ацетилацетонаты Ni^{+2} , Co^{+2} , VO^{+2} , Fe^{+3} , Cr^{+3} и инициатор вводили в ПП в растворе хлористого метилена или бензола.

* Этот параметр был определен В. С. Минкиным (импульсным методом ЯМР), за что авторы приносят ему благодарность.

Специальными опытами было установлено, что ПБ и ТФФ, введенные в эквимольном соотношении в ПП, не взаимодействуют при 85°, количество инициатора в опытах с ацетилацетонатами металлов остается постоянным в ходе эксперимента, а скорость расходования нитроксильного радикала при распаде ПБ в хлорбензоле, измеренная методом ЭПР при 85°, не увеличивается при введении в раствор катализических добавок Ме. Последнее означает, что катализитический распад ПБ в присутствии соединений металлов отсутствует.

Фосфиты (Р) в условиях твердофазного окисления ПП, так же как и в реакциях окисления низкомолекулярных углеводородов [5], обладают слабыми ингибирующими свойствами: торможение окисления субстрата наблюдается лишь при введении значительных добавок Р, а дальнейшее увеличение его концентрации (ТМБФ) сопровождается появлением не-

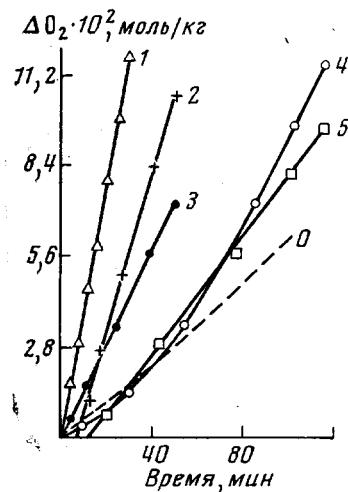


Рис. 1

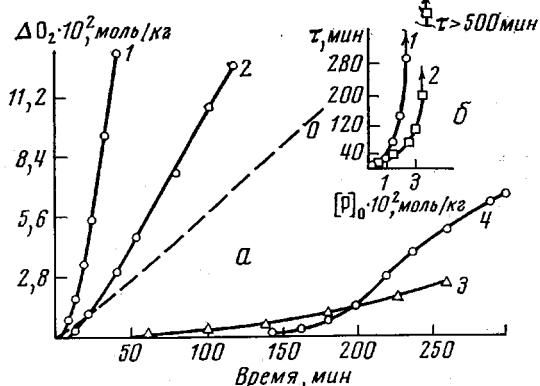


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые поглощения O_2 окисляющимся ПП в присутствии: $Cr(acac)_3$ (1), $Co(acac)_2$ (2), $Fe(acac)_3$ (3), $VO(acac)_2$ (4), $Ni(acac)_2$ (5) и без добавок (0) ($w_u = 3,8 \cdot 10^{-7}$ моль/кг·сек, 85°). Концентрация металлокомплексов 10^{-3} моль/кг

Рис. 2. Кинетические кривые поглощения O_2 окисляющимся ПП ($w_u = 3,8 \cdot 10^{-7}$ моль/кг·сек, 85°) в присутствии $3 \cdot 10^{-3}$ (1), $6 \cdot 10^{-4}$ моль/кг $Co(acac)_2$ (2); $2 \cdot 10^{-2}$ моль/кг ТМБФ (3); смеси $6 \cdot 10^{-4}$ моль/кг $Co(acac)_2$ и $2 \cdot 10^{-2}$ моль/кг ТМБФ (4), а также в отсутствие ингибиторов (0) (а) и зависимость периода индукции τ от концентрации: ТМБФ (1) и ТФФ (2) (б)

больших периодов индукции окисления τ , которые линейным образом зависят от концентрации Р. Измерение начальных скоростей окисления w в присутствии Р позволило определить из наклона анаморфозы

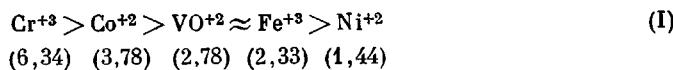
$$F = w_u / w (1 - w^2 / w_0^2) = (f k_1 / k_2 [RH]) [P]_0$$

(эта зависимость была получена в предположении об одновременном протекании реакций псевдомолекулярного на фосфите и бимолекулярного обрыва цепей) относительную константу ингибирования $f k_1 / k_2 [RH]$ фосфитом: для ТМБФ — $2,1 \cdot 10^2$ и ТФФ — $2 \cdot 10^1$ кг/моль. Стехиометрический коэффициент ингибирования f был определен из наклона экспериментальной зависимости $\tau = (f/w_u) [P]_0$ для ТМБФ равным 0,06 (для ТФФ периоды индукции τ не наблюдали).

Полученные результаты существенны, так как демонстрируют общие как для твердофазных, так и для жидкофазных реакций окисления свойства фосфитов как ингибиторов: 1) в условиях твердой фазы (так же как и в низкомолекулярных углеводородах) активно протекают реакции передачи цепи «самоокисления» фосфита; именно они обусловливают низкие величины стехиометрического коэффициента ингибирования; 2) фосфиты с экранированными заместителями (ТМБФ) являются более сильными ингибиторами обрыва цепей, чем незамещенный ТФФ, причем отношение

параметров $f k$, для этих фосфитов в условиях твердой фазы сохраняется приблизительно таким же, как и в жидкофазных реакциях.

Введение в ПП ацетилацетонатов Ni^{+2} , Co^{+2} , VO^{+2} , Fe^{+3} , Cr^{+3} приводит к катализированному режиму окисления (рис. 1), причем с ростом концентрации Мe скорость окисления увеличивается (исключение составляет хелат ванадила, для которого катализ окисления наблюдается лишь в области малых его концентраций). Можно составить следующий ряд способности хелатов катализировать окисление ПП для использованных нами условий



За меру катализитической активности принято отношение скорости окисления в присутствии 10^{-3} мол/кг металлокомплекса к скорости обычного инициированного окисления.

Наблюдаемый режим разветвления, очевидно, как и в жидкофазных реакциях окисления углеводородов в присутствии металлоорганических соединений, обусловлен катализированным Мe распадом образующихся в ходе окисления гидроперекисных групп ПП на радикалы. Это подтверждается также тем, что, во-первых, по окончании опыта содержание гидроперекиси ПП по отношению к общему количеству поглощенного O_2 в присутствии катализатора в 1,5–2 раза меньше, чем в его отсутствие (в обычном инициированном режиме содержание РООН составляет 40–50%); во-вторых, в отсутствие O_2 и инициатора введение хелатов в ПЭ, содержащий ООН-группы, приводит к уменьшению содержания РООН.

В этих условиях добавки фосфитов приводят к появлению четко выраженных периодов τ , после которых окисление происходит со скоростью, превышающей скорость ингибиционного только фосфитом окисления, которая резко падает при увеличении концентрации Р (рис. 2, a). В случае хелатов Ni^{+2} , Co^{+2} , Fe^{+3} , начиная с некоторой концентрации вводимого фосфита, имеет место неконтролируемый рост периода индукции – критическое явление, которое, однако, отсутствовало для композиции с участием $\text{Cr}(\text{acac})_3$.

Интересно, что в отличие от модельных жидкофазных реакций [5] неаддитивная зависимость τ от концентрации Р имеет место и для трифенилфосфита (рис. 2, б, кривая 2).

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что, как и в реакциях окисления стирола и тетралина [5], наблюдавшиеся в ПП синергические явления обусловлены, вероятнее всего, активацией реакционной способности (по отношению к РО₂ радикалам) фосфита-лиганда в образующемся в ходе реакции комплексе с металлоорганическим соединением. Следует добавить, что образование активного комплекса (Р...Мe) даже в условиях твердой фазы происходит с большими скоростями сразу же после смешения реагентов. На это указывает тот факт, что предварительно прогретая (85°, 3 часа) в отсутствие кислорода исходная смесь $\text{Ni}(\text{acac})_2$ с ТМБФ в ПП при последующем введении инициатора оказывает то же (а не более сильное, как ожидалось) тормозящее действие, что и в обычных опытах.

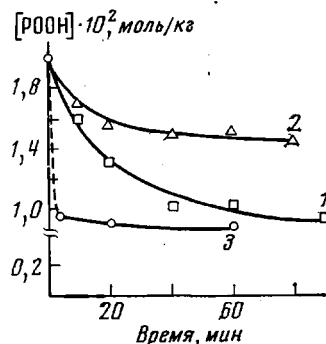
Далее мы ожидали, что эффекты синергизма, наблюдавшиеся нами [5] при окислении модельной системы тетралин + ТФФ + $\text{VO}(\text{acac})_2$, будут иметь место и в ПП, где разветвление цепи за счет радикального распада гидроперекисных групп ПП будет эффективно подавляться, как и в модельном углеводороде, нерадикальной реакцией РООН с фосфитом, катализируемой ионами ванадия.

Действительно, добавки ТФФ в ПП приводят к резкому уменьшению скорости катализированного $\text{VO}(\text{acac})_2$ окисления (более сильному, чем в присутствии одного ТФФ), однако этот эффект выражен в значительно

меньшей степени, чем в условиях жидкофазного окисления тетралина. Далее оказалось, что ТМБФ несколько слабее, чем ТФФ подавляет разветвление, хотя первый, как фосфит с экранированными заместителями, обладает более сильным ингибирующим действием, чем последний. В то же время, как показали специальные опыты, ТМБФ с меньшей скоростью взаимодействует с гидроперекисными группами ПЭ. Эти факты указывают на то, что фосфиты, помимо обрыва цепей по реакции с PO_2 радикалами, выводят из реакции катализированного распада OOH -группы ПП, тем самым подавляя основной источник разветвления цепей.

Существенно, что при больших концентрациях хелата ($3 \cdot 10^{-3}$ моль/кг) добавки фосфита слабо влияют на кинетику поглощения кислорода, хотя можно было на основании особенностей механизма протекания катализитической реакции фосфитов с гидроперекисями в растворах [6] предполо-

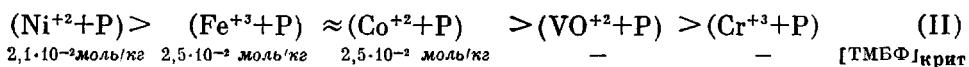
Рис. 3. Кинетические кривые расхода гидроперекисных групп ПЭ ($\text{MM} = 20\ 000$) в реакции взаимодействия с трифенилфосфитом в присутствии $2 \cdot 10^{-3}$ (1), $6 \cdot 10^{-3}$ моль/кг $\text{VO}(\text{acac})_2$ (2) без катализатора и в присутствии $\text{VO}(\text{acac})_2$ в концентрациях, меньших 10^{-3} моль/кг (3) $[\text{POOH}]_0 = [\text{TFF}]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/кг



жить, что в этих условиях будет наблюдаться увеличение скорости катализитического разрушения POOH фосфитом, а следовательно, и более сильный тормозящий эффект. Как оказалось в действительности, модельная реакция взаимодействия гидроперекисных групп твердого ПЭ с ТФФ не ускоряется в присутствии каталитических добавок $\text{VO}(\text{acac})_2$, а при больших концентрациях Мe даже наблюдается торможение реакции (рис. 3). При введении металла полимер окрашивается в красно-фиолетовый цвет, следовательно, имеет место реакция предварительной активации катализатора, как и в жидкой фазе [7]. Отсюда следует, что гидроперекисные группы образуют комплекс с катализатором, однако последующая реакция с Р не происходит (или замедляется), по всей вероятности, из-за диффузионных затруднений. Очевидно, катализатор, образуя комплекс с гидроперекисной группой, «экранирует» ее от последующей атаки молекулой фосфита. Аналогичная картина наблюдается при инициированном ПБ окислении низкомолекулярного расплавленного ПЭ: добавки ТФФ лишь несколько уменьшают катализированное $\text{VO}(\text{acac})_2$ окисление.

Таким образом, наблюдаемое в процессах катализированного $\text{VO}(\text{acac})_2$ окисления полиолефинов подавление разветвления становится возможным не только из-за обрыва цепей на молекулах Р, но и благодаря протеканию некатализитической реакции фосфита с OOH -группами полиолефина; отсутствие катализа реакции POOH с Р обусловлено спецификой физического состояния полимеров.

На основании проделанных опытов можно установить следующую зависимость эффективности синергических композиций



при этом при сопоставлении этого ряда с рядом I по каталитической активности металлокомплексов можно заметить, что синергическое действие смеси находится в обратной зависимости от способности входящего в состав композиции металлокомплекса катализировать окисление. К при-

меру, для смеси фосфитов с $\text{Cr}(\text{асас})_3$, катализическая активность которого является наивысшей среди исследованных металлов, критическое явление вообще не наблюдается. С другой стороны, значения «критических» концентраций ТФФ и ТМБФ для исследованных композиций с ацетилацетонатами Ni^{+2} , Co^{+2} , Fe^{+3} приблизительно одинаковы.

Наличие этих закономерностей указывает на то, что, очевидно, антирадикальная активность комплексов (P...Me), так же как и для стабильных радикалов и ингибиторов фенольного ряда [8], в условиях твердой фазы нивелирована вследствие того, что взаимодействие радикалов и образовавшегося в ходе реакции комплекса лимитируется диффузией, а эффективность той или иной синергетической композиции в основном зависит от катализирующей способности входящего в смесь металлоорганического соединения. Последнее убедительно иллюстрируется на примере системы $\text{Co}(\text{асас})_2 + \text{ТМБФ}$, критическое явление для которой исчезает при пятикратном увеличении концентрации вводимого хелата до значения $3 \cdot 10^{-3}$ моль/кг, причем скорость катализированного $\text{Co}(\text{асас})_2$ окисления увеличивается в 3,7 раз.

Таким образом, образование комплексов (P...Me), активных в актах обрыва цепей по реакции с перекисными радикалами, является общим свойством и причиной формирования синергетических эффектов при ингибировании окисления твердых полимеров смесями фосфитов с металлоорганическими соединениями; в условиях твердой фазы фактором, определяющим эффективность смеси P+Me , становится способность входящего в состав композиции металлокомплекса катализировать окисление. Существенно, что изученные в настоящей работе количественные закономерности действия смесевых композиций P+Me позволяют дать однозначное объяснение известным фактам [2, 3] по стабилизации свойств полимерных материалов, содержащих остатки катализаторов полимеризации, добавками фосфороганических ингибиторов.

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

Поступила в редакцию
9 VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Кирпичников, Н. А. Мукменева, Сб. Старение и стабилизация полимеров, под ред. А. С. Кузьминского, «Химия» 1966, 168.
2. Н. А. Мукменева, Л. Х. Сабирова, В. Х. Кадырова, П. А. Кирпичников, Пласт. массы, 1975, № 1, 51.
3. Н. А. Мукменева, А. Г. Ахмадуллина, Л. Х. Сабирова, Э. Г. Чеботарева, П. А. Кирпичников, Высокомолек. соед., Б18, 108, 1976.
4. Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., А14, 2385, 1972.
5. Д. Г. Победимский, Ш. А. Насыбуллин, В. Х. Кадырова, П. А. Кирпичников, Докл. АН СССР, 226, 634, 1976.
6. Д. Г. Победимский, Ш. А. Насыбуллин, Э. Г. Чеботарева, П. А. Кирпичников, А. Л. Бучаченко, Докл. АН СССР, 220, 641, 1975.
7. E. Gould, R. Hatt, K. Irwin, J. Amer. Chem. Soc., 90, 4573, 1968.
8. Н. Эмануэль, Г. Заиков. Высокомолек. соед., А17, 2122, 1975.