

УДК 541.64:547.241

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭФИРОВ ФОСФОРИСТЫХ КИСЛОТ С КАРБОКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ

**Мунженева Н. А., Гольденберг А. Л., Лазарева Н. П.,
Черкасова О. А., Сабирова Л. Х., Яблоков С. Н.**

Приведены результаты по избирательному взаимодействию эфиров фосфористых кислот с карбонильными группами, содержащимися в исходном ПЭ и образующимися в процессе его термоокислительной деструкции. Показано, что кислые эфиры фосфористых кислот более активно снижают содержание карбонильных групп в полимере, нежели фосфиты. Представлена схема реакции. Показано, что фосфорилирование ПЭ позволяет улучшить некоторые его эксплуатационные характеристики.

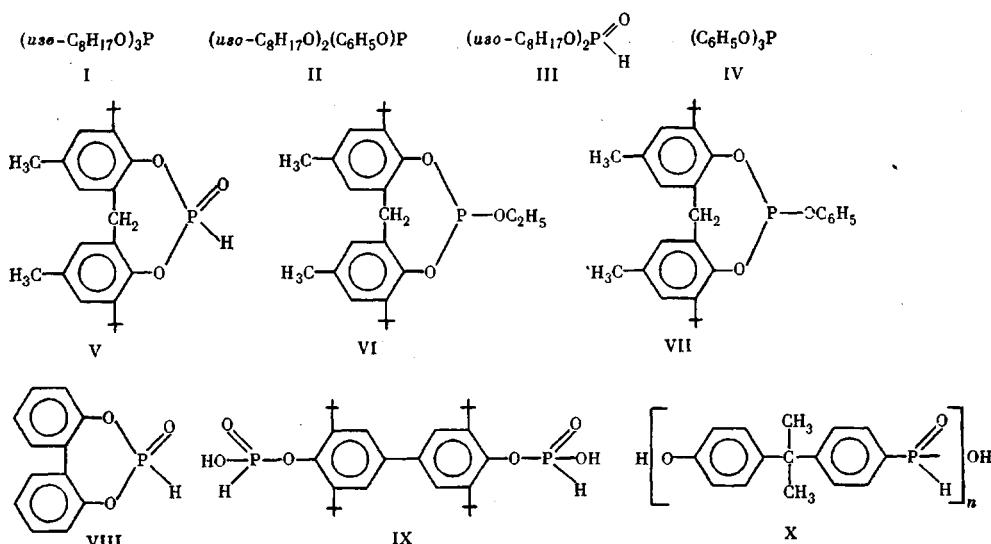
Блокирование активных центров, содержащихся в макромолекулах и инициирующих их деструкцию в процессах старения,— один из путей стабилизации полимеров.

Использование фосфитов в качестве стабилизаторов поливинилхлорида показало, что ингибирование термодеструкции ПВХ может быть достигнуто за счет разрушения фосфитами лабильных кетохлораллильных фрагментов, обусловливающих низкую стабильность полимера [1].

Для полиолефинов важнейшие формы активных центров — двойные связи, разветвления полимерных цепей с подвижными атомами водорода, карбонилсодержащие группировки. Известны реакции заместительного и окислительного хлорфосфорилирования ПЭ по атомам водорода при третичных углеродных атомах и в α -положение по отношению к двойным связям [2], реакции по двойным связям, в частности, с изоцианатами [3] и др.

В настоящей работе приведены результаты по избирательному взаимодействию фосфитов с карбонильными группами, содержащимися в исходном ПЭ и образующимися в процессе его термоокислительной деструкции.

Использовали следующие фосфорорганические соединения (ФОС):



полученные по известным методикам. Образцы ПЭ с введенными в него ФОС в количестве 5 вес.% подвергали термоокислительному старению в статических условиях при 110°. Из отобранных проб прессовали образцы при 170–175° и $p_{уд}=7,0$ МПа. Идентификацию функциональных групп в ПЭ проводили с помощью ИК-спектроскопии на приборе «Хильгер Н-800». Цвет пленок определяли на фотоэлектрическом компараторе цвета ФК ЦШ-М.

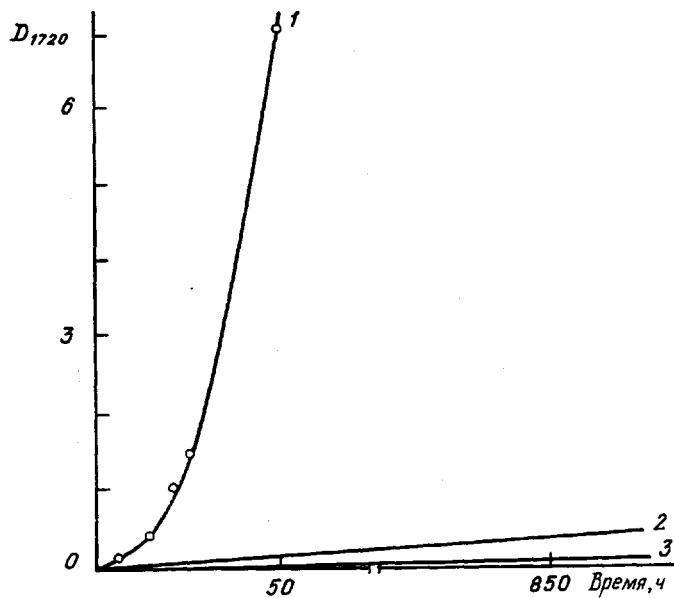


Рис. 1. Накопление карбонильных групп в ПЭВП (марка 20308-005) в процессе термостарения при 110° без ФОС (1) и в присутствии 5 вес.% ФОС I (2) и III (3)

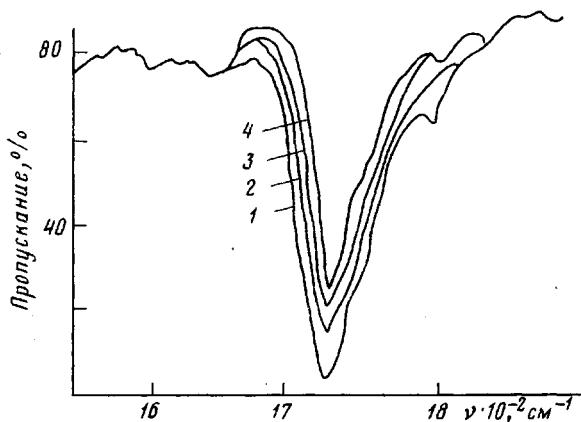


Рис. 2. Изменение содержания карбонильных групп в ПЭВП (20308-005) в процессе окисления при 110° в течение 95 ч без ФОС (1) и в присутствии 5 вес.% ФОС I (2), V (3) и III (4)

При исследовании образцов ПЭ, содержащих различные функциональные группы ($\text{C}=\text{O}$, OH , $\text{C}=\text{C}$, $-\text{C}-$), оказалось, что фосфиты индифферентны в отношении гидроксильных групп и двойных связей (табл. 1). В то же время они весьма активно взаимодействуют с карбонильными группами, понижая их концентрацию в исходном полимере в 2–3 раза.

Известно, что в процессе термоокислительной деструкции полиолефинов происходит интенсивное накопление карбонильных групп. В условиях автоокисления ПЭ в присутствии эфиров фосфористых кислот наблюдается значительное замедление роста количества карбонильных групп по сравнению с образцом ПЭ, не содержащим фосфорорганической добавки (табл. 2).

Как следует из табл. 2 и рис. 1, эффективность в реакциях с карбонильными группами возрастает с увеличением концентрации ФОС. При наличии в ПЭ фосфорорганической добавки в количестве 5 вес.% вообще не наблюдается появление групп $\text{C}=\text{O}$ в течение 900 ч.

Таблица 1

**Состав функциональных групп ПЭВП в присутствии
триизооктилфосфита (I)**

Марка ПЭ	Содержание групп на 1000 атомов углерода					
	начальное			после введения I		
	C=O	OH	C=C	C=O	OH	C=C
21708-007	0,3	—	—	0,4	—	—
21708-007	0,39	—	—	0,2	—	—
22408-190	—	—	0,23	—	—	0,23
22408-190	—	—	0,49	—	—	0,49
20408-007	—	0,26	—	—	0,26	—

Таблица 2

**Изменение содержания групп C=O в ПЭНП марки 10203-003 (200°, O₂)
в присутствии фосфита VII**

VII, вес. %	Изменение содержания групп C=O при длительности нагревания, ч *		
	0	10	20
0,0	0,23	2,59	2,69
0,2	0,23	1,62	2,08
0,5	0,23	0,95	1,80

* Содержание групп на 1000 атомов углерода.

Таблица 3

Изменение тангенса угла диэлектрических потерь (при 10⁶ Гц) и цвета ПЭВП (21908-024) в процессе термоокислительного старения при 110° и [ФОС]=0,5 вес. %

Стабилизаторы	tg δ·10 ⁴	ρ, %	tg δ·10 ⁴	ρ, %	tg δ·10 ⁴	ρ, %	tg δ·10 ⁴	ρ, %
	при времени старения, ч							
	0	70	140	210				
—	3,7	83,0	4,3	80,0	4,7	78,0	9,1	74,0
I	3,2	82,3	4,4	79,5	3,8	75,2	5,6	74,8
II	4,4	81,5	5,3	80,6	5,9	76,4	6,8	74,1
III	2,7	92,2	2,5	90,7	3,0	88,3	3,3	86,8
IV	5,7	80,6	6,2	77,3	6,3	74,8	7,3	73,1
V	2,7	82,0	3,0	81,3	4,7	80,1	4,6	79,0
VI	5,9	81,7	8,7	80,4	6,3	80,0	6,3	78,5
VII	4,0	80,1	3,4	79,6	4,5	79,1	4,6	78,2
VIII	4,5	89,2	4,5	88,0	4,5	83,6	7,8	81,1
IX	2,9	85,4	3,0	85,0	3,2	84,5	3,3	83,8
X	2,6	86,8	2,7	87,0	3,0	86,0	3,4	85,1

Аналогичные результаты получены при проведении модельной реакции с предварительно окисленным ПЭ. При введении эфиров фосфористых кислот в ПЭ в ИК-спектрах (рис. 2) наблюдается значительное понижение интенсивности полосы 1720 см⁻¹ (C=O). Реакционная способность ФОС в отношении акцептирования карбонильных групп в полимере существенно зависит от их структуры. Так, дизооктилфосфористая кислота III понижает концентрацию групп C=O на 43%, 4,4'-диметил-6,6'-дигет-бутил-2,2'-метиленбисфениловый эфир фосфористой кислоты V — на 28%, триизооктилфосфит — на 20,5%, дизооктилфенилфосфит III — на 18%. Из приведенных данных следует, что активность ФОС возрастает при переходе от полных эфиров к кислым эфирам фосфористых кислот и

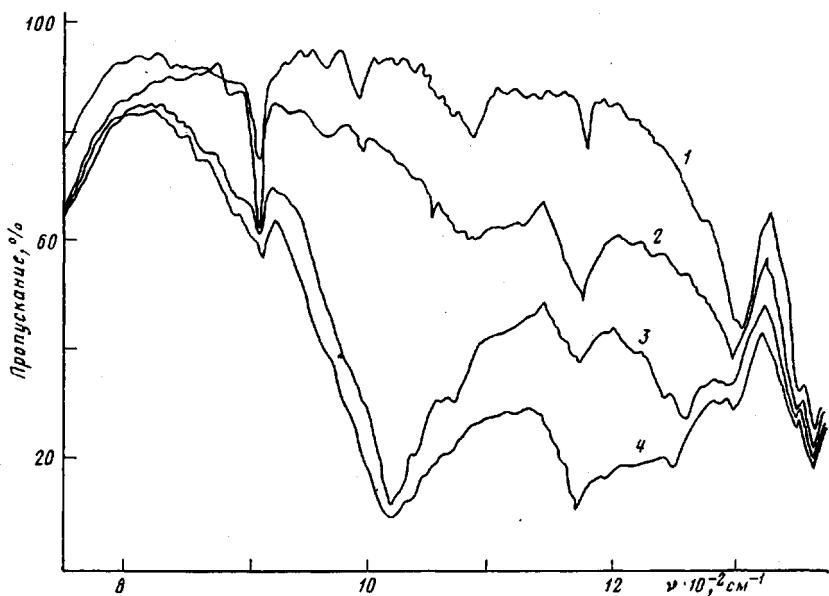
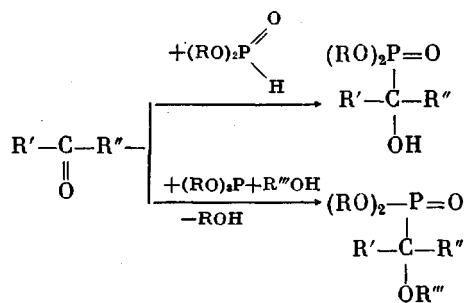


Рис. 3. ИК-спектры переосажденного ПЭВП (20308-005), подвергнутого окислению при 110° в течение 110 ч: 1 — исходный ПЭВП до старения, 2 — окисление без ФОС, 3 — ФОС I, 4 — ФОС III

при замене ароматических радикалов на алифатические. Для идентификации продуктов, образующихся при взаимодействии эфиров фосфористых кислот с карбонильными группами полимера, были сняты ИК-спектры полимера, освобожденного от избытка фосфорной добавки переосаждением. Спектры такого ПЭ (рис. 3) характеризуются уменьшением интенсивности полосы карбонильного поглощения с частотой 1720 см⁻¹, появлением широкого интенсивного пика в области 1020—990 см⁻¹ (P—O—C) и полосы поглощения в интервале 1280—1250 см⁻¹ (P=O) [4], что свидетельствует о фосфорилировании ПЭ. Приведенные ИК-спектры модифицированного полимера и результаты модельных реакций с низкомолекулярными аналогами окисленного ПЭ (на примере метилпропилкетона и ФОС II, III; 175°; без катализатора и в присутствии алкоголята алюминия) позволяют судить о ходе реакции в соответствии со схемой [5]



Способность ФОС взаимодействовать с группами C=O находится во взаимосвязи с эксплуатационными показателями полимера (такими как тангенс угла диэлектрических потерь tg δ, цвет полимера ρ (табл. 3)), физико-механическими характеристиками (табл. 4).

Как видно из экспериментальных данных, значения тангенса угла диэлектрических потерь, являющегося количественной мерой карбонильных групп в окисляющемся полимере, практически не меняются в присутствии фосфорорганических добавок. Данные табл. 3 свидетельствуют также о способности ФОС улучшать первоначальную окраску ПЭ и замедлять его окрашивание в процессе старения. Это также следует связать со

Таблица 4

Изменение физико-механических свойств ПЭВП (20308-005), стабилизированного III в процессе термоокислительного старения при 110°

Полимер	Время, ч	Индекс текучести расплава, г/10 мин	Относительное удлинение, %	Препел текучести при растяжении, МПа	Предел прочности при растяжении, МПа
ПЭ	0	0,39	926	27	27
	95	2,06	20	28	29
	120	Хрупкий	Хрупкий	Хрупкий	Хрупкий
ПЭ + 5 вес. % III	0	0,4	910	26	25
	95	0,56	300	27	22
	120	0,3	300	27	27
ПЭ + 0,3 вес. % III	95	0,9	330	27	26

способностью эфиров фосфористых кислот взаимодействовать с карбонильными группами, входящими в состав сопряженных систем, формирующихся в процессе окисления полимера и обусловливающих появление его окраски. Ряд активности ФОС по сохранению величины тангенса угла диэлектрических потерь и цвета ПЭ коррелирует с приведенной выше реакционной способностью эфиров фосфористых кислот в отношении карбонильных групп.

ЛИТЕРАТУРА

- Мукмeneva N. A., Минскер K. C., Кирличников П. А., Агаджанян С. И. Докл. АН СССР, 1977, т. 233, № 3, с. 375.
- Левин Я. А., Воркунова Е. И. В кн.: Гомолитическая химия фосфора. М.: Наука, 1978, с. 179.
- Архиреев В. П., Перухин Ю. В., Абдулхакова З. З., Кузнецов Е. В. В кн.: Междунар. симп. по макромолекулярной химии: Тез. кратких сообщений. М.: Наука, 1978, т. 4, с. 42.
- Беллами Л. В кн.: Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 441.
- Абрамов В. С. Докл. АН СССР, 1954, т. 95, № 5, с. 991.

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

Поступила в редакцию
9.III.1982

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

INTERACTION OF PHOSPHORIC ACID ESTERS WITH CARBONYL GROUPS IN POLYETHYLENE

Mukmeneva N. A., Gol'denberg A. L., Lazareva N. P.,
Cherkasova O. A., Sabirova L. Kh., Yablokov S. N.

Summary

The selective interaction of phosphoric acids esters with carbonyl groups being contained in initial PE and being formed during its thermooxidative degradation has been studied. The acidic esters of phosphoric acids are shown to decrease the content of carbonyl groups in a polymer more effectively, than phosphites. The scheme of the reaction is proposed. The phosphorylation of PE is shown to allow to improve some of its explaytational characteristics.