

8. Г. П. Власов, Л. А. Овсянникова, Т. Д. Рудковская, Т. А. Комогорова, Т. А. Соколова, А. А. Шепелевский, Авт. свид. 664970, 1977; Бюлл. изобретений, 1979, № 20, стр. 91.
9. E. R. Blout, R. H. Karlson, J. Amer. Chem. Soc., 78, 941, 1956.
10. Г. Д. Рудковская, И. А. Барановская, И. Н. Никонова, Т. А. Комогорова, Т. А. Соколова, Высокомолек. соед., B17, 786, 1975.
11. Г. Д. Рудковская, И. Н. Никонова, И. А. Барановская, В. А. Белов, Т. А. Соколова, Высокомолек. соед., A17, 13, 1975.
12. R. M. Pirson, A. Costanza, A. Weinstein, J. Polymer Sci., 17, 221, 1955.
13. Р. Шанти, Палит Мехр Нахт Дас, Г. Р. Сомаяджуму, «Неводное титрование», Госхимиздат, 1958.

УДК 541(64+49):547.551

## ВЛИЯНИЕ *n*-ТОЛУИДИНА НА ОКИСЛЕНИЕ ТВЕРДОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСОВ ИОНА Cu(I) С ТРИФЕНИЛФОСФИТОМ

*Курашов В. И., Кубышева Н. И., Победимский Д. Г.*

Комплексы одновалентной меди с органическими фосфитами имеют две характерные особенности [1] торможения низкотемпературного окисления твердого ПП при 85°, ДАК,  $P_{O_2}=760$  тор по сравнению с другими антиоксидантами, в частности незакомплексованными фосфитами. Одна из них состоит в том, что координация молекул фосфита в сфере иона металла приводит к активации его реакционной способности в отношении к перекисным радикалам ПП, т. е. к увеличению константы скорости  $k_t$  линейного обрыва цепей окисления. В результате такой активации фосфита как ингибитора наблюдаются заметные, четко выраженные («мертвые») периоды индукции  $\tau$ , линейная зависимость  $\tau$  от концентрации комплекса и т. д.

Другая особенность фосфитных комплексов иона Cu(I) заключается в том, что в ПП, где к моменту времени  $t \cong \tau$  происходит образование, а затем и накопление гидроперекисей (РООН), оказываются важными реакции металлокомплексного ингибитора (или продуктов его превращения) с полимерной РООН. Вероятнее всего, эти реакции протекают быстро и с образованием свободных радикалов (как, например, в модельной жидкофазной системе  $[Cu \cdot P(OPh)_3]Cl + t - C_4H_9OOH$  [2]) и поэтому приводят к уменьшению эффективных (определеняемых по  $\tau$ ) стехиометрических коэффициентов ингибирования (с максимально возможного значения  $f \cong 1$  до  $f \cong 0,3$  [1]). Заметим, что в стироле, где нет гидроперекисей и где реализуется единственная функция комплекса  $[Cu \cdot P(OPh)_3]Cl$  обрывать цепи окисления, величина  $f$  при 20° равна двум [3].

С другой стороны, экспериментальное проявление «двойственной» функции (ингибитор — катализатор) комплексов Cu(I) с органическими фосфитами может оказаться перспективным в смысле возможности приближения к режиму контролируемой стабилизации ПП в неконтролируемых условиях (в отсутствие инициатора) \*. Однако если будет иметь значение именно продолжительность стабилизирующего действия комплексов  $[Cu \cdot P(OPh)_3]Cl$ , то она может быть увеличена, например, путем подавления дополнительного гидроперекисного канала инициирования. Ниже мы рассмотрим ряд новых экспериментальных примеров, которые подтверждают эту идею.

\* Оценки  $\tau$  для Cu(I)·P при использовании скорости инициирования  $w_i$  автокисления ПП, равной при 92° —  $5 \cdot 10^{-10}$  моль/кг·сек [4] приводят к величине  $\tau \cong 160$  час. (для условий  $[Cu(I) \cdot P] = 10^{-2}$  моль/кг,  $f = 0,3$ , как в работе [1]).

Исследование кинетики ингибиования окисления изотактического ПП ( $\bar{M}_w = 2,5 \cdot 10^5$ , степень кристалличности 72%) проводили манометрическим методом по поглощению  $O_2$ , как в работе [1], при  $P_{O_2} = 760$  тор,  $85^\circ$  и заданной скорости инициирования  $w_i = 2,5 \cdot 10^{-6}$  моль/кг·сек (инициатор ДАК). «Дезактиватором» POOH служили ароматические амины: *n*-толуидин (*n*-Т), *o*-толуидин, дифениламин; однако только в случае *n*-Т наблюдался ожидаемый эффект.

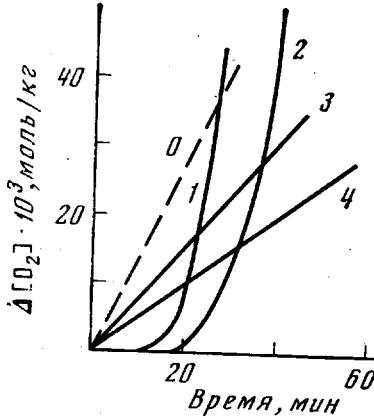


Рис. 1

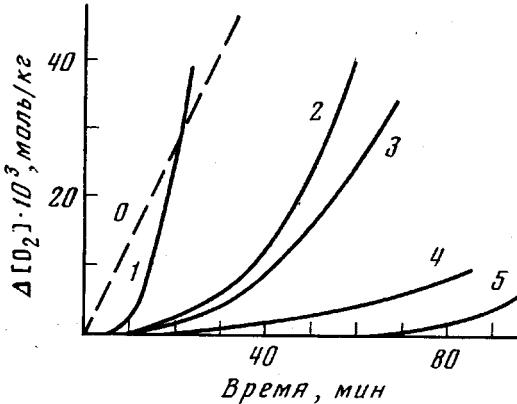


Рис. 2

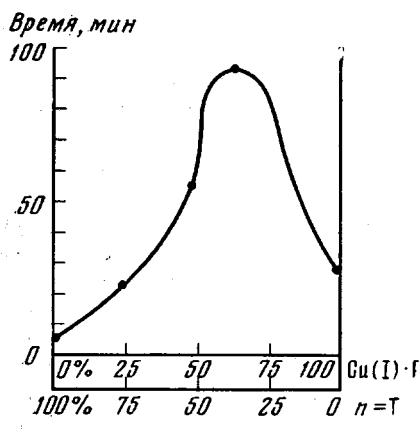


Рис. 3

Рис. 1. Кинетические кривые поглощения  $O_2$  окисляющимся полипропиленом ( $P_{O_2} = 760$  тор,  $85^\circ$ ,  $w_i = 2,5 \cdot 10^{-6}$  моль/кг·сек) в присутствии индивидуальных ингибиторов:

0 — в отсутствие добавок; 1 —  $5 \cdot 10^{-3}$ ,  
2 —  $10^{-2}$  моль/кг  $Cu(I) \cdot P$ ; 3 —  $5 \cdot 10^{-3}$ ,  
4 —  $10^{-2}$  моль/кг *n*-Т

Рис. 2. Кинетические кривые поглощения  $O_2$  окисляющимся полипропиленом ( $P_{O_2} = 760$  тор,  $85^\circ$ ,  $w_i = 2,5 \cdot 10^{-6}$  моль/кг·сек) в присутствии композиций:

0 — в отсутствие добавок; 1 —  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/кг  $Cu(I) \cdot P$  и  $2,5 \cdot 10^{-3}$  моль/кг *n*-Т; 2 —  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/кг  $Cu(I) \cdot P$  и  $10^{-2}$  моль/кг *n*-Т; 3 —  $10^{-2}$  моль/кг  $Cu(I) \cdot P$  и  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/кг *n*-Т; 4 —  $10^{-2}$  моль/кг  $Cu(I) \cdot P$  и  $10^{-2}$  моль/кг *n*-Т; 5 —  $10^{-2}$  моль/кг  $Cu(I) \cdot P$  и  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/кг *n*-Т

Рис. 3. Зависимость периода индукции окисления полипропиленена от состава композиции  $[Cu(I) \cdot P] + [n-T]$  (общая концентрация  $1,5 \cdot 10^{-2}$  моль/кг)

На рис. 1 приведено семейство кинетических кривых окисления ПП в присутствии отдельно взятых  $[Cu \cdot P(OPh)_3]Cl$  ( $= Cu(I) \cdot P$ ) и *n*-Т. Видно, что *n*-Т слабо тормозит окисление ПП.

На рис. 2 показаны типичные временные зависимости поглощения  $O_2$  в системах ПП+ $Cu(I) \cdot P+n-T+O_2+DAK$  при соотношениях  $[Cu(I) \cdot P] : [n-T] = 0,5—2$ . Характер зависимостей свидетельствует о проявлении эффекта синергизма и о фактическом подавлении вторичных процессов окисления ПП. При этом степень синергизма определенно зависит от соотношения ингибитор — дезактиватор и величины концентрации  $Cu(I) \cdot P$ . Так, при  $[Cu(I) \cdot P] = 10^{-2}$  моль/кг и соотношении  $[Cu(I) \cdot P] : [n-T] \geq 1$  резко возрастает величина периода индукции (рис. 2, кривые 4 и 5); при  $[Cu(I) \cdot P] = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/кг и соотношении  $[Cu(I) \cdot P] : [n-T] = 0,5—2$  синергизм либо гораздо слабее (рис. 2, кривые 2 и 3), либо вообще не обнаруживается (рис. 2, кривая 1).

На рис. 3 видно, что если концентрация амина выше концентрации фосфитного комплекса, то величина периода индукции  $\tau$  (здесь за  $\tau$  принято время, при котором  $\Delta O_2$  достигает значения  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/кг), определяемая общей концентрацией  $[Cu(I) \cdot P] + [n-T] = 1,5 \cdot 10^{-2}$  моль/кг, будет уменьшаться. Это означает, что фосфитный комплекс в присутствии амина сохраняет свою ключевую функцию, обрывая кинетические цепи окисления ПП.

Перейдем теперь к оценке масштаба наблюдаемого синергизма с точки зрения величины  $f$ ; для этого используем известную формулу [5]  $f = w_{in} (1 - e^{-kt}) : k[I_n]_0$ , где  $w_{in}$  — скорость инициирования в момент времени  $t=0$ ;  $k$  — константа скорости распада инициатора в ПП, равная  $2,4 \cdot 10^{-4}$  сек $^{-1}$  [6];  $\tau$  — наблюдаемый период индукции;  $[I_n]_0$  — начальная концентрация ингибитора (в данном случае  $Cu(I) \cdot P$ ).

Как показали вычисления, коэффициент  $f$ , как и  $\tau$ , зависит от соотношения  $[Cu(I) \cdot P] : [n-T]$ , т. е. является эффективным. Так, для  $[Cu(I) \cdot P] = 10^{-2}$  моль/кг и соотношения  $[Cu(I) \cdot P] : [n-T] = 2$  имеем  $f = 0,7$ , т. е. близкое по величине к максимально возможному значению.

Для того чтобы объяснить условия  $[Cu(I) \cdot P] : [n-T]$ , наиболее благоприятные для проявления сильного эффекта синергизма, мы исследовали методом ИК-спектроскопии поведение смеси  $Cu(I) \cdot P$  и  $n$ -Т в растворе  $CCl_4$  при  $70^\circ$  (длительность эксперимента 10 мин). В результате найдено, что при  $[Cu(I) \cdot P] = 10^{-2}$  моль/кг и соотношении  $[Cu(I) \cdot P] : [n-T] = 2$  характеристическая полоса поглощения координированного фосфита ( $\nu$ ,  $P=0, 880$  см $^{-1}$  [3]) не меняется ни по положению в спектре, ни по интенсивности; таким образом, в этих условиях трифенилфосфит не вытесняется  $n$ -толуидином из координационной сферы иона  $Cu(I)$ . Однако при увеличении концентрации амина (и сохранении исходной концентрации  $Cu(I) \cdot P$ ) в ИК-спектре наблюдается появление новой полосы, характерной для свободного, незакомплексованного фосфита ( $\nu$ ,  $P=0, 862$  см $^{-1}$  [3]) и одновременно уменьшение интенсивности полосы координированного фосфита (на 30% — для соотношения  $[Cu(I) \cdot P] : [n-T] = 1$  и на 40–50% — для  $[Cu(I) \cdot P] : [n-T] = 0,5$ ).

Эти модельные эксперименты позволяют предположить, что в полимерной матрице при избытке амина имеют место реакции «перекомплексования», в которых амин вытесняет фосфит из первичного комплекса (или занимает свободное координационное место в сфере иона  $Cu(I)$  после того, как фосфит «превратится» в актах обрыва в некоординированный фосфат [7]). Вариации «величины» эффекта синергизма при торможении окисления ПП при различных соотношениях  $[Cu(I) \cdot P] : [n-T]$  (в частности, ослабление ее при  $[Cu(I) \cdot P] : [n-T] < 1$ ) показывают, что вторичные комплексы  $Cu(I) \cdot n\text{-T}$ , вероятнее всего, кинетически пассивны в отношении к реакции с перекисными радикалами ПП и, наоборот, активны в актах разложения гидроперекисей ПП.

Таким образом, проведенные исследования позволяют рекомендовать  $n$ -толуидин в качестве своеобразного «инструмента» для контроля над процессами деструкции, протекающими обычно на глубоких стадиях ингибированного фосфитными комплексами иона  $Cu(I)$  окисления полипропилена, очертить масштаб синергизма пар  $Cu(I) \cdot P + n\text{-T}$  и условия, наиболее благоприятные для его возникновения. Перспективным и пока не исследованным является изучение кинетики и механизма разложения гидроперекиси твердого ПП комплексами  $n$ -толуидина с ионом одновалентной меди.

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

Поступила в редакцию  
11 IV 1979

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Курашов, Д. Г. Победимский, П. А. Кирпичников, Докл. АН СССР, 242, 622, 1978.
  2. В. И. Курашов, Д. Г. Победимский, Э. Г. Чеботарева, Н. М. Родионова, Е. Е. Ржевская, Координационная химия, 5, 1162, 1979.
  3. В. И. Курашов, Д. Г. Победимский, П. А. Кирпичников, Докл. АН СССР, 238, 1407, 1978.
  4. Е. Л. Шанина, Кандидатская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1979.
  5. Н. М. Эмануэль, Г. П. Гладышев, Е. Т. Денисов, В. Ф. Цепалов, В. В. Харитонов, К. Б. Пиотровский, Порядок тестирования химических соединений как стабилизаторов полимерных материалов, Отделение ИХФ АН СССР, 1976, стр. 9.
  6. А. П. Марьин, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б11, 444, 1969.
  7. В. И. Курашов, Д. Г. Победимский, Л. А. Кривилева, Ж. физ. химии, 53, 501, 1979.
- 

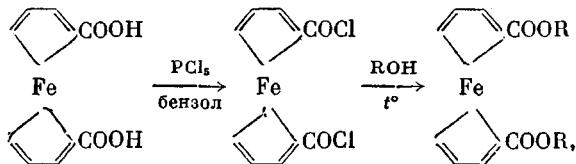
УДК 541.64:547.514

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛИЭТЕРИФИКАЦИИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ В ПРИСУТСТВИИ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА

*Редъко В. П., Скубин В. К., Кутепов Д. Ф.,  
Коршак В. В., Мочалов В. Г.*

Одной из актуальных проблем современной химии ненасыщенных полиэфиров является повышение скорости полиэтерификации на конечной стадии их синтеза; последнее исключает роль деструктивных факторов и увеличивает выход конечного продукта. Ранее было отмечено, что ферроцен и его алкилпроизводные являются эффективными катализаторами процесса поликонденсации при синтезе ненасыщенных полиэфиров [1]. Поэтому интересно было изучить каталитическое действие на указанный процесс некоторых функциональных производных ферроцена. Катализаторами процесса поликонденсации нами были выбраны диэфиры 1,1'-ферроцендикарбоновой кислоты (ФДК); 1,1'-диметиловый (ДМЭ); 1,1'-диэтиловый (ДЭЭ) и 1,1'-диаллиловый эфиры (ДАЭ).

Синтез ФДК осуществляли по методике, предложенной Кноблохом [2]. Диэфиры ФДК были получены этерификацией спиртов с дихлорангидридами ФДК без выделения промежуточного продукта по схеме [3]



где R: CH<sub>3</sub>; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>.

Выход ДМЭ 81,8%, ДЭЭ – 70%, ДАЭ – 74%.

ДМЭ хроматографировали на активированной окиси алюминия; элюирование проводили серным эфиром, предварительно высушенным прокаленным MgSO<sub>4</sub>. После отгонки серного эфира ДМЭ перекристаллизовывали из гексана марки х.ч., т. пл. 114–115° (лит. данные 114–116° [3]). Найдено, %: C 55,0; H 4,63; Fe 18,54. C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>Fe. Вычислено, %: C 55,8; H 4,78; Fe 18,30.

ДЭЭ очищали аналогично ДМЭ. После удаления серного эфира ДЭЭ перегоняли под вакуумом (т. кип. 174–175°/3 torr, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5680) и перекристаллизовывали из n-пентана. ДЭЭ при комнатной температуре затвердевал и имел т. пл. 33–37,5°; после перекристаллизации т. пл. 39–40° (лит. данные 41,5–42° [3]). Найдено, %: C 57,10; H 5,33; Fe 16,85. C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>Fe. Вычислено, %: C 58,21; H 5,55; Fe 16,92.

ДАЭ очищали перегонкой под вакуумом; т. кип. 182°/4 torr, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5765. Найдено, %: C 60,95; H 5,19; Fe 14,84. C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>Fe. Вычислено, %: C 61,05; H 5,12; Fe 15,76.