

УДК 678.048 : 547.1'118

**ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ СТАБИЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРОВ:
ЭФФЕКТИВНОСТЬ И МЕХАНИЗМЫ ДЕЙСТВИЯ****Кирпичников П. А., Мукменева Н. А., Победимский Д. Г.**

Обзор посвящен исследованиям, составляющим научную основу для поиска и отбора высокоэффективных фосфорорганических стабилизаторов полимерных материалов. С этой точки зрения рассмотрена физическая химия потенциальных и практически используемых фосфорорганических стабилизаторов. Обсуждены механизмы ингибирующего действия органических фосфитов в различных композициях и проведена оценка относительного вклада рассматриваемых механизмов в общую ингибирующую активность. Рассмотрена зависимость реакционной способности фосфитов от их структуры и обсуждены количественные характеристики основных реакций фосфитов. Полученные данные позволяют прогнозировать эффективность фосфитов различной структуры как ингибиторов цепных процессов автоокисления и дегградации полимеров.

Библиография — 100 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1831
II. Стабилизация полимеров на стадии иницирования деструктивных процессов	1832
III. Стабилизация полимеров на стадии роста и вырожденного разветвления цепей окисления	1836
IV. Усиление эффективности фосфорорганических стабилизаторов (синергизм)	1844

I. ВВЕДЕНИЕ

Эффективная защита полимерных материалов от старения является важной научно-технической задачей. В последние годы опубликовано большое число работ, посвященных актуальной проблеме создания научных основ старения и стабилизации полимеров. Основополагающими в этом отношении являются работы академика Н. М. Эмануэля [1, 2], в которых сформулированы принципы старения и стабилизации полимеров.

Среди разнообразных органических соединений, используемых в качестве стабилизаторов, особое место занимают органические фосфиты (ОФ). Они используются в качестве стабилизаторов полиолефинов, каучуков и резин, гетероцепных полимеров и поливинилхлорида, а также как ингибиторы полимеризации диеновых углеводородов [3]. Многочисленные исследования в этой области были выполнены в Казани [4—7]. Установлено, что наиболее сильным стабилизирующим антиокислительным действием обладают ароматические и алкилароматические эфиры фосфористой кислоты, которые не окрашивают полимерные материалы при их переработке и эксплуатации, проявляют значительный синергический эффект в смесях с фенолами, хорошо совмещаются, имеют низкую летучесть и окисляемость молекулярным кислородом.

Качественные модельные оценки — взаимодействие фосфитов с гидроперекисью 1,1-дифенилэтана [8] и стабильным радикалом — дифенилпикрилгидразилом [9] — позволили отнести фосфиты к ингибиторам комбинированного действия: они разрушают гидроперекиси, подавляя вырожденное разветвление, и могут обрывать цепи по реакции с перекисными радикалами; с другой стороны, они способны акцептировать каталитические примеси металлов переменной валентности и блокировать слабые (в отношении деструкции) места в полимерной цепи. Отметим наиболее важные феноменологические следствия этой полифункциональности органических фосфитов.

Во-первых, реакции ОФ с гидроперекисями приводят к усилению (синергизму) действия типичных ингибиторов — фенолов — в смесях их с фосфитами при автоокислении полимеров, т. е. в условиях, когда главным источником радикалов являются накапливающиеся гидроперекиси.

Во-вторых, ОФ вызывают гибель перекисных радикалов, что приводит к появлению индукционных периодов в процессах окисления полимеров. Как будет показано ниже, ингибирующий эффект фосфитов связан с кинетикой их радикально-цепного окисления. Об этом свидетельствует широкое распределение стехиометрических коэффициентов ингибирования для реакций окисления, проводимых в различных фазах — жидкой и твердой.

В-третьих, поскольку в полимере при окислении могут одновременно развиваться реакции ОФ как с перекисными радикалами, так и с гидроперекисями, то наблюдаемые эффекты ингибирования в условиях цепного вырожденно-разветвленного окисления могут объясняться комбинацией этих двух механизмов или их конкуренцией.

Наконец, с подавлением иницирования и развития деструктивных процессов тесно связаны эффекты нецепного ингибирования и цвето-стабилизации полимеров фосфитами.

Многообразие возможных механизмов стабилизирующего действия ОФ осложняет теоретический анализ процесса стабилизации полимеров фосфитами. В последнее время выполнен цикл работ, в которых установлены основные свойства фосфорорганических соединений как стабилизаторов полимерных материалов, сформулированы и доказаны основные механизмы их ингибирующего и цвето-стабилизирующего действия.

Цель данного обзора — дать анализ современного состояния экспериментальных и теоретических исследований (за период 1973—1983 гг.) в области стабилизации полимеров фосфорорганическими соединениями. В обзоре рассмотрены основные результаты этих исследований, а также новые системы, позволяющие более полно представить кинетическую модель стабилизирующего действия фосфорорганических стабилизаторов.

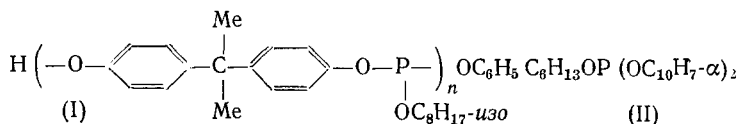
II. СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ НА СТАДИИ ИНИЦИИРОВАНИЯ ДЕСТРУКТИВНЫХ ПРОЦЕССОВ

1. Поливинилхлорид

На примере поливинилхлорида была впервые обнаружена и доказана способность органических фосфитов взаимодействовать со «слабыми» местами макромолекул [10], по которым в первую очередь иницируется распад полимера. Следствием реакции ОФ со «слабыми» участками является ингибирование деструктивных процессов на стадии иницирования, что приводит к повышению термостабильности полимера и сохранению его первоначального цвета при старении.

До недавнего времени при обсуждении механизма стабилизирующего действия ОФ сложный процесс дегидрохлорирования поливинилхлорида (ПВХ) рассматривался как одностадийный [11—16]. Поэтому имеющиеся литературные данные позволяют оценить лишь суммарное действие фосфитов в отношении ПВХ. В работе [17] приведены результаты более детального изучения влияния эфиров фосфористой кислоты на скорость дегидрохлорирования ПВХ [18]. Суммарный результат определяется как наложение процессов статистического дегидрохлорирования со скоростью w_s , приводящего к образованию единичных двойных связей в любом месте макромолекул по закону случая, и процесса элиминирования HCl, ведущего к формированию систем сопряженных связей со скоростью w_n .

Установлено [17], что действие фосфитов



проявляется в заметном снижении (более чем на порядок) скорости статистического дегидрохлорирования w_c (рис. 1) (при сохранении или даже некотором повышении скорости формирования полиеновых последовательностей).

Это позволяет предположить новые пути в механизме стабилизации ПВХ фосфитами: ОФ взаимодействуют с единичными ненасыщенными связями >C=C< в макромолекулах ПВХ. Как следствие, продукт этой реакции не подвергается озонированию с последующим окислительным расщеплением; молекулярная масса ПВХ (количественная мера статистического дегидрохлорирования полимера [19]) не изменяется.

Рис. 1. Брутто (1—3) и статистическое (1'—3') дегидрохлорирование ПВХ в присутствии 0,02 моль фосфитов на моль ПВХ (448 К, $p = 10^{-2}$ мм рт. ст., $M_w^0 = 127500$; 0,02 г-экв. $(C_{17}H_{35}COO)_2Ba$ /г-экв. ПВХ: 1, 1' — без фосфита; 2, 2' — в присутствии (I); 3, 3' — в присутствии (II) [17]

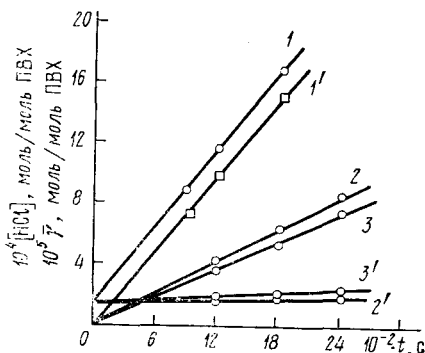


Рис. 1

Рис. 2. Зависимость содержания кетохлораллильных группировок ($\bar{\gamma}$) от времени контакта образцов ПВХ с $(\text{изо-}C_8H_{17}O)_3P$ при различных температурах (1—5) и от времени деградации (448 К, 10^{-2} Па) модифицированного ПВХ (6); начальное содержание $10^4 \bar{\gamma}_0$, моль/моль ПВХ: 1, 6 — 1,52; 2, 3, 4 — 1,62; 5 — 1,42; температура, К: 2 — 289; 3—5 — 298; 4 — 313 [28]

Рис. 3. Элиминирование HCl из ПВХ ($\bar{\gamma}_0 = 1,52 \cdot 10^{-4}$ моль/моль ПВХ), не содержащего $(\text{изо-}C_8H_{17}O)_3P$ (I) и предварительно обработанного фосфитом при 298 К; время обработки: 2 — 1, 3 — 2, 4 — 6 ч [28]

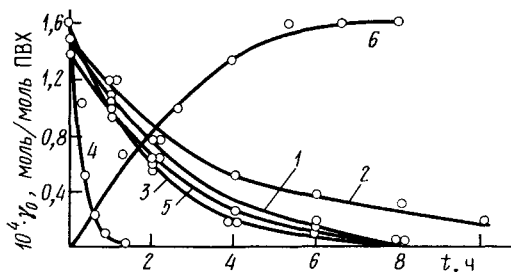


Рис. 2

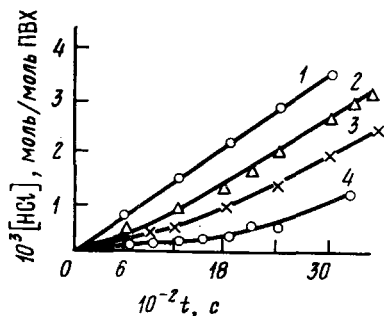
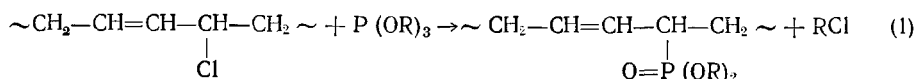


Рис. 3

Аргументом в пользу этой реакции, кроме данных, приведенных на рис. 1, является количественное «закрытие» в полимерных цепях внутренних связей >C=C< при термической экспозиции ПВХ с фосфитами (табл. 1). Среди предлагавшихся ранее механизмов стабилизирующего действия ОФ в отношении ПВХ возможность взаимодействия с единичными связями >C=C< во внимание не принималось.

Эффекты повышения стабильности ПВХ обычно связывали с взаимодействием фосфитов с атомом хлора, находящимся в β -положении к связи >C=C< в хлораллильной группе [14, 20]:

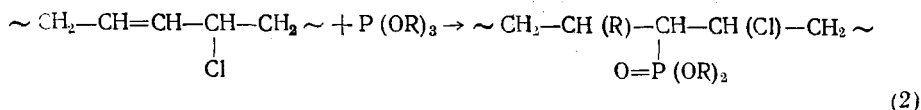


Изменение содержания внутренних связей $\text{>C=C<} (\bar{\gamma})$ в макромолекулах
ПВХ при термической экспозиции с ОФ (353—373 К) [17]

Композиция	[ОФ], моль/моль ПВХ	τ , ч	T , К	$[\eta]_0$, дл/г	$[\eta]$, дл/г	$10^4 \cdot \bar{\gamma}$, моль/моль ПВХ
ПВХ ($\bar{M}_w^0=127500$)	—	—	—	1,23	1,19	1,0
ПВХ + (I)	0,02	2	100	1,23	1,23	0
ПВХ + (I)	0,02	8	100	1,23	1,22	0
ПВХ + (II)	0,02	5	80	1,23	1,23	0
ПВХ ($\bar{M}_w^0=99000$)	—	—	—	1,02	0,92	1,4
ПВХ + (I)	0,01	11	80	1,02	1,02	0

Обозначения: τ — время термообработки; \bar{M}_w^0 — средневязкостная молекулярная масса исходного ПВХ; $[\eta]_0$ и $[\eta]$ — характеристическая вязкость растворов ПВХ до и после озонирования соответственно.

Наличие и образование хлораллильных групп в составе макроцепей считалось основной причиной активации процесса элиминирования HCl [21—24]. Учитывая экспериментальный факт присоединения ОФ к аномальным группировкам с насыщением связей >C=C< , была предложена другая альтернативная схема [8];



Однако на примере модельных реакций с использованием низкомолекулярного аналога этих группировок — 4-хлорпентена-2 показано, что фосфиты (353 К, 100 ч, 443 К, 30 ч) не реагируют с β -хлораллильными группами (ни по связи >C=C< , ни по связи C—Cl [25]). В то же время ПВХ, подвергнутый обработке ОФ (с последующим удалением ОФ), характеризуется низкой начальной скоростью реакции элиминирования HCl, аналогично [17] ходу зависимостей кривых 2 и 3 на рис. 1.

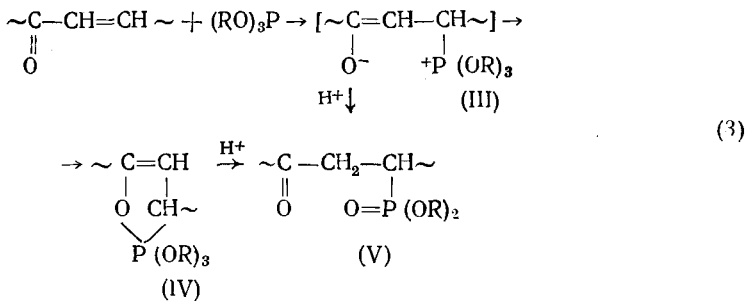
Таким образом, реакции (1) и (2) не могут быть приняты как основа механизма стабилизирующего действия ОФ в отношении ПВХ, поскольку это не отражает действительной природы явления. Этот вывод тем более справедлив, что β -хлораллильные группировки, как показано в работах [18, 26, 27], не определяют высокой скорости дегидрохлорирования ПВХ, и причиной низкой стабильности полимера является наличие в составе макромолекул карбонилаллильных группировок.

$\sim \text{C}=\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}=\underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \sim$, образующихся при окислении хлораллильных группировок [27]. Взаимодействие ОФ с карбонилаллильными группировками в ПВХ, приводящее к уменьшению их содержания¹ в макромолекулах полимера (рис. 2) [28] и, как следствие этого, к значительному снижению начальной скорости дегидрохлорирования ПВХ (рис. 3), протекает уже при комнатной температуре [28]. Поскольку ОФ вводится в большом избытке по отношению к карбонилаллильным группировкам (это отвечает реальным условиям стабилизации ПВХ), реакция протекает в псевдомономолекулярном режиме и ее скорость определяется только величиной $\bar{\gamma}_0$ (кинетические зависимости расходовании карбонилаллильных группировок спрямляются в полулогарифмических координатах). Рассчитаны эффективные константы скорости (k) взаимо-

¹ Количественное содержание карбонилаллильных группировок ($\bar{\gamma}$) рассчитывается по изменению средневязкостной молекулярной массы после щелочного гидролиза модифицированного $(\text{RO})_3\text{P}$ полимера [19].

действия ОФ с карбонилаллильными группировками в ПВХ для триизо-
бутилфосфита ($k=0,11 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при 298 К) и параметры уравнения
Аррениуса: $E_a=71,4 \text{ кДж/моль}$ и $\lg A=10 \pm 1$.

Установлено, что взаимодействие фосфитов с ПВХ протекает по кетовинильному фрагменту карбонилаллильной группы [29]:



Доказательством этому служат результаты, полученные при изучении конкурентных реакций фосфита (трибутилфосфита) со смесью метилвинилкетона (модель кетовинильного фрагмента) и 4-хлорпентена-2, моделирующего β -хлораллильную группировку (353 К, эквимольное соотношение реагентов). Фосфит избирательно реагирует с метилвинилкетонem, а 4-хлорпентен-2 выделяется из реакционной смеси в неизменном виде, не считая некоторого количества продуктов его дегидрохлорирования — пиперилена и HCl .

Образование конечного продукта реакции — бутил-3-оксобутилфосфоната (V), идентифицированного по данным ИК-спектров ($\nu_{\text{P=O}} = 1250 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{C=O}} = 1730 \text{ см}^{-1}$), ЯМР-спектров ($\delta_{\text{3p}} = +31 \text{ м. д.}$) и элементного анализа, происходит в присутствии протонодонора (в данной реакции HCl) вследствие либо протонизации биполярного иона (III), либо перехода промежуточно образующегося оксофосфолена (IV) ($\delta_{\text{3p}} = -31 \text{ м. д.}$) в (V) [30]. В реальных условиях стабилизации ПВХ донорами протонов могут выступать также либо HCl, всегда имеющийся в полимере при его термической экспозиции даже при относительно низких температурах, либо другие кислые примеси, H_2O , продукты гидролиза фосфитов (спирты, фенолы и пр.).

Вместе с тем, в ходе деструкции стабилизированного ПВХ скорость выделения HCl возрастает [28] до значения, характерного для исходного полимера. Таким же образом возрастает содержание карбонилаллильных группировок (рис. 2, кривая б), что указывает на термический распад насыщенных кетофосфонатных группировок в условиях деструкции ПВХ. Обработка кривой накопления карбонилаллильных группировок в ходе термодеструкции модифицированного ПВХ по уравнению реакции первого порядка дает величину $k_{\text{расп}} = (0,93 \pm 0,06) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при 448 К. При температуре деструкции полимера отношение $k/k_{\text{расп}} > 10^3$ ($k = 1,8 \text{ с}^{-1}$ при 448 К, рассчитано по E_a). Таким образом, высокая стабилизирующая эффективность ОФ в отношении термораспада ПВХ среди прочих причин обусловлена высоким соотношением констант скоростей реакций образования насыщенных кетофосфонатных группировок при взаимодействии ОФ с карбонилаллильными группировками в ПВХ и распада кетофосфонатных групп в условиях термодеструкции полимера.

Существенно, что корреляция между активностью фосфитов в реакциях с α , β -непредельными кетонами и их стабилизирующим эффектом в ПВХ позволила независимым путем доказать, что относительно высокая брутто-скорость дегидрохлорирования ПВХ определяется, главным образом, содержанием в составе макромолекул полимера именно кетохлораллильных структур.

Таким образом, для поливинилхлорида на стадии инициирования деструктивных процессов была обнаружена новая реакция селективного фосфорилирования по кетовинильным группировкам «аномальных» кетохлораллильных фрагментов. Происходящее в результате такого взаимодействия ОФ с ПВХ расходование внутренних двойных связей,

содержащихся в карбонилаллильных группировках, нарушает сопряжение в этих группировках и приводит к резкому снижению скорости дегидрохлорирования ПВХ. Именно эта реакция является главной причиной ингибирования процесса образования полиеновых последовательностей, вызывающих распад и окрашивание полимера.

Обращаясь к рассматриваемым в литературе реакциям фосфитов с ПВХ, следует заметить, что при ингибировании распада ПВХ реакции с HCl [31, 32] в условиях реальной стабилизации ПВХ в присутствии термостабилизаторов практически не имеют места; реакции с полиенами $(\sim \text{CH}=\text{CH}\sim)_n$ могут развиваться лишь в специфических условиях [33]; реакции с β -хлораллильными фрагментами (как было показано выше) также не вносят сколько-нибудь заметного вклада в стабилизацию ПВХ. Все эти реакции могут быть интерпретированы как сопутствующие, играющие второстепенную роль при ингибировании процесса деструкции и окрашивания ПВХ.

2. Полиолефины

В случае полиолефинов активными центрами процесса деструкции являются двойные связи, разветвления полимерных цепей с подвижными атомами водорода, карбонилсодержащие группировки [34].

При исследовании образцов полиэтилена, содержащих различные функциональные группы, оказалось, что фосфиты инертны [35, 36] в отношении гидроксильных групп и двойных связей. Однако фосфиты эффективно связывают карбонильные группы, понижая их концентрацию в исходном полимере в 2—3 раза. Аналогичные результаты получены в предварительно окисленных полиэтилене (ПЭ) и гексадекане. Введение эфиров фосфористой кислоты приводит к значительному снижению интенсивности полосы поглощения группы $\text{C}=\text{O}$ в области 1720 см^{-1} в ИК-спектрах образцов полимера.

Активность эфиров фосфористой кислоты в отношении карбонильных групп возрастает при переходе от полных к кислым эфирам и при замене ароматических заместителей в молекулах фосфитов на алифатические. Так, в одинаковых условиях диизооктилфосфористая кислота снижает концентрацию групп $\text{C}=\text{O}$ на 45%, 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенил)фосфористая кислота — на 28%, триизооктилфосфит — на 20,5%, диизооктилфосфит — на 18%. Наблюдаемое при введении фосфитов уменьшение концентрации содержащихся в полиэтилене групп $\text{C}=\text{O}$ следует связать с химическим взаимодействием с ними фосфитов с образованием оксифосфонатных структур [37].

Таким образом, на примере полимеров, имеющих принципиально различные механизмы распада — ПВХ и полиолефинов, найдено общее направление в стабилизации фосфитами цвета полимеров — дезактивация реакционноспособных центров макромолекул («слабых» связей), инициирующих деструктивные процессы. Эти типы реакций относятся к химическому модифицированию макромолекул за счет полимераналогичных реакций, приводящему к повышению собственной стабильности полимера.

Логично полагать, что обнаруженные реакции фосфитов с активными аномальными фрагментами макромолекул могут иметь место и при ингибировании деструкции других полимеров, содержащих в своем составе «слабые» связи подобного типа.

III. СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ НА СТАДИИ РОСТА И ВЫРОЖДЕННОГО РАЗВЕТВЛЕНИЯ ЦЕПЕЙ ОКИСЛЕНИЯ

Важной с точки зрения практических применений проблемой стабилизации полимеров является торможение роста и вырожденного разветвления цепей в процессах термоокислительной деструкции, обуславливающей естественное старение карбоцепных полимеров.

1. Ингибирование цепных процессов окисления

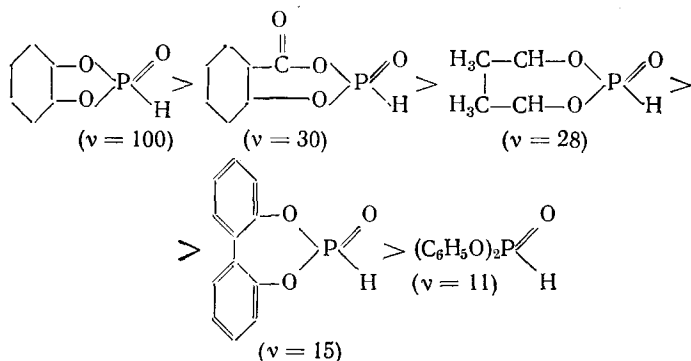
Жидкофазное окисление эфиров кислот фосфора гидроперекисями и перекисными радикалами является хорошей моделью для понимания их тормозящего действия при окислении полиолефинов [38].

а) Кинетика и механизм реакций с гидроперекисями

Количественное тестирование фосфитов как разрушителей гидроперекисей проводилось методами кинетической полярографии и радикальных ловушек [39—42].

Кинетика и механизм взаимодействия эфиров кислот фосфора существенно зависят от их структуры. Расходование гидроперекисей в реакциях с полными эфирами фосфористых кислот подчиняется кинетическому уравнению первого порядка по каждому компоненту. Величины констант скоростей для реакций фосфитов не меняются в широком интервале изменения скоростей реакции ($10^2 \div 10^3$), а стехиометрия оказывается простой (1 : 1); некоторые типичные значения k приведены в табл. 2.

Изучены [45] реакции гидроперекисей с кислотными эфирами фосфористой кислоты общей формулы $(\text{RO})_2\text{P} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix}$, для которых существует таутомерное равновесие с другой реакционноспособной формой — $(\text{RO})_2\text{PONH}$. Константы скоростей вычислены по кинетическому уравнению для тримолекулярных реакций при кинетических порядках (n) по гидроперекиси и кислоте, равных 2 и 1 соответственно [46]. По величине стехиометрических коэффициентов γ расхода гидроперекиси кумола (ГПК) кислоты можно расположить в ряд:



Для пирокатехинфосфористой кислоты (ПФК), каталитически разрушающей ГПК, определена аррениусовская зависимость констант скорости (20—100° С):

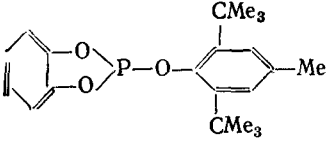
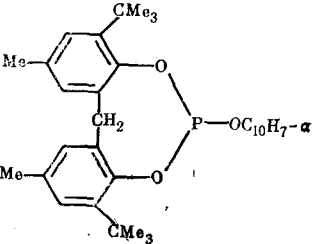
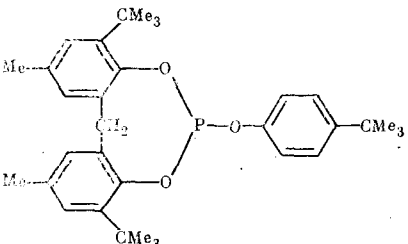
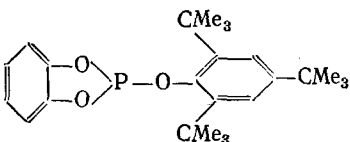
$$k, \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{с} = 2,5 \cdot 10^{11} \exp(-15,6/RT)$$

Из сопоставления с константами ионизации, определенными методом потенциометрического титрования [47], можно заключить, что кислоты, характеризующиеся большими (>8) значениями pK , в реакцию не вступают; ГПК разрушается лишь наиболее сильными кислотами вышеприведенного ряда ($pK < 8$). Это качественно указывает на участие в реакции распада ГПК в качестве реакционноспособных частиц, катализирующих ее разложение, таутомерной формы исследуемых кислот, содержащей Р (III). Этот же вывод подтверждается спектрами ЯМР ^{31}P для ПФК ($\delta_{\text{P}}^{\text{P}} = +129, +126$ м. д.). Наличие в центре двух линий обусловлено, по-видимому, присутствием двух конформеров с трехвалентным атомом фосфора.

Дитиофосфорные кислоты, обладающие ярко выраженными кислотными свойствами, проявляют высокую активность в реакциях с ГПК

ТАБЛИЦА 2

Константы скорости (k), энергии активации (E) и предэкспоненты (A) в реакциях фосфитов с гидроперекисью кумола (293 К) [38]

№ п.п	Структура фосфита	$10^3 k$, л/моль·с	E , кДж/моль	A , л/моль·с
1	$(C_6H_5O)_3P$	83,3	24,7	$3,2 \cdot 10^3$
2	$(C_6H_{13}O)_3P$	77,9	25,5	$3,8 \cdot 10^3$
3	$(\alpha-C_{10}H_7O)_3P$	5,0	37,6	$4,9 \cdot 10^4$
4		1,3	45,6	$3,2 \cdot 10^5$
4*	То же *	3,0 (выч.)	60,3	$6,0 \cdot 10^7$
5		0,8	58,5	$5,8 \cdot 10^7$
6		0,8	57,5	$3,8 \cdot 10^7$
7	$H(-O-C_6H_4-C(Me)_2-C_6H_4-OP)_n OPh$ OC_4H_9	12,6	54,8	$1,6 \cdot 10^8$
8		3,8	58,5	$2,4 \cdot 10^8$
9	$(PhO)_3P^{**}$	10,7 (выч.)	34,7	$1,2 \cdot 10^4$

* Значения получены в [43].

** E и A получены в [44] для гидроперекиси трет-бутила.

[48]. Изучение расхода ГПК в реакциях с дитиофосфорными кислотами показало, что кислоты участвуют в реакции с аномально высокими стехиометрическими коэффициентами (в пределах 7000—25 000), что указывает на каталитический характер распада ГПК. Это подтверждено, как и в случае диалкил(арил)фосфитов [47—49], изучением расходования ГПК по мере ее ступенчатого добавления в реакционную систему. При этом скорость разложения ГПК сохраняется прежней, т. е. катализатором является дитиофосфорная кислота. Об этом свидетельствует также отсутствие индукционного периода на кинетической кривой разложения ГПК.

Катализируемое кислотой разложение ГПК протекает, по-видимому, по схеме протонного катализа и описывается кинетическим уравнением второго порядка по ГПК и первого — по кислоте [48].

С точки зрения эффективности стабилизирующего действия фосфитов и кислот важным является определение вкладов радикального и нерадикального путей протекания реакций с гидроперекисями. По расходу стабильных нитроксильных радикалов как «счетчиков» активных радикалов [40] был оценен выход радикалов в системе гидроперекись + фосфит; он оказался низким — от 0,02% для алифатических фосфитов, до 5% — для ароматических фосфитов. Для дитиофосфорных кислот доля радикального маршрута, оцененная по расходу ионола, существенно возрастает (до 40%) в зависимости от структуры.

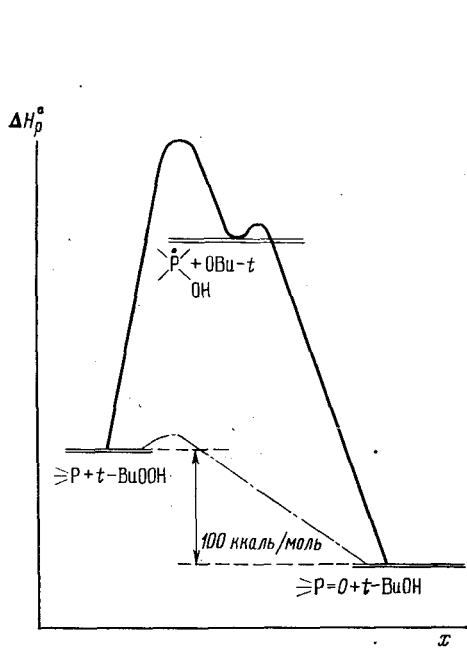


Рис. 4

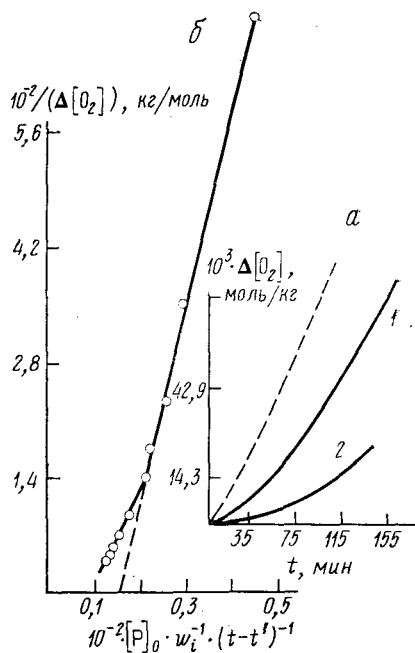


Рис. 5

Рис. 4. Термохимическая диаграмма возможных маршрутов реакции фосфитов с гидроперекисями (схема) [38]

Рис. 5. а — Кинетика инициированного окисления полипропилена ($w_i = 3,8 \cdot 10^{-7}$ моль/кг·с, 358 К, $p_{O_2} = 650$ мм рт. ст.) в присутствии $1 \cdot 10^{-2}$ (1) или $3 \cdot 10^{-2}$ (2) трифенилфосфита (пунктир — в его отсутствие); б — ее линейная анаморфоза в координатах уравнения, приведенного в работе [64]

Исследование химической поляризации ядер ^{31}P (ХПЯ) [50, 52] в реакциях фосфитов с гидроперекисями однозначно показало, что реакции протекают по двум параллельным (конкурентным) маршрутам — нерадикальному и радикальному, причем радикальный механизм, который приводит к ядерной поляризации, играет второстепенную, побочную роль. По-видимому, такая конкуренция обусловлена тем, что для образования первичной радикальной пары $[\text{R}'\text{O}\dot{\text{N}}\text{OP}(\text{OR})_2]$ реакция фосфита с гидроперекисью в целом должна быть либо сильно экзотермичной, либо должна идти с высокой энергией активации, как это показано на рис. 4. Поэтому наличие конкурентного нерадикального пути позволяет реакции часто идти до молекулярных продуктов, минуя высокоэнергетическое (эндотермическое) состояние радикальной пары [38].

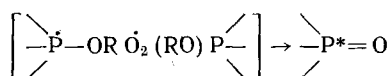
Спектры ЯМР продуктов реакции дитиокислот фосфора с гидроперекисями также отражают эффекты ядерной поляризации за времена, соизмеримые с временами реакции [53].

Таким образом, можно заключить, что для широкого круга эфиров кислот фосфора характерно протекание реакций с гидроперекисями по нескольким параллельным механизмам.

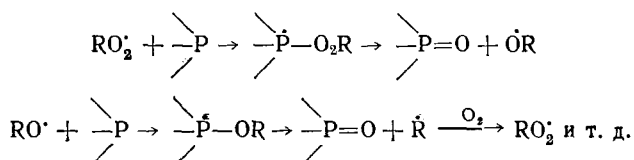
б) Кинетика и механизм инициированного окисления органических фосфитов

Реакции радикалов RO^\bullet и RO_2^\bullet с фосфитами являются классическими объектами исследований в гомолитической химии фосфора [54, 55]; критический анализ известных в этой области результатов дан в обзоре [56]. Триалкилфосфиты при 403 К энергично окисляются алкилперекисными радикалами RO_2^\bullet ; это окисление носит цепной характер и продолжается до полного исчерпания фосфита. Условно мы будем называть этот процесс «самоокислением» фосфитов.

Исследование кинетики сравнительно слабой ХПЯ ^{31}P , наблюдаемой при окислении триалкилфосфитов в режиме цепной неразветвленной реакции (азонизобутиронитрил, O_2 , 338 К), впервые показало [57, 58], что эта реакция включает фосфорсодержащие радикалы и радикальные пары из них. Химическая поляризация ядер создается лишь в молекулах триэтилфосфита, образующихся в актах перекрестного обрыва кинетических цепей:

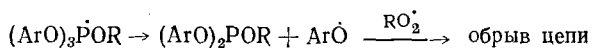


Поскольку такой же продукт образуется в актах продолжения цепи



то молекулы фосфата с поляризованными ядрами фактически сильно «разбавляются» молекулами фосфата, возникающими в реакциях продолжения цепи. В работе [59] даны кинетические доказательства этого механизма происхождения ХПЯ и причины малого коэффициента поляризации (цепная реакция с длинными цепями).

Для того, чтобы вскрыть основные тенденции процесса «самоокисления» фосфитов проведен анализ скоростей w_p их цепного окисления как функция скорости w_i инициирования и концентрации фосфитов. Длина цепи (ν) заметно укорачивается — от $\sim 10^4$ для триалкилфосфитов до $5 \div 130$ единиц для ароматических фосфитов, особенно при введении в молекулу фосфита экранированных феноксильных фрагментов. Кроме того, при переходе от алифатических фосфитов к ароматическим наблюдаемая для первых зависимость $w_p \sim w_i^{1/2}$ меняется на зависимость вида $w_p \sim w_i$, т. е. происходит смена механизмов обрыва цепей окисления: бимолекулярный обрыв меняется на линейный обрыв цепей на вторичных феноксильных радикалах. Последние могут образовываться по реакциям замещения из кинетически неустойчивых фосфоранильных радикалов:



Именно поэтому химическая поляризация ядер ^{31}P при цепном окислении ароматических фосфитов не обнаруживается.

Появление феноксильных радикалов в инициированной реакции окисления фосфита создает дополнительный механизм передачи цепи (с учетом основного канала передачи цепи $RO_2^\bullet(RO^\bullet) + \text{фосфит}$); так, добавки незамещенного фенола стимулируют суммарную реакцию окисления фосфитов.

в) Кинетические закономерности торможения процессов окисления органическими фосфитами

Рассмотрим полученные в последнее время кинетические параметры, характеризующие действие органических фосфитов на инициированное окисление полиолефинов в твердой фазе и в расплаве [57, 60—63], а также на модельные реакции окисления низкомолекулярных субстратов.

На рис. 5 представлена кинетическая кривая поглощения кислорода, типичная для ингибированного фосфитами окисления как модельных углеводородов (стирол, тетралин, бензальдегид, низкомолекулярный полиэтилен), так и твердых полиолефинов (полиэтилен низкого давления, изотактический полипропилен). Параметры ингибирования (определенные из кинетики поглощения O_2) в различных системах субстрат+кислород+инициатор+ОФ приведены в табл. 3. Полные ОФ обрывают кинетические цепи окисления стирола и тетралина более чем на порядок быстрее, чем типичный ингибитор — ионол. Константы скорости реакций полимерных радикалов RO_2^{\cdot} с фосфитами соизмеримы (в твердом полипропилене) или даже меньше (в расплавленном полиэтилене) по сравнению с константами k_7 для известных аминных и фенольных антиоксидантов, а также карбаматов Ni или Zn. С введением экранированных феноксильных групп в молекулу фосфита практически всегда возрастает константа скорости обрыва цепей (k_7 или k_7/k_2); одновременно растет и стехиометрический коэффициент f ингибирования.

Проведенные прямые количественные оценки эффективности фосфитов убедительно доказывают справедливость ранних представлений [4—7] о том, что ароматические фосфиты с экранированными (или электронодонорными) заместителями должны являться более эффективными стабилизаторами полиолефинов.

ТАБЛИЦА 3

Кинетические характеристики реакций перекисных радикалов с органическими фосфитами [42]

Состав среды ***	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$		$(\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O})_3\text{P}$		$(\text{H}_{11}\text{C}_9-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O})_3\text{P}$	
	f	$\lg k_7$	f	$\lg k_7$	f	$\lg k_7$
Твердый ПЭ при 390 К (молек. масса $6 \cdot 10^4$; $\alpha = 0,82$)	0,63	3,63*	0,97	3,83*	—	—
Расплавленный ПЭ при 4170 К (ММ 2350)	—	—	0,63	3,43*	—	—
Твердый изотактический полипропилен при 358 К (ММ $4,9 \cdot 10^5$; $\alpha = 0,80$)	$6,6 \cdot 10^{-2}$	3,85*	0,12	4,49*	—	—
Стирол—хлорбензол (50 об.%) при 323 К	$1 \cdot 10^{-2}$	4,86	$6,3 \cdot 10^{-2}$ ($8 \cdot 10^{-2}$)	4,76 (4,62)**	0,27	4,76
Тетралин—хлорбензол (50 об.%) при 323 К	$1,5 \cdot 10^{-2}$	5,00	$4,9 \cdot 10^{-2}$	5,49	—	—
Бензальдегид (0,2 моль/л) + хлорбензол при 323 К	0,5	6,20	2,0	6,49	3,4	6,74

* Константа скорости является эффективной; приведено измеренное отношение k_7/k_2 .

** Параметры вычислены моделированием на ЭВМ кинетики поглощения O_2 .

*** α — степень кристалличности.

Что касается алифатических фосфитов, то взаимодействие их с перекисными радикалами происходит с образованием алкильных радикалов, активно участвующих в продолжении цепи окисления (т. е. сильные вторичные, например ароксильные радикалы — агенты обрыва цепей, не образуются). Именно поэтому окисление полимера происходит с высокой скоростью, даже если константа k_7 для триалкилфосфита (например, триизооктилфосфита) больше k_2 — константы скорости передачи цепи на субстрат [42].

Для идентификации продуктов превращения ароматических фосфитов в процессе окисления полиолефина, например полиэтилена, опыты прерывали [61] в конце периода ингибированного окисления (когда окисление переводилось в режим обычной, инициированной реакции), а низкомолекулярные продукты экстрагировали четыреххлористым углеродом. В ИК-спектрах окисленного полимера обнаружены частоты поглощения, характерные для связи $C-O-P$ и ароматического кольца; экстрагированные из ПЭ продукты превращения ингибитора содержат фрагменты $P=O$ и $C-O-P$. Этот результат находит качественное объяснение в рамках предложенной схемы:

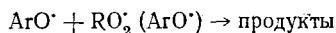
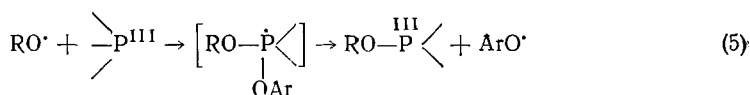
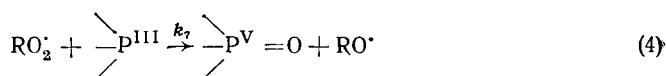
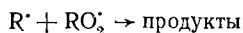
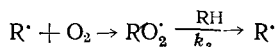
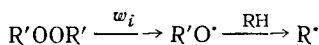


Схема предполагает, что фосфат окисляется макрорадикалом $RO_2\cdot$ до фосфата (реакция (4)); кроме того, протекает реакция «внедрения» молекулы фосфита во вторичный макроалкоксирадикал $RO\cdot$, причем элиминируется феноксильный (ароксильный) радикал (реакция (5)). Схема также включает, в соответствии с доводами, приведенными в работе [64], обрыв цепей окисления по реакции между алкильным (P) и перекисным ($PO_2\cdot$) макрорадикалами.

Резкое ослабление ингибирующего действия три-(4-метил-6-трет-бутил)фенилфосфита (VI) в расплавленном полиэтилене (табл. 3), видимо, связано с тем, что уменьшаются диффузионные и структурные затруднения, обусловленные спецификой твердой фазы, и возрастает доля новых цепей, возникающих по реакции вторичных феноксилов (из фосфита) не только с ингибитором, но и с макромолекулами полимера. В жидкой фазе коэффициент f еще более резко уменьшается; в этом случае цепная реакция «самоокисления» фосфита играет активную роль, создавая сильный дополнительный канал расходования ингибитора. В самом деле, при торможении окисления как стирола, так и тетралина коэффициент f возрастает от $(1 \div 1,5) \cdot 10^{-2}$ для $(PhO)_3P$ до $(5 \div 6) \cdot 10^{-2}$ для «экранированного» фосфита (VI), т. е. пропорционально обратной величине длины цепи «самоокисления» этих фосфитов (для них ν составляет $0,6 \cdot 10^2$ и $0,2 \cdot 10^2$ соответственно) в *o*-дихлорбензоле [59]. Расчет на ЭВМ скорости расходования ω_p ингибитора (VI) в стироле показывает [63, 65], что она на порядок превышает «заданную» скорость инициирования ω_i . Таким образом, фосфит расходуется по цепному механизму с длиной цепи $\nu = 0,1 \cdot 10^2$. (Полученная величина близка к значению ν , определенному независимо в экспериментах по инициированному окислению того же фосфита.)

Если эффективность ингибирования окисления фосфитами определяется сравнительно высокими по величине константами скорости k_7 их реакций с перекисными радикалами, то продолжительность стабилизирующего действия фосфитов зависит от интенсивности их конкурентного (сопряженного) цепного «самоокисления», которое определяет величину стехиометрического коэффициента f ингибирования. Совокупность этих тесно связанных процессов составляет специфику тормозящего действия фосфорорганических ингибиторов окисления. Зная эти

характерные особенности поведения органических фосфитов, можно предсказать наилучшие режимы стабилизации полиолефинов (в условиях хранения и эксплуатации), когда «самоокисление» фосфитов будет подавлено, а продолжительность их стабилизирующего действия существенно возрастает.

Итак, в процессах окисления как низкомолекулярных углеводов, так и полиолефинов наиболее эффективным механизмом торможения является взаимодействие фосфитов с перекисными радикалами.

Приведенные выше результаты показывают, что в присутствии ароматических фосфитов окисление полиолефинов (в твердой фазе и в расплаве) и модельных углеводов является цепной реакцией с линейным обрывом цепей на молекулах фосфитов, т. е. реализуются типичные механизмы действия ингибиторов окисления.

2. Молекулярные реакции органических фосфитов с продуктами термической и термоокислительной деструкции полимеров

В условиях развитого процесса окисления полимеров большое значение приобретают также реакции нецепного ингибирования — путем взаимодействия фосфитов с активными функциональными группами и молекулярными продуктами распада (пероксиды, карбонилсодержащие группировки, локальные и сопряженные двойные связи и пр.).

Развитие реакций органических фосфитов с $C=O$ -группами, образующимися в процессе термоокислительной деструкции полимеров, установлено в случае полиолефинов [66, 67], полихлоропрена [68] и др.

Так, в условиях автоокисления полиэтилена в присутствии эфиров фосфористых кислот наблюдается значительное замедление образования карбонильных групп по сравнению с образцом ПЭ, не содержащим фосфорорганической добавки [36]. Следует отметить [66, 67], что при этом имеет место фосфорилирование полимера: в ИК-спектрах перекиса после окисления полиэтилена присутствуют частоты поглощения фосфорильных групп, соответствующих продуктам превращения фосфитов по реакции с карбонильными соединениями. Эффективность в реакциях с карбонильными группами возрастает с увеличением концентрации фосфорорганического соединения. При наличии в ПЭ фосфорорганической добавки в количестве ≥ 5 масс. % в спектре вообще не наблюдается появления линий поглощения $C=O$ -групп в течение 900 ч [66].

Способность фосфорорганических соединений взаимодействовать с $C=O$ -группами коррелирует с улучшением эксплуатационных характеристик полимера.

Экспериментальными доказательствами дезактивации под действием фосфитов реакционных центров, формирующихся на стадии глубокой деструкции поливинилхлорида и вызывающих его окрашивание, являются снижение скорости дегидрохлорирования и ослабление окраски частично дегидрохлорированного ПВХ [33]. В начале нагревания его с фосфитами последние активно реагируют с содержащимися в полимере реакционными центрами; дальнейшая термическая экспозиция приводит к монотонному возрастанию количества фосфора в деструктированном ПВХ вследствие взаимодействия фосфитов с активными группами в полимере по мере их образования.

Наблюдаемое фосфорилирование ПВХ следует связать, прежде всего, с взаимодействием фосфитов с кислородсодержащими фрагментами (реакция (3)). В случае возникновения в составе макромолекул полисопряженных структур (хромоформных группировок) органические фосфиты ослабляют окраску полимера в результате разрыва цепи сопряжения («симптоматическая» стабилизация).

При неэффективном связывании HCl , выделяющегося в процессе деструкции ПВХ, и формировании комплексов HCl с двойными связями, вызывающих углубление окраски полимера, фосфиты способны связывать HCl , что также приводит к ослаблению процесса дегидрохлориро-

вания и к стабилизации цвета полимера [33]. Эффективность стабилизирующего действия фосфитов, обусловленного акцептированием HCl, зависит от степени и состава продуктов их деалкилирования под влиянием HCl; полное деалкилирование, характерное для $(RO_3)P$, приводит к образованию кислых продуктов вида $ROP(OH)_2$, H_3PO_3 , ускоряющих дегидрохлорирование ПВХ, ароматические фосфиты $(ArO)_3P$ не вступают в реакцию с HCl; наиболее эффективными в отношении стабилизации ПВХ являются смешанные фосфиты типа $ROP(OAr)_2$, при взаимодействии которых с HCl образуются только $(ArO)_2P \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{smallmatrix}$, инертные при дальнейшем воздействии HCl [33].

Существенно, что в условиях ингибирования развитых деструктивных процессов фосфиты способны выполнять функции «депо» стабилизаторов [2], образуя под влиянием деалкилирующих агентов (продуктов распада полимеров, в частности, H_2O , HCl, $RCOOH$ и др.) соответствующие диарил(алкил)фосфиты. Последние действуют по принципу *in statu nascendi*, т. е. основное количество их находится в связанном состоянии и действующая форма стабилизатора выделяется из него постепенно. Это тем более вероятно, что диалкил(арил)фосфористые кислоты являются весьма реакционноспособными по отношению к свободным радикалам [69, 70], сопряженным полиеновым системам [71], карбонильным соединениям [72, 73] и пр.

В целом, выявлены общие тенденции в структурной избирательности фосфитов в реакциях с активными центрами распада и окрашивания полимеров [74]; для электрофильных реагентов (гидроперекиси, карбонилсодержащие соединения, активированные неперелые структуры, H_2O , HCl и др.) реакционная способность фосфитов падает в ряду:



в реакциях с полиеновыми системами $(\sim CH=CH\sim)_n$, $n \geq 4$ (сильными нуклеофилами) эффективны фосфиты, содержащие электроотрицательные заместители R в эфирной группе.

Таким образом, исследование механизма стабилизации фосфитами полимеров на глубоких стадиях деструкции позволяют предсказывать эффективные способы вторичной стабилизации полимерных продуктов, т. е. подавление именно тех процессов, которые приводят к существенному изменению эксплуатационных свойств полимеров. Это означает, что фосфиты практически выходят за привычные рамки вспомогательных добавок; они приобретают самостоятельное, а порой и решающее значение.

IV. УСИЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СТАБИЛИЗАТОРОВ (СИНЕРГИЗМ)

Отличительным свойством фосфорорганических стабилизаторов является их способность проявлять эффекты синергизма в смеси с другими добавками [3]. При этом синергизм может быть достигнут либо за счет усиления функций фосфорорганических стабилизаторов как ингибиторов свободнорадикального окисления, либо путем увеличения их вклада в процессы нецепного ингибирования. Рассмотрим некоторые примеры такого синергизма.

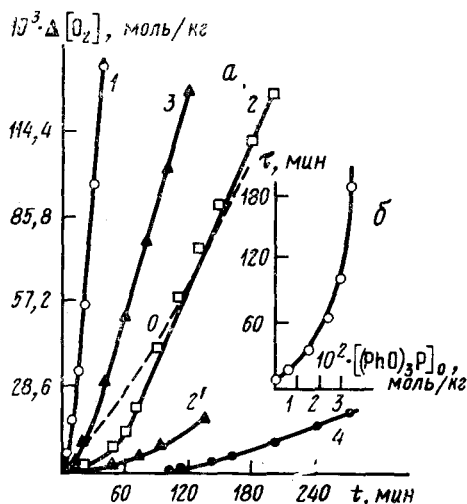
1. Кинетика и механизм синергизма действия пар (M + P) при торможении инициированной реакции окисления

Обнаружено явление резкого усиления эффективности ароматических фосфитов как ингибиторов инициированного окисления низкомолекулярных углеводородов (стирол, тетралин) и полиолефинов под действием соединений четырехвалентного титана [75], ацетилацетонатов переходных металлов ($Mасас$, где $M = Co^{2+}$, VO^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} и др.) [76]. Установлены важнейшие общие свойства этого явления.

В присутствии ацетилацетонатов металлов зависимость периода индукции от концентрации фосфита носит «критический» характер (рис. 6). Это хорошо согласуется с предположением [1] об образовании нового, более эффективного ингибитора — комплекса иона металла с фосфитом, энергично реагирующего с перекисным радикалом.

С использованием величины «критической» концентрации фосфита получено значение константы скорости k_i' ингибирования окисления стирола координированным фосфитом, которое намного больше не только константы k_i для свободного фосфита, но и констант k_i для ацетилацетоната металла и для известного реперного ингибитора — ионола.

Рис. 6. а — Кинетическая кривая поглощения кислорода твердым полипропиленом (358 K, p_{O_2} = 650 мм рт. ст., w_i = $3,8 \cdot 10^{-7}$ моль/кг·с) в присутствии $3 \cdot 10^{-3}$ (1) или $6 \cdot 10^{-4}$ моль/кг (3) Со асас₂; смеси $3 \cdot 10^{-3}$ моль/кг Со асас₂ + $3 \cdot 10^{-2}$ моль/кг (PhO)₃P (2); смеси $6 \cdot 10^{-4}$ моль/кг Со асас₂ + $3 \cdot 10^{-2}$ моль/кг (PhO)₃P (4); $3 \cdot 10^{-2}$ моль/кг (PhO)₃P (2'); 0 — кривая инициированного окисления в отсутствие металлокомплекса и фосфита; б — зависимость наблюдаемого индукционного периода τ от начальной концентрации (PhO)₃P в процессе окисления полипропилена в присутствии инициатора и $6 \cdot 10^{-4}$ моль/кг Со асас₂ [76]



«Активация» фосфита как ингибитора при координации его в сфере иона металла хорошо подтверждается расчетом на ЭВМ кинетики окисления стирола и торможения процесса композицией ион металла + фосфит [65, 77].

Цепная реакция окисления переходит из области быстрого, резко выраженного каталитического процесса (в присутствии ионов металлов) в область медленного процесса с линейным обрывом цепей на молекулах координированного фосфита. Исследование кинетики этого процесса позволило определить количественные параметры наблюдаемого синергизма [76]. Из анализа этих параметров следует, что каталитическое окисление полипропилена ионами металлов наиболее эффективно подавляется фосфитом при соотношении $[M]/[P] \leq 6 \cdot 10^{-2}$, т. е. когда концентрация металла в полимере не превышает 0,02 масс.%, а концентрация фосфита близка к обычно применяемым дозировкам (0,5—1,0 масс.%). Именно для этой области значений отношения $[M]/[P]$ характерно проявление «критических» концентраций.

На основании анализа количественных параметров процесса торможения окисления установлены [38] ряды относительной «синергической» активности ионов металлов в композициях с фосфитами в стироле, тетралине и в твердом полипропилене, которые в целом имеют одну и ту же направленность по «силе» синергизма; это означает, что наблюдаемый синергизм во всех случаях имеет одинаковую природу, независимо от вида окисляемого субстрата. Выявлено, что наиболее «сильными» являются те из композиций (на основе Niасас₂), в которых металлоорганический компонент обладает лишь слабой катализирующей способностью; эта тенденция может быть использована, как правило, при отборе и других композиций.

Установленные общие закономерности поведения кинетических лабильных комплексов металл — фосфит в системах окисления с участием перекисных радикалов позволяют прогнозировать активность нового класса ингибиторов окисления — индивидуальных стабильных металлокомплексов, содержащих как основные лиганды молекулы органиче-

ских фосфитов. Замечательной особенностью этих комплексов, например фосфитных комплексов Cu(I) , является, в соответствии с [78—83], существенное возрастание стехиометрического коэффициента ингибирования; это означает, что реакции дополнительного цепного расхода фосфита в комплексе практически подавляются. Изучение инициированного окисления стирола и твердого изотактического полипропилена показало [78], что фосфитные комплексы (CuP) с ионом Cu(I) более эффективны, чем свободные, некоординированные фосфиты; вычислены количественные характеристики ингибирующего действия этих комплексов. Показано, что обрыв кинетических цепей окисления на молекулах ингибитора включает окисление координированного фосфита без изменения степени окисления центрального иона металла.

Следует отметить, что в случае окисляющегося в присутствии инициатора полипропилена важное значение имеют реакции металлокомплексного ингибитора или продуктов его превращения с полимерной гидроперекисью. Эти реакции, как оказалось [78], имеют радикальный механизм и протекают с большими скоростями. Именно они обуславливают наблюдаемый в ходе окисления переход «ингибитор ↔ катализатор» в кинетическом поведении фосфитного комплекса Cu(I) . Иначе говоря, при применении CuP создаются благоприятные возможности для контроля режима полимерной стабилизации при естественных условиях, когда инициатор отсутствует (контролируемая стабилизация в неконтролируемых условиях).

Увеличение продолжительности стабилизирующего действия комплексов CuP может быть достигнуто прежде всего путем подавления гидроперекисного канала инициирования. Далее мы рассмотрим ряд экспериментальных фактов, подтверждающих эту идею.

2. Синергизм смесей фосфитных комплексов с ароматическими аминами

В качестве «деактиваторов» ROOH -групп исследовали [81] ароматические амины: *n*-толуидин, *o*-толуидин и дифениламин; однако только в случае *n*-толуидина (Т) наблюдался ожидаемый эффект (отметим, что Т слабо тормозит окисление ПП).

На рис. 7 в качестве примера показаны типичные временные зависимости поглощения O_2 в системе окисляющегося ПП с добавками смесей ($\text{T} + \text{Cu}[(\text{PhO})_3\text{P}]\text{Cl}$ или (CuP)), при молярных соотношениях концентраций последних 0,5—2,0. Характер зависимостей свидетельствует

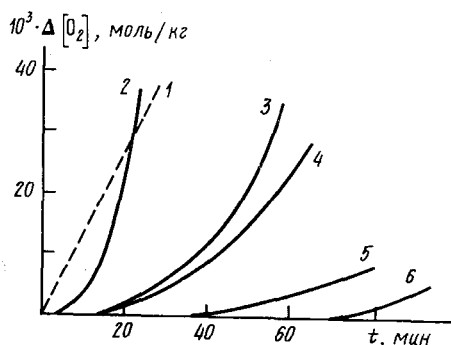


Рис. 7. Кинетические кривые поглощения кислорода окисляемым полипропиленом (358 К, $w_i = 2,5 \cdot 10^{-6}$ моль/кг с, $p_{\text{O}_2} = 650$ мм рт. ст. без ингибитора (1) и в присутствии ингибиторов: $[\text{CuP}] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/кг и $[\text{T}] = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/кг (2); $[\text{CuP}] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/кг и $[\text{T}] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг (3); $[\text{CuP}] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг и $[\text{T}] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг (5); $[\text{CuP}] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг и $[\text{T}] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/кг (6) [78]

о наличии синергизма и вместе с этим о фактическом подавлении вторичных процессов инициирования окисления полипропилена. Величина синергетического эффекта определенно зависит от соотношения ингибитор — дезактиватор и от величины концентрации металлокомплексной добавки.

Так, при $[\text{CuP}] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг и соотношении $[\text{CuP}]/[\text{T}] \geq 1$ резко возрастает величина периода индукции τ (см. кривые 5 и 6 на рис. 14); при $[\text{CuP}] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/кг и соотношении $[\text{CuP}]/[\text{T}] = 0,5 \div 2,0$

синергизм выражен либо гораздо слабее (кривые 3 и 4, рис. 14), либо вообще не обнаруживается (кривая 2, рис. 14). Если концентрация амина превышает концентрацию фосфитного комплекса, то величина периода индукции τ (здесь за τ принято время, при котором $\Delta[\text{O}_2]$ достигает значения $5 \cdot 10^{-3}$ моль/кг) при постоянной суммарной концентрации смеси $[\text{CuP}] + [\text{T}] = 1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/кг, уменьшается вследствие вероятного вытеснения фосфита как лиганда из координационной сферы иона Cu амином). Это означает, что фосфитный комплекс в присутствии синергических аминных добавок сохраняет свою ключевую функцию — обрывает кинетические цепи окисления полипропилена.

Максимальное значение f для условий: $[\text{CuP}] = 1 \cdot 10^{-2}$ мол/кг и $[\text{CuP}]/[\text{T}] = 2$ равняется 0,7, что более чем в два раза превышает соответствующее значение f , полученное в случае CuP без аминной добавки.

Предложена схема ингибирования, в которой амин занимает свободное место в сфере иона, после того как фосфит «превратится» в акта обрыва кинетических цепей окисления в некоординирующийся фосфат; образующиеся вторичные комплексы активно разлагают полимерную гидроперекись до продуктов, не участвующих в реакциях продолжения цепи окисления полимера. Схема подтверждена кинетически и анализом продуктов реакции [77].

3. Функции фосфорорганических соединений в полимерных системах, содержащих фенольные антиоксиданты

Эффективная стабилизация полимеров в условиях развития и разветвления деструктивных процессов наблюдается при использовании фосфитов также и с другими добавками и, в первую очередь [84—86], с ингибиторами окисления полимеров (фенольными антиоксидантами). Последние, связывая радикалы RO_2^{\cdot} , подавляют реакции самоокисления фосфита и усиливают тем самым функции фосфитов как ингибиторов нецепных процессов окисления и цветостабилизаторов.

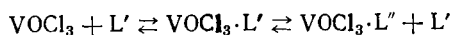
Высокую эффективность в смесях с фенольными антиоксидантами проявляют не только фосфиты [85, 86], но и также диарилфосфористые и дитиофосфорные кислоты [53]. При этом стабилизирующее действие фосфорорганических соединений реализуется в первую очередь за счет разрушения ими накапливающихся в окисляющемся полимере гидроперекисей ROOH , а также других реакционноспособных молекулярных продуктов распада полимеров. Синергический эффект (определенный по показателю цветостойкости) в присутствии бинарных смесей фосфитов и фенольных антиоксидантов характеризуется длительным сохранением такими полимерными системами первоначальной окраски и обусловлен способностью фосфитов разрушать хромофоры, образующиеся в результате превращений фенолов и сопутствующих примесей, в частности ионов координационно-ненасыщенных металлов [86—89].

Показано, что для фосфитов [90—92] и фенольных антиоксидантов [93—96] характерно образование с хлоридами ванадия, титана и др. (моделирующими компоненты каталитических систем полимеризации) окрашенных комплексов, которые являются причиной возникновения окраски в полиэтилене высокой плотности сразу же после введения в них фосфитных и фенольных стабилизаторов (инертная среда).

В присутствии фосфитов эффект цветостабилизации в условиях атмосферного старения обусловлен высокой скоростью последующего внутрисферного гидролиза координированного с металлом фосфита ($K_{\text{гидр}} = 10 \text{ с}^{-1}$), приводящего к образованию бесцветных продуктов.

Эффективность цветостабилизации определяется главным образом конкуренцией фосфитов и фенольных антиоксидантов в образовании комплексов с металлами переменной валентности [91]. Так, в тройной системе фосфит — бисфенол — хлорид металла (при условии близких значений констант устойчивости фенольных и фосфитных металлокомплексов) при соизмеримых концентрациях фосфита и бисфенола устанавливается химическое равновесие, которое сдвигается при избытке

фосфита в сторону образования фосфитного комплекса:



(здесь L' — бисфенол; L'' — фосфит). Подобный комплекс образуется при введении избытка фосфита (2-этилгексилфосфита) в углеводородный раствор фенольного комплекса 2,2'-метилена-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенола) с VOCl_3 ; в ИК-спектрах реакционной смеси наблюдается интенсивная полоса в области поглощения гидроксильной группы.

Аналогичные закономерности в поведении фосфитов наблюдаются и в полимерной системе. Так, эффективность цветостабилизирующего действия фосфитов в случае полиэтилена высокой плотности зависит от устойчивости фенольных металлокомплексов; при $K_{\text{уст}}$ комплекса 2,2'-метилена-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенола) с VOCl_3 , равной $8,7 \cdot 10^4$ л/моль, необходим избыток фосфита по отношению к концентрации фенола (в 3—7 раз), при большем значении $K_{\text{уст}} = 3,5 \cdot 10^6$ л/моль для комплекса 2,2-тио-бис-(4-метил-2-метилбензилфенола) с VOCl_3 требуемая концентрация фосфита возрастает в 5—10 раз.

Наибольшую эффективность в процессах нейтрализации действия ионов координационно-ненасыщенных металлов следует ожидать для пространственно-незатрудненных эфиров типа $(\text{ArO})_3\text{P}$, $(\text{ArO})_2\text{POR}$ и $(\text{RO})_3\text{P}$ и т. п. в соответствии с константами комплексообразования ионов поливалентных металлов.

На основе полученных результатов сформулировано практическое правило: для эффективной цветостабилизации полимеров, содержащих ионы координационно-ненасыщенных металлов, при использовании бинарных смесей органический фосфит — фенольный антиоксидант целесообразно последовательное введение компонентов: сначала вводится фосфит, затем — фенольная добавка [97].

С другой стороны, существенную роль в появлении окраски в процессе стабилизации фенолами полимеров играют хромофорные продукты окисления фенольных антиоксидантов, в основном хиноидные соединения [91]. В этом случае введение органических фосфитов также ведет к устранению окрашивания полимера, что связано с переходом окрашенных хиноидных соединений в бесцветные бензольные структуры.

Реакционная способность фосфитов по отношению к хинонам убывает при переходе от алифатических фосфитов типа $(\text{RO})_3\text{P}$ ($E_a = 22—29$ кДж/моль) к смешанным алкилароматическим $(\text{RO})_2\text{POAr}$, $\text{ROP}(\text{OAr})_2$ ($E_a = 34—42$ кДж/моль) и далее к ароматическим $(\text{ArO})_3\text{P}$ (особенно к алкилированным в ядро) фосфитам [98].

Следует отметить, что органические фосфиты, практически не взаимодействующие с хинонами в модельных жидкофазных реакциях, не способны в заметной степени ослаблять интенсивность окраски полиолефинов даже при четырехкратном избытке по отношению к концентрации продукта окисления фенольного антиоксиданта в полимере.

Таким образом, выявлены новые реакции фосфитов, которые протекают при стабилизации цвета сложных полимерных систем, и представляют собой процессы химического связывания примесей и продуктов превращения вводимых добавок. Найденные закономерности позволяют рекомендовать фосфиты в качестве синергических добавок для усиления определенного функционального действия при создании эффективных неокрашивающихся композиций, содержащих фенольные антиоксиданты.

4. Стабилизирующие эффекты систем фосфит — фосфит

На основании классификации фосфитов по их функциональному действию в условиях развития и разветвления деструктивных процессов в полимерах предложены новые виды синергических смесей, позволяющих осуществлять эффективную стабилизацию полимеров [99—100]. Указанные смеси содержат фосфиты разнопланового действия: ингибитор радикальных процессов (пространственно-затрудненный аромати-

ческий фосфит) и акцептор молекулярных продуктов превращения полимеров (алифатические и смешанные алкилароматические фосфиты).

В частности, эффективными для полиолефинов оказались смеси полифосфита (I), 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенилового эфира пирокатехинфосфористой кислоты (VII) и нафтилового эфира 2,2-метилен-бис-4-метил-6-*трет*-(бутилфенил)фосфористой кислоты (VIII) с тринафтилфосфитом. Механизм стабилизирующего действия при этом может быть объяснен тем, что один из фосфитов, например (I), (VII), (VIII), для которых преобладающим является путь обрыва цепей окисления, акцептирует радикалы RO_2^{\cdot} , а другой, например тринафтилфосфит, разрушая гидроперекиси, предотвращает вырожденное разветвление.

Кинетически это доказывается смещением критических концентраций соответствующих фосфитов — свободнорадикальных ингибиторов — в область более низких значений в присутствии тринафтилфосфита в условиях ингибированного окисления полиэтилена низкой плотности (473 К, 250 мм рт. ст.).

Подтверждением указанного механизма может служить также тот факт, что замена тринафтилфосфита на дилаурилтиодипропионат (типичный разрушитель гидроперекисей) и соответственно полифосфита (I) на 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-*трет*-бутилфенол) (типичный ингибитор) приводит к аналогичным результатам. Интересно, что при использовании ряда фосфитов-ингибиторов в композиции с более сильными фенольными ингибиторами также наблюдается эффект синергизма [100]. Это показывает, что такие фосфиты, наряду с обрывом кинетических цепей окисления, могут также подавлять вырожденное разветвление. Та или иная тенденция в их стабилизирующем поведении будет определяться конкурентной силой соединения, обладающего синергическим действием.

Таким образом, раскрытие полной феноменологической картины механизма действия фосфорорганических стабилизаторов, основных определяющих путей стабилизации полимеров фосфитами и системами на их основе позволяют обоснованно предсказывать структуры фосфитов и их композиции, наиболее эффективные как ингибиторы иницирования и роста цепи при старении и как цветостабилизаторы полимеров, прогнозировать пути усиления ключевых функций фосфитов как стабилизаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н. М. Успехи химии, 1979, т. 48, с. 2113.
2. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982.
3. Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. Л.: Химия, 1972.
4. Кирпичников П. А. Тезисы докл. Совещания по старению и стабилизации полимеров. М.: АН СССР, 1961, с. 15.
5. Кирпичников П. А., Мукменева Н. А. В кн.: Старение и стабилизация полимеров. М.: Химия, 1966, с. 168.
6. Кирпичников П. А., Мукменева Н. А. В сб.: Синтез и исследование эффективности химикатов для полимерных материалов. Тамбов, 1970, с. 111.
7. Кирпичников П. А., Мукменева Н. А. Симпозиум «Полимеры-71». Варна, 1971, с. 82.
8. Кирпичников П. А., Мукменева Н. А., Пудовик А. Н., Колюбакина Н. С. Докл. АН СССР, 1965, т. 164, с. 1050.
9. Кирпичников П. А., Мукменева Н. А., Пудовик А. Н. Ж. общ. химии, 1964, т. 34, с. 1693.
10. Kirpichnikov P. A., Mukmeneva N. A., Minsker K. S. Prepr. II Int. Symp. on Polyvinylchloride. Villeurbanne (France), 1976, p. 21.
11. Минский К. С., Кирпичников П. А., Колюбакина Н. С., Бендерский И. Л., Федосеева Г. Т., Мукменева Н. А., Верижников Л. В. Высокомолек. соед., 1968, т. 10А, с. 2500.
12. Кирпичников П. А., Мукменева Н. А. Тезисы докл. Междунар. конф. по старению, стабилизации и коррозии пластмасс. Прага, 1972, с. 10.
13. Троицкая Л. С., Троицкий Б. Б., Разуваев Т. А. В сб.: Синтез и исследование эффективности химикатов для полимерных материалов. Тамбов: Изд-во «Тамбовская правда», 1969, с. 161.
14. Зильберман Е. И., Нейман С. Б., Куликова А. Е. Высокомолек. соед., 1967, т. 9А, с. 1554.
15. Hoang T. V., Michel A., Pham Q. T., Gnyot A. Europ. Polym. J., 1975, v. 11, p. 475.

16. Takemoto K., Moeke Va U. Chem. High Polymer Japan, 1965, v. 22, p. 813.
17. Минскер К. С., Мукменева Н. А., Берлин Ал. Ал., Казаченко Д. В., Янбердина М. Я., Агаджанян С. И., Кирпичников П. А. Докл. АН СССР, 1976, т. 226, с. 1088.
18. Минскер К. С., Федосеева Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М.: Химия, 1979.
19. Минскер К. С., Берлин Ал. Ал., Казаченко Д. В., Абдуллина Р. Г. Докл. АН СССР, 1972, т. 203, с. 881.
20. Троцкий Б. Б., Троцкая Л. С., Денисова В. Н., Новикова М. А., Лузникова З. Б. В сб.: Синтез и исследование эффективности химикатов-добавок для полимерных материалов. Тамбов, 1976, с. 58.
21. Mayer Z. Macromol. Sci., 1974, C, v. 10, p. 263.
22. Geddes W. C. Europ. Polym. J., 1967, v. 3, p. 733.
23. Abbas K. B., Sörvik E. M. J. Appl. Polym. Sci., 1976, v. 20.
24. Троцкий Б. Б., Троцкая Л. С. Высокомолек. соед., 1978, т. 20А, с. 1443.
25. Кирпичников П. А., Верижников Л. В., Мукменева Н. А. Ж. общ. химии, 1974, т. 44, с. 2422.
26. Мукменева Н. А., Агаджанян С. И., Пахомова И. К., Савельев А. П., Кадырова В. Х., Минскер К. С., Кирпичников П. А. В сб.: Химия и практическое применение кремний- и фосфорорганических соединений. Л.: Наука, 1977, с. 45.
27. Minsker K. S., Abdulin M. J., Kolesov S. V., Zaikov G. E. In: Developments in Polymer Stabilisation-6./Ed. by G. Scott.— London, 1983, p. 173.
28. Минскер К. С., Мукменева Н. А., Колесов С. В., Агаджанян С. И., Петров В. В., Кирпичников П. А. Докл. АН СССР, 1979, т. 224, с. 1134.
29. Мукменева Н. А., Агаджанян С. И., Кирпичников П. А., Минскер К. С. Там же, 1977, т. 233, с. 375.
30. Harvey R. G. Tetrahedron, 1966, v. 22, p. 2561.
31. Hybart P. J., Rowley G. W. J. Appl. Polym. Sci., 1971, v. 16, p. 715.
32. Briggs G., Wood N. E. Ibid., 1971, v. 15, p. 25.
33. Кирпичников П. А., Верижников Л. В., Колубакина Н. С., Мукменева Н. А., Карпова С. И. Высокомолек. соед., 1971, т. 13А, с. 714.
34. Сирота А. Г. Модификация структуры и свойства полиолефинов. Л.: Химия, 1974.
35. Мукменева Н. А., Черкасова О. А., Ямалеева Л. Н. Тезисы докл. VII Всесоюз. конф. по химии фосфорорганических соединений. Л., 1982, с. 216.
36. Мукменева Н. А., Гольденберг А. Л., Лазарева Н. П., Черкасова О. А., Сабирова Л. Х., Яблоков С. Н. Высокомолек. соед., 1983, т. 25А, с. 00.
37. Абрамов В. С., Семенова Н. А. Ж. общ. химии, 1958, т. 28, с. 3056.
38. Pobedimskii D. G., Mukmeneva N. A., Kirpichnikov P. A. In: Developments in Polymer Stabilisation-2./Ed. by G. Scott. London, 1980, p. 125.
39. Чеботарева Э. Г., Победимский Д. Г., Колубакина Н. С., Мукменева Н. А., Кирпичников П. А., Ахмадуллина А. Г. Кинетика и катализ, 1973, т. 14, с. 891.
40. Победимский Д. Г., Бушаченко А. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, с. 1181.
41. Кирпичников П. А., Победимский Д. Г., Мукменева Н. А. В сб.: Химия и применение фосфорорганических соединений. М.: Наука, 1974, с. 215.
42. Победимский Д. Г. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук, Казань: КХТИ им. С. М. Кирова, 1977.
43. Humpries K. J., Scott G. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1973, p. 826.
44. Rysavy D., Slama Z. Chem. Prumisl., 1968, v. 18, p. 20.
45. Овчинников В. В., Черкасова О. А., Яркова Э. Г., Мукменева Н. А., Пудовик А. Н., Черкасов Р. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 689.
46. Черкасова О. А., Чеботарева Э. Г., Гольдфарб Э. И., Победимский Д. Г., Мукменева Н. А., Кирпичников П. А. Нефтехимия, 1981, т. 21, с. 728.
47. Черкасова О. А., Чеботарева Э. Г., Победимский Д. Г., Мукменева Н. А. Тезисы докл. VII Всесоюз. конф. по химии фосфорорганических пероксидов. Волгоград, 1980, с. 171.
48. Черкасова О. А., Мукменева Н. А., Чеботарева Э. Г., Овчинников В. В., Победимский Д. Г., Кирпичников П. А. Нефтехимия, 1983, т. 23, с. 00.
49. Черкасова О. А., Мукменева Н. А., Победимский Д. Г. Тезисы докл. VII Всесоюз. конф. по химии фосфорорганических соединений. Л., 1982, с. 229.
50. Периш А. Д., Победимский Д. Г., Курбатов В. А., Бушаченко А. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, с. 581.
51. Pobedimskii D. G., Nasybullin Sh. A., Kirpichnikov P. A., Yablonskii O. P., Buchachenko A. L. Org. Magn. Resonance, 1977, v. 9, p. 61.
52. Кондратова Т. Н., Победимский Д. Г., Кирпичников П. А. Тезисы докл. XXV Междун. микросимпозиума по макромолекулам. Прага, 1983.
53. Мукменева Н. А., Черкасова О. А., Ямалеева Л. Н., Кадырова В. Х. Тезисы докл. конференции по химии и химической технологии. Уфа, 1982, с. 161.
54. Кирби А., Уоррен С. Органическая химия фосфора. М.: Мир, 1967.
55. Bentrude W. G. In: Free Radicals, v. 2/Ed. by J. K. Kochi. New York: Wiley, 1973, ch. 22.
56. Победимский Д. Г., Мукменева Н. А., Кирпичников П. А. Успехи химии, 1972, т. 41, с. 1242.
57. Pobedimskii D. G., Kirpichnikov P. A. Plaste and Kautschuk, 1975, B. 5, S. 400.
58. Победимский Д. Г., Курбатов В. А., Темячева И. Д., Самитов Ю. Ю., Кирпичников П. А. Теор. эксперим. химия, 1974, т. 10, с. 492.
59. Курбатов В. А., Грен Г. П., Павлова Л. А., Кирпичников П. А., Победимский Д. Г. Кинетика и катализ, 1976, т. 17, с. 329.

60. Победимский Д. Г., Насыбуллин Ш. А., Кадырова В. Х., Кирпичников П. А. Докл. АН СССР, 1976, т. 226, с. 634.
61. Победимский Д. Г., Кирпичников П. А., Денисов Е. Т. Высокомолек. соед., 1976, т. 18А, с. 2650.
62. Победимский Д. Г., Насыбуллин Ш. А., Курбатов В. А., Кирпичников П. А. Там же, 1977, т. 19А, с. 352.
63. *Pobedimskii D. G., Kirpichnikov P. A. J. Polym. Sci. Polymer. Chem. Ed.*, 1980, v. 18, p. 815.
64. Денисов Е. Т. Кинетика и катализ, 1974, т. 15, с. 1422.
65. *Nasybullin Sh. A., Vallev N. N., Pobedimskii D. G. React. Kinet. Catal. Letters*, 1977, v. 7, p. 69.
66. Черкасова О. А., Жаркова В. М., Мукменева Н. А. Тезисы докл. Конф. по химии и химической технологии. Уфа, 1982, с. 177.
67. Мукменева Н. А., Черкасова О. А., Ямалиева Л. Н. Тезисы докл. VII Всесоюз. конф. по химии фосфорорганических соединений. Л.: 1982, с. 216.
68. Петросян Р. А., Ордуханян К. А., Кадырова В. Х., Мукменева Н. А., Богдасарян Р. В., Кирпичников П. А. Ж. прикл. химии, 1977, т. 10, с. 1894.
69. Мукменева Н. А., Ахмадуллина А. Г., Победимский Д. Г., Кирпичников П. А. Высокомолек. соед., 1974, т. 16Б, с. 635.
70. Левин Я. А., Воркунова Е. И. В кн.: Гомолитическая химия фосфора. М.: Наука, 1978, с. 211.
71. Разумова Н. А., Петров А. А., Евтихов Ш. Л., Ковалев Л. С., Вознесенская А. Х. В сб.: Химия и применение фосфорорганических соединений. М.: Наука, 1972, с. 100.
72. Арбузов Б. А. В сб.: Химия и применение фосфорорганических соединений. М.: Наука, 1972, с. 43.
73. Пудовик А. Н., Гурьянова И. В., Ишмаева Э. А. Реакция и методы исследования органических соединений. М.: Химия, 1968.
74. Мукменева Н. А. Тезисы докл. V Всесоюз. конф. по старению и стабилизации полимеров. Вильнюс, 1980, с. 22.
75. Мукменева Н. А., Ахмадуллина А. Г., Сабирова Л. Х., Чеботарева Э. Г., Кирпичников П. А. Высокомолек. соед., 1976, т. 18Б, с. 108.
76. *Pobedimskii D. G., Kirpichnikov P. A. J. Polym. Soc. Polymer. Chem. Ed.*, 1980, v. 18, p. 1587.
77. Победимский Д. Г. Нефтехимия, 1978, т. 18, с. 701.
78. *Pobedimskii D. G., Kurashov V. I., Kirpichnikov P. A. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 1983, v. 21, p. 55.
79. Курашов В. И., Победимский Д. Г., Кирпичников П. А. Докл. АН СССР, 1978, т. 238, с. 1407.
80. Курашов В. И., Победимский Д. Г., Кирпичников П. А. Там же, 1978, т. 242, с. 622.
81. Курашов В. И., Кубышева Н. И., Победимский Д. Г. Высокомолек. соед., 1980, т. 22Б, с. 219.
82. Курашов В. И., Победимский Д. Г., Кривилева Л. А. Ж. физ. химии, 1979, т. 53, с. 501.
83. Курашов В. И., Победимский Д. Г., Чеботарева Э. Г., Родионова Н. Н., Ржевская Н. Н. Координац. химия, 1979, т. 5, с. 1162.
84. Левин П. И. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: Ин-т химической физики АН СССР, 1964.
85. Челнокова З. Б., Зимин Ю. Б., Левин П. И. Высокомолек. соед., 1968, т. 10Б, с. 126.
86. Кирпичников П. А., Колобакина Н. С., Мукменева Н. А., Мукменев Э. Т., Воркунова Е. И. Там же, 1970, т. 12Б, с. 189.
87. Кирпичников П. А., Колобакина Н. С., Мукменева Н. А., Кадырова В. Х., Мукменев Э. Г., Верижников Л. В., Грен Г. П. Пласт. массы, 1971, № 7, с. 43.
88. Кирпичников П. А., Мукменева Н. А., Ахмадуллина А. Г. IV Симпозиум «Полимеры-73». Варна, 1973, с. 315.
89. Кирпичников П. А., Мукменева Н. А., Ахмадуллина А. Г., Колобакина Н. С. Тезисы докл. XVIII Всесоюз. конф. по высокомолекулярным соединениям. Казань, 1973, с. 78.
90. Ахмадуллина А. Г., Яркова Э. Т., Мукменева Н. А., Кирпичников П. А., Муратова А. А., Пудовик А. Н. Ж. прикл. химии, 1973, т. 44, с. 1291.
91. Мукменева Н. А., Сабирова Л. Х., Половняк В. К., Лазарева Н. П., Кадырова В. Х. Там же, 1980, т. 53, с. 468.
92. Мукменева Н. А., Сабирова Л. Х., Кошкина Г. М., Яркова Э. Р., Лазарева Н. П. Библ. ук. ВИНТИ Депомир. рукописи, 1981, № 4, с. 88.
93. Ахмадуллина А. Г., Пласт. массы, 1971, № 7, с. 14.
94. Мукменева Н. А., Там же, 1975, № 8, с. 64.
95. Мукменева Н. А., Ж. прикл. химии, 1977, т. 10, с. 604.
96. Мукменева Н. А., Пласт. массы, 1975, № 1, с. 51.
97. Мукменева Н. А., Сабирова Л. Х., Лазарева Н. П., Кадырова В. Х., Кирпичников П. А. Там же, 1980, № 2, с. 8.
98. Мукменева Н. А., Высокомолек. соед., 1974, т. 12Б, с. 867.
99. Кирпичников П. А., Мукменева Н. А., Ахмадуллина А. Г., Колобакина Н. С., Победимский Д. Г. Тезисы докл. III конф. по старению и стабилизации полимеров. М., 1970, с. 84.
100. Мукменева Н. А., Ахмадуллина А. Г., Колобакина Н. С., Победимский Д. Г., Кирпичников П. А. Высокомолек. соед., 1974, т. 16А, с. 370.

Казанский химико-технологический институт