

АНТИОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ФОСФИТОВ И ИХ СМЕСЕЙ

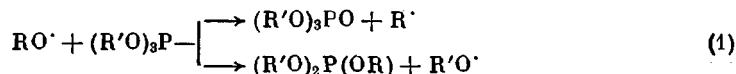
Лебедева Л. П., Левин И. И.

Известно, что простые и сложные алифатические фосфиты, нашедшие широкое применение, в процессе окисления не имеют критической концентрации и являются более эффективными по сравнению с простыми ароматическими [1]. Фосфиты, имеющие критическую концентрацию, как известно, должны обрывать свободные радикалы. Фосфиты, не имеющие критической концентрации, ингибируют процесс окисления путем подавления вырожденного разветвления. Такие фосфиты аналогично сульфидам проявляют значительный эффект синергизма с фенолами и не окрашивают ПП [2]. Механизм синергизма такой композиции ингибиторов включает обрыв радикалов на ингибиторе свободно-радикального действия (фенол) и подавление вырожденного разветвления фосфитом. Кинетически такая схема подтверждается смещением в область низких значений критических концентраций фенола в присутствии фосфита (дифенилизооктилфосфит) в условиях ингибионного окисления ПП (200° , $P_{O_2} = 2,7 \cdot 10^4$ Па) [3].

Подавление вырожденного разветвления фосфитами подтверждают результаты, полученные в той же работе о выходе свободных радикалов в реакции дифенилизооктилфосфита с гидроперекисью третичного бутила (20° , бензоль, отсутствие кислорода). Вероятность выхода радикалов в объеме составила величину $2 \cdot 10^{-4}$.

Ароматические фосфиты с экранированными ядрами, имеющие критическую концентрацию, при окислении ПП (200° , $2,7 \cdot 10^4$ Па) могут обрывать кинетические цепи по механизму обмена активных радикалов на неактивные и таким путем тормозить окисление.

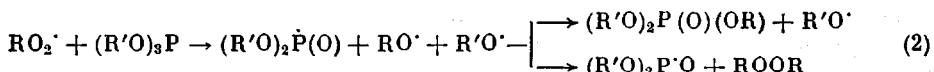
Известно, что окисные радикалы взаимодействуют с фосфитами по двум различным механизмам в зависимости от строения органических фрагментов [4]



Если радикал $R'O^\cdot$ резонансно-стабилизованный, малоактивный, например $\text{CH}_3-\overset{\text{X}}{\underset{\text{X}}{\text{C}_6\text{H}_3\text{O}}}^\cdot$, где $X = \text{C}(\text{CH}_3)_3$, то реакция проходит по ме-

ханизму замещения с образованием экранированного феноксильного радикала, который также способен обрывать свободные радикалы.

Механизм взаимодействия перекисных радикалов с фосфитами мало изучен, однако экранированные фосфиты, по-видимому, также взаимодействуют с перекисными радикалами по механизму обмена радикалов с одновременным окислением фосфора [5]



Активный радикал RO^\cdot в клетке может рекомбинировать с фосфорильным радикалом или с феноксильным, а может и выйти из клетки и продолжить цепь окисления. Как видно, полный обрыв RO_2^\cdot произойдет только тогда, когда реакция завершится образованием эфира фосфорной кислоты и стабильного феноксильного радикала. Конкуренция указанных

реакций будет определять эффективность фосфитов. Наличие критической концентрации и высокая эффективность таких фосфитов согласуется с возможностью протекания реакции по первому направлению. Предложенный механизм обрыва радикалов фосфитами объясняет наличие критической концентрации последних при ингибионном окислении ПП.

В работе [6] высокая эффективность 2,6-ди-трит-бутил-4-метилфенилпирокатехинфосфита объяснена только полным подавлением вырожденного разветвления цепей фосфатом (продуктом полного окисления фосфита) по механизму кислотного катализа. Однако, согласно теории ингибионного окисления, критическая концентрация ингибитора наблюдается только при обрыве $[RO_2]$ на ингибиторе [7]. Кроме того, при полном подавлении вырожденного разветвления цепей фосфитами, последние не должны проявлять синергизма в смесях с разрушителями гидроперекисей. В работе [8] показано, что 2,6-ди-трит-бутил-4-метилфенилпирокатехинфосфит с разрушителями гидроперекиси дает эффект синергизма, что указывает на отсутствие полного подавления вырожденного разветвления цепей.

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о возможности ингибиония фосфитами как путем обрыва радикалов обменом активных радикалов на малоактивные по реакции замещения, так и путем частичного подавления вырожденного разветвления цепей.

В настоящей работе окисление ПП ($[\eta]=3,5$) проводили в вакуумной установке при 200° и давлении кислорода $2,7 \cdot 10^4$ Па. В работе изучали эффективность некоторых сложных ароматических фосфитов на основе бисфенолов и тиобисфенолов, а также их эффективность в композициях с бисфенолами, тиобисфенолами и разрушителями гидроперекисей.

Исследовали следующие соединения [9, 10]: 2,2-тио-бис-(4-метил-6-трит-бутилфенил)фенилфосфит (**Ф-СаO-6**); 2,2-метилен-бис-(4-метил-6-трит-бутилфенил)фенилфосфит (**Ф-2246**); 4,4-тио-бис-(3-метил-6-трит-бутилфенил)дифенилфосфит (**ТБФ**); бис-4,4-тио-бис-(3-метил-6-трит-бутилфенил)фенилфосфит (**ФФДС**); три-(2,6-ди-трит-бутил-4-оксиэтилфенил)фосфит (**Ф-1**); 2,2-метилен-бис-(4-метил-6-трит-бутилфенол) (**2246**); 2,2-тио-бис-(4-метил-6-трит-бутилфенол) (**СаO-6**); 4,4-тио-бис-(3-метил-6-трит-бутилфенол) (**сантанокс**); дифенилизооктилфосфит (**ДФИОФ**); дilaурилтиодипроизонат (**ДЛТДП**).

Изучение фосфитов на основе бисфенолов и тиобисфенолов было проведено в сравнении с эффективностью бисфенолов и тиобисфенолов. Из рис. 1 видно, что эффективность Ф-2246 и ФФДС значительно выше эффективности антиоксиданта 2246 и сантанокса соответственно, а критическая концентрация ниже (кривые 8, 7 и 2, 3). Эффективность же фосфитов на основе тиобисфенолов (**Ф-СаO-6** и **ТБФ**) выше эффективности тиобисфенолов только при более высоких концентрациях, соответственно и их критическая концентрация выше. В присутствии разрушителей гидроперекисей, таких, как ДЛТДП и ДФИОФ, критическая концентрация тиобисфенилфосфитов резко понижается, соответственно увеличивается их эффективность (рис. 2). Понижение критической концентрации тиобисфенилфосфитов в присутствии ДЛТДП и ДФИОФ свидетельствует о подавлении вырожденного разветвления цепей и о том, что тиобисфенилфосфиты и их фосфаты не подавляют его полностью. Кроме того, такие композиции аналогично смесям фенолов с ДФИОФ и ДЛТДП обнаруживают эффект синергизма (рис. 3, а, кривые 2, 4 и рис. 3, б, кривые 1, 2). Измерение характеристической вязкости во время периода индукции показало, что в присутствии ДФИОФ даже при концентрации в 5 раз большей она резко падает за короткое время (рис. 4). По-видимому, ингибиторы, тормозящие окисление полимеров путем только подавления вырожденного разветвления цепей, слабо предохраняют полимер от разрушения. Таким образом, фосфиты, содержащие в молекуле экранирование ядра, аналогично экранированным фенолам обрывают перекисные радикалы,

так как они имеют критическую концентрацию и сохраняют во время периода индукции ММ полимера. Наоборот, фосфиты, в молекуле которых содержатся неэкранированные фенолы, критической концентрации не имеют и слабо ингибируют разрушение полимера. Приведенные данные показывают, что такие фосфиты, по-видимому, обрывают перекисные ра-

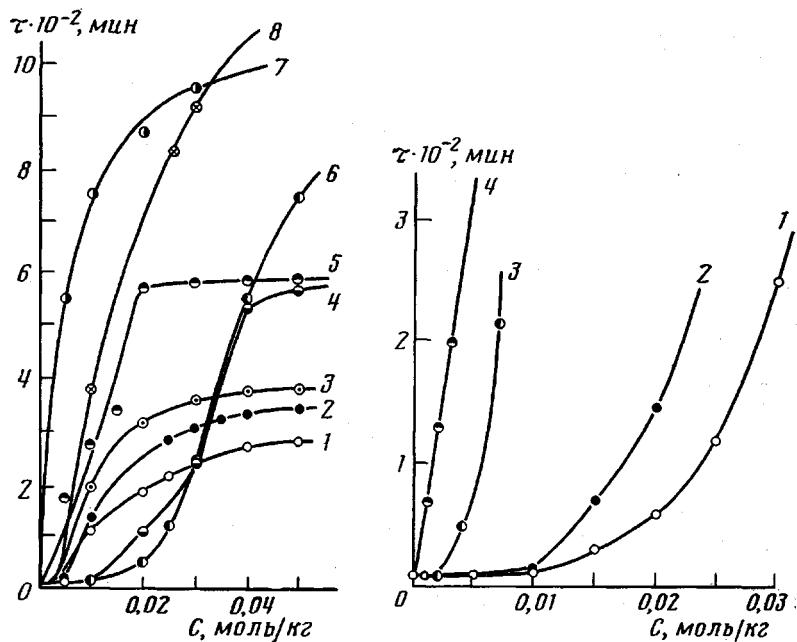


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Зависимость периода индукции окисления ПП от концентрации ингибитора C при 200° и давлении кислорода $2,7 \cdot 10^4$ Па: 1 – СаО-6, 2 – 2246, 3 – сантанокс, 4 – ТБФ, 5 – Ф-1, 6 – Ф-СаO-6, 7 – ФФДС, 8 – Ф-2246

Рис. 2. Изменение критической концентрации ингибитора при окислении ПП при 200° и давлении кислорода $2,7 \cdot 10^4$ Па в присутствии: 1 – ТБФ, 2 – Ф-СаO-6, 3 – СаO-6+0,01 моль/кг ДЛТДП, 4 – ТБФ+0,005 моль/кг ДФИОФ

дикалы и поэтому эффективно сохраняют свойства полимера в процессе его переработки и старения.

Механизм обрыва перекисных радикалов на фосфитах, содержащих в молекуле экранированные ароматические фрагменты, как указано выше, может включать реакцию (2). Из этой реакции видно, что при взаимодействии перекисных радикалов с фосфитом кроме образования эфира фосфорной кислоты, перекиси и феноксильного радикала возможно с некоторой вероятностью и образование окисных и фосфарильных свободных радикалов. Тогда эти фосфиты должны проявлять эффект синергизма не только с разрушителями гидроперекиси (ДЛТДП, ДФИОФ), но и с ингибиторами радикального действия (фенолами). Действительно, из рис. 3 видно, что фосфиты дают эффект синергизма как с разрушителями перекиси, так и с бисфенолами. Большой эффект синергизма дает смесь Ф-1 с ДЛТДП (рис. 3, а, кривая 3). Максимум эффекта синергизма у этих смесей несколько сдвинут в сторону большей концентрации фосфита, тогда как в смесях фенолов с ДЛТДП, наоборот, в сторону большей концентрации последнего. Вероятно, этот сдвиг происходит вследствие частичного подавления фосфитами вырожденного разветвления цепей.

Приведенные экспериментальные результаты свидетельствуют о сложности механизма ингибирования фосфитами и их смесями, однако рас-

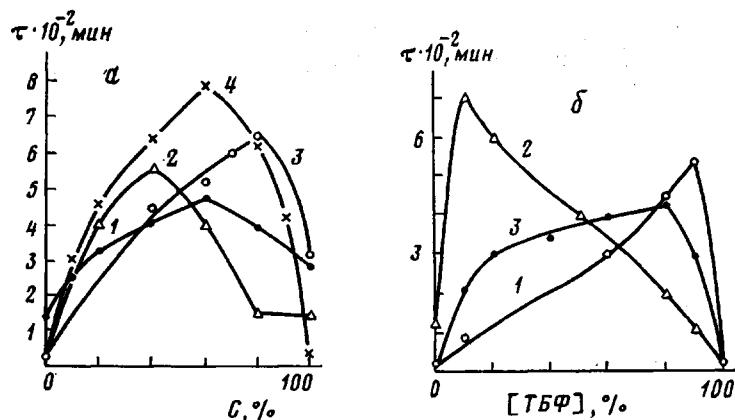


Рис. 3. Зависимость периода индукции ингибиированного окисления ПП при 200° и $P_{O_2}=2,7 \cdot 10^4$ Па от состава введенной стабилизирующей композиции: а: 1 — смесь Ф-2246 и 2246 при постоянной суммарной концентрации $C_{общ}=0,01$ моль/кг; 2 — смесь Ф-СаО-6 и ДЛТДП при $C_{общ}=0,025$ моль/кг; 3 — смесь Ф-1 и ДЛТДП при $C_{общ}=0,015$ моль/кг; 4 — смесь Ф-СаО-6 и ДФИОФ при $C_{общ}=0,01$ моль/кг; с — концентрация второго компонента смеси; б: 1 — смесь ТБФ и ДФИОФ при $C_{общ}=0,01$ моль/кг; 2 — смесь ТБФ и сантанокса, $C_{общ}=0,01$ моль/кг; 3 — смесь ТБФ и ДЛТДП, $C_{общ}=0,25$ моль/кг

смотренный механизм, по нашему мнению, согласуется с экспериментальными результатами.

Таким образом, фосфиты на основе экранированных фенолов и бисфенолов эффективнее бисфенолов; они проявляют эффект синергизма с бисфе-

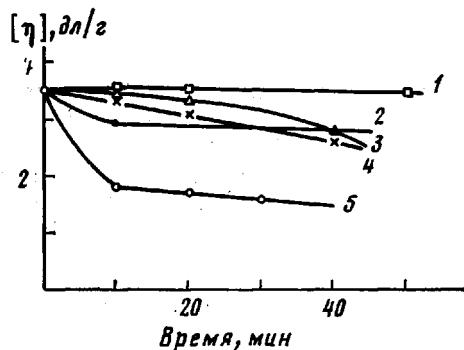


Рис. 4. Изменение характеристической вязкости ПП за время периода индукции окисления в присутствии (моль/кг): 1 — Ф-СаО (0,02), 2 — Ф-1 (0,01), 3 — Ф-2246 (0,01), 4 — ТБФ (0,01), 5 — ДФИОФ (0,05)

нолами и разрушителями гидроперекисей. Изученные фосфиты без сомнения являются перспективными стабилизаторами различных полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Левин П. И., Михайлов В. В. Успехи химии, 1970, т. 39, вып. 9, с. 1687.
2. Челнокова З. Б., Зимин Ю. Б., Левин П. И. Высокомолек. соед. Б, 1968, т. 10, № 2, с. 126.
3. Победимский Д. Г., Левин П. И., Челнокова З. Б. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, № 9, с. 2066.
4. Ингольд К., Робертс Б. Реакции свободно-радикального замещения. М.: Мир, 1974, с. 133.
5. Furimsky E., Howard J. A. J. Chem. Soc., 1973, v. 24, p. 369.
6. Humphris K. J., Scott G. In: Proceeding of 11 Microsymposium on Macromolecular Chemistry. Prague: 1972.
7. Старение и стабилизация полимеров/Под ред. Неймана М. Б. М.: Мир, 1964, с. 109.

8. Ахмаддулина А. Г., Мукменева Н. И., Кирпичников П. А., Победимский Д. Г. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 2, с. 370.
9. Чеботарева Э. Г., Победимский Д. Г., Колюбакина Н. С., Мукменева Н. А., Кирпичников П. А., Ахмаддулина А. Г. Кинетика и катализ, 1973, т. 14, № 4, с. 891.
10. Золотарева Е. А., Маслова И. П., Делюсто В. М., Глазунова Н. А., Тацилов В. И., Чалова Л. П., Баранова А. С., Пугачева Л. А., Барышникова Г. А. Вспомогательные вещества для полимерных материалов: Справочник. М.: Химия, 1966; с. 44, 45, 49.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
23.II.1981

УДК 541.64:542.954

СОСТАВ СОПОЛИМЕРА ПРИ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

*Федотов Ю. А., Ильин М. И., Соколов Л. Б.,
Шапировский Ю. А., Чернявский П. А.*

Получение сополимеров заданного состава является важной задачей синтетической полимерной химии. Однако эта задача, хорошо разработанная для сополимеров, получаемых полимеризацией, не решена полностью для поликонденсационных сополимеров. Известно, что общепринятый способ сополиконденсации эквимольных количеств разнотипных мономеров до больших степеней превращения позволяет получать в основном сополимеры, состав которых соответствует составу исходной смеси, хотя и при этом способе особую трудность представляет случай, когда сомономеры значительно различаются по реакционной способности [1].

Решение более общей задачи может быть достигнуто методом нестехиометрической поликонденсации [2], при которой смесь сомономеров, взятая в избытке, дозируется в реакционный объем, содержащий интермономер.

Из рассмотрения особенностей нестехиометрической поликонденсации следует ожидать влияния скорости дозирования смеси сомономеров на состав сополимера. Для выявления зависимости состава сополимера от параметров нестехиометрической сополиконденсации в реакционных системах, подчиняющихся принципам Флори, необходимо решить следующую систему уравнений, описывающих материальный баланс по всем реагентам

$$d(VC_c)/dt = -k_1 C_c \cdot C_A V - k_2 C_c \cdot C_B V \quad (1)$$

$$d(VC_A)/dt = QC^A - k_1 C_c C_A V \quad (2)$$

$$d(VC_B)/dt = QC^B - k_2 C_c C_B V \quad (3)$$

$$(dV)/dt = Q, \quad (4)$$

где V , м³ — текущий реакционный объем, содержащий реагирующие сомономеры А, В и интермономер С, текущие концентрации которых равны соответственно C_A , C_B , C_c , моль/м³; C^A и C^B , моль/м³ — концентрации мономеров в дозируемой смеси; V_0 , м³ — начальный объем реакционной системы, содержащий интермономер с начальной концентрацией C^c , моль/м³; k_1 и k_2 , м³/моль·с — константы скорости взаимодействия с интермономе-