

Deriváty fosforylovaného polypropylénu*

Z. MAŇÁSEK, D. BELLUŠ, B. BÖHMER

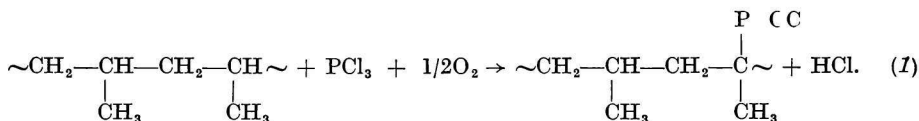
ČSAV, Laboratórium polymérov Slovenskej akadémie vied, Bratislava

Úprava vlastností polymérov chemickou modifikáciou, využívajúca možnosti vytvárania väzieb medzi rozličnými polymérmi v procese prípravy očkovaných alebo blokových kopolymérov, prípadne využívajúca reakcie sieťovania a reakcie zavedených funkčných skupín, je v popredí záujmu súčasného výskumu.

V tejto práci sú uvedené niektoré naše výsledky štúdia modifikácie vlastností polypropylénu reakciou chlór-fosforylácie a ďalej spôsobu využitia zavedených dichlór-fosfónových a fosfónových funkčných skupín na prípravu rozličných derivátov polypropylénu, na chemické fixovanie stabilizátorov, na kondenzačné očkovanie, prípadne na reakcie sieťovania s viacfunkčnými zložkami.

Reakcia chlór-fosforylácie je pre nízkomolekulové alifatické uhľovodíky známa už od r. 1948 [1]. Pre polymérne látky, najmä pre polyetylén ju aplikovali r. 1960 J. P. Schroeder a W. P. Sopchak [2]. Títo autori tiež zistili, že v porovnaní s polyetylénom polystyrén, polymetylmetakrylát a polyizobutylén v analogických podmienkach podliehajú pri chlór-fosforylácií deštrukcii a produkty reakcie obsahujú len malé množstvo fosforu. Je známa aj reakcia fenyldichlór-fosfínu a kyselíka s polyetylénom a polypropylénom [3]. E. C. Leonard a spolupracovníci [4, 5] sa zaoberali najmä prípravou a vlastnosťami vulkanizovaného fosforylovaného kopolyméru etylénu s propylénom.

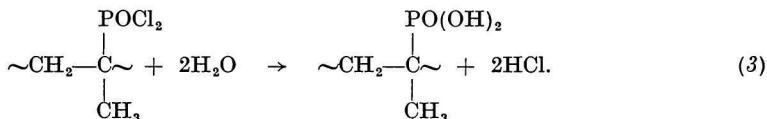
Reakcia chlór-fosforylácie umožňuje zaviesť do makromolekuly polypropylénu dichlór-fosfónové funkčné skupiny $-\text{POCl}_2$ podľa rovnice



Súčasne vzniká oxydochlorid fosforečný ako vedľajší produkt:

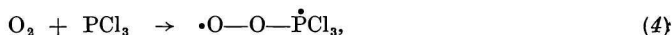


Hydrolyzou polymérnych polyalkylfosfonyldichloridov vznikajú kyseliny polyfosfónové:



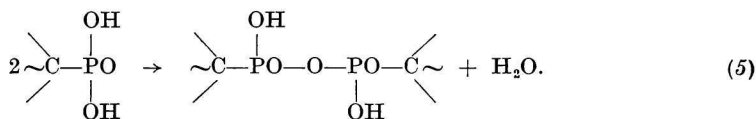
* Prednesené na Konferencii o chemických premenách polymérov v Smoleniciach 12. — 15. septembra 1962.

Naviazanie dichlórfosfónových skupín možno predpokladať prevažne na terciárnych uhlíkoch polymérneho reťazca (rovnica 1), na čo oprávňujú niektoré údaje z chlórfosforylácie nízkomolekulových parafinických uhľovodíkov [7]. Mechanizmus reakcie parafinického uhľovodíka, resp. polyolefínu, ako je polypropylén, nie je zatiaľ uspokojivo vysvetlený. Predpokladá sa radikálový priebeh, pričom v počiatkovej fáze vznikne biradikál



ktorý môže reagovať buď s ďalšou molekulou chloridu fosforitého za vzniku dvoch molekúl oxydochloridu fosforečného, alebo v prítomnosti uhľovodíkov je biradikál schopný odtrhnúť z molekuly radikálovým mechanizmom vodík, čím sa začína reťazová reakcia [8, 9].

Vlastný priebeh chlórfosforylácie polypropylénu sa už skôr študoval pri vysokomolekulovom ataktickom polypropyléne v homogénnej fáze v roztoku PCl_3 , POCl_3 a inertného rozpúšťadla [6]. So zvyšovaním obsahu fosforu prudko klesá rozpustnosť modifikovaného fosforylovaného polypropylénu v nepolárnych rozpúšťadlách a naopak vzrastá rozpustnosť v polárnych rozpúšťadlách. Po dlhšej dobe sušenia zvyšuje sa nerozpustný podiel a klesá schopnosť fosforylovaného ataktického polypropylénu vymieňať kationy, čo možno vysvetliť čiastočnou anhydrizáciou polyméru cez fosfónové skupiny $-\text{PO}(\text{OH})_2$:



S rastúcim stupňom fosforylácie sa zvyšuje teplota prechodu druhého poriadku a ataktický polypropylén s obsahom fosforu nad 4,7 % sa vyznačuje samozhášacou schopnosťou.

Pri štúdiu fosforylácie polypropylénu sa dospelo k názoru, že priebeh chlór-fosforylácie polypropylénu z hľadiska možnosti naviazania dichlórfosfónových skupín a stupňa deštrukcie možno považovať za stredný prípad medzi nedeštrukčnou chlór-fosforyláciou polyetylénu a deštrukčnou chlór-fosforyláciou polyizobutylénu. Príprava derivátov fosforylovaného polypropylénu kondenzačnými reakciami s nízkomolekulovými zlúčeninami, resp. s polymérnymi látkami sa dosiaľ systematicky neštudovala.

Experimentálna časť

Chlór-fosforylácia ataktického polypropylénu

Do suchej 1000 ml trojhrdlej banky sa dalo 400 g (254 ml) PCl_3 a 30 g suchého ataktického polypropylénu ($[\eta] = 1,42$, 100 ml/g, dekalín 30 °C). Banka sa opatrla KPG miešadlom, teplomerom, ponoreným do kvapalnej fázy, spätným chladičom, chladeným

zmesou suchého ľadu a acetónu na teplotu -45°C až -55°C , a trubičkou s otvorom o priemere 0,8 mm na prívod kyslíka. Polymér sa rozpúšťal 3 až 4 hodiny pri 40°C za intenzívneho miešania. Po rozpustení sa homogénny roztok ochladil na 20°C a začal sa rýchlosťou 250 ml/min. privádzať suchý kyslík. Začiatok exotermickej chlórfosforylácie sa prejavil po indukčnej perióde 8 až 10 minút od začiatku prebublávania kyslíka, čo sa indikovalo vzrastom teploty, ktorá sa samovoľne udržiavala reakčným teplom pri $50-55^{\circ}\text{C}$. Stupeň chlórfosforylácie sa sledoval podľa uvoľneného chlorovodíka, ktorý sa absorboval v 200 ml 0,5 N roztoku NaOH. V pravidelných intervaloch sa odoberala časť absorpčného roztoku a titrovala sa kyselinou šťaveľovou na fenolftaleín. Po dosiahnutí určitého stupňa fosforylácie sa prerušil prívod kyslíka, PCl_3 a POCl_3 sa odstránili priamo z reakčnej banky vákuovou destiláciou za súčasného pridávania suchého xylénu z oddelovacieho lievika (celkovo 1100 ml). Získal sa slabožltý až oranžový xylénový roztok chlórfosforylovaného ataktického polypropylénu, vhodný na prípravu derivátov.

Príprava derivátov fosforylovaného ataktického polypropylénu

Estery kyselín polypropylénfosfónových s alkoholmi a fenolom sa pripravovali za prítomnosti pyridínu ako akceptora chlorovodíka. Ako monofunkčné hydroxyzylúčeniny sa použili metanol, alylalkohol, dodekanol a fenol.

Príklad: Do suchej 250 ml Erlenmeyerovej banky sa dalo 100 ml xylénového roztoku chlórfosforylovaného ataktického polypropylénu, obsahujúceho 9,45 g polyméru so stupňom fosforylácie 0,170 mólu skupín $-\text{POCl}_2$ na 100 g polypropylénu, 12 g (14,5 ml, 0,065 mólu) dodekanolu a 5,15 g (5,27 ml, 0,065 mólu) pyridínu. Reakčný systém sa intenzívne pretrepával 24 hodín pri teplote 22°C . Produkt sa izoloval zrážaním do acetónu, hydrochlorid pyridínu a nadbytok činidiel sa odstránil viacnásobnou extrakciou acetónom a vodou pri 22°C a polymér sa vákuove vysušil. Výťažok esterifikačnej reakcie, zisťovaný podľa obsahu fosforu a vzťahovaný na úplnú esterifikáciu, pri dodekanole bol 72 % mol., pri alylalkohole 79 % mol., pri metanole 85 % mol. a pri fenole 70 % mol. Zvýšenie reakčnej teploty spôsobovalo vyžrážanie modifikovaného polypropylénu počas reakcie v podobe gélu.

Etylamid a anilid kyselín polypropylénfosfónových sa pripravili rovnakým postupom ako pri príprave esterov, a to kondenzačnou reakciou chlórfosforylovaného polypropylénu s etylamínom a s anilínom. Pracovalo sa s trojnásobným až štvornásobným nadbytkom amínu bez pyridínu. Výťažok kondenzačného produktu s etylamínom bol 95 % mol., s anilínom 90 % mol.

Analogickým postupom sa pripravili aj zosieťované produkty fosforylovaného polypropylénu s viacfunkčnými alkoholmi a s aminmi. Ako sieťujúce zložky sa použili butandiol-1,4 s prídavkom pyridínu, imino-bis(3-aminopropán) alebo sodné alkoholáty glycerínu, dietylenglykolu a butandiolu-1,4. Počas trepania pri kondenzačnej reakcii nastalo postupne čiastočné alebo úplné zgélovatenie reakčnej zmesi. Izolované produkty sa po extrakcii a vákuovom sušení dali ešte tvárať lisovaním do tabletky (priemer 12,2 mm, hrúbka 4 mm) pri teplote $150-170^{\circ}\text{C}$. Termomechanické krivky sa merali na zariadení podľa F. Rybníkářa [10] pri stálom tlaku na ihlu $4,54\text{ g/mm}^2$, priemer ihly 2,45 mm.

Kondenzačné očkovanie chlórfosforylovaného polypropylénu na celulózu

Do 500 ml 2 % xylénového roztoku chlórfosforylovaného ataktického polypropylénu so stupňom fosforylácie 0,144 mólu $-\text{POCl}_2$ na 100 g polyméru (tiež s stupňom fosforylácie 0,078; 0,17 a 0,21) sa ponorilo 10 g celulózovej tkaniny s husto tkanou plátenu

vážbou. Tkanina sa pred vnesením do reakčnej zmesi zmáčala pyridínom. Chemické naviazanie chlór-fosforylovaného ataktického polypropylénu na celulózu sa urobilo pri teplote 30 °C počas 48 hodín. Po vytiahnutí z roztoku sa tkanina sriedavo extrahovala horúcim acetónom a vodou. Váhový prírastok tkaniny bol 32,8 %, čo zodpovedá obsahu fosforu v tkanine 0,96 % váh. Pre zistenie stálosti úpravy sa celulózová tkanina extrahovala éterom pri bode varu po dobu 48 hodín, pričom váha upravenej celulózovej tkaniny po extrakcii klesla o 1,8 % váh. Neosvedčil sa pracovný postup, ktorý spočíva v ponorení suchej celulózovej tkaniny do xylénového roztoku polyméru, obsahujúceho terciárny amín. Vzorky z upravených tkanín sa skúšali na nepremokavosť, samozhášavosť a mechanickú pevnosť. Fosforylovaný polypropylén (stupeň fosforylácie 0,17 mólu skupín — POCl_2 na 100 g polypropylénu) sa na práškovitú hydroxyetylcelulózu (priemerný počet hydroxyetyllových skupín na glukózovú jednotku = 2,2) očkoval rovnakým postupom ako pri celulóze. Váhový prírastok pri modifikovanej hydroxyetylcelulóze bol 37 %, obsah fosforu 1,23 % váh.

Chlór-fosforylácia polypropylénových vlákien

Povrchová chlór-fosforylácia polypropylénových vlákien sa robila účinkom suchého kyslíka na polypropylénové vlákna, nasorbované chloridom fosforitým. Vlastnosti použitých vydlžných, nestabilizovaných a nefixovaných polypropylénových vlákien boli: jedničňý titer 15,3 den, celkový titer 306/20 den, relatívna pevnosť 4,32 g/den, ťažnosť 22,8 %; extrahovalo sa acetónom 30 minút pri 40 °C. Klbká polypropylénových vlákien sa zavesili na KPG vodiace tyčinky, ktoré sa dali vertikálne posunovať cez utesnený zábrusový nástavec (priemer 60 mm) v strede trojhrdlej banky. Banka o obsahu 2500 ml bola opatrená teplomerom, príivodom a odvodom kyslíka. Sorpcia vlákien sa vykonala ponorením klobiek na vodiacich tyčkách pod hladinu PCl_3 (552 g, 350 ml) pri 22 °C obvykle po dobu 1/2 až 2 minúty. Vlákna sa po sorpcii vyťahovali z PCl_3 do konštantnej výšky nad hladinu PCl_3 do atmosféry kyslíka na dobu 90—100 sekúnd. Prívod suchého kyslíka do reakčnej banky sa riešil cez trubičku o priemere 7 mm umiestenú medzi vodiacími tyčkami s vývodom 1 cm pod stredom uzatváracieho zábrusového nástavca v strednom hrdle banky. Podľa požiadavky na stupeň fosforylácie sa proces sorpcie polypropylénových vlákien v PCl_3 a nasledujúcej oxydácie opakoval 5 až 15 krát, čo zodpovedá obsahu fosforu vo vláknach 0,07—0,42 % váh. a úbytku mechanickej pevnosti o 0—40 %. Vlákna po skončení fosforylácie sa opláchli bezvodým benzénom a buď sa nechali voľne hydrolyzovať na vlhkom vzduchu, opláchli sa vodou a vysušili sa, alebo vlákna s naviazanými funkčnými skupinami — POCl_2 sa okamžite použili na ďalšiu chemickú kondenzáciu.

Chlór-fosforylácia ozonizovaných polypropylénových vlákien

Klbká polypropylénových vlákien (s vyššie uvedenými charakteristikami) sa vystavili účinku kyslíka s 0,22 mólu ozónu na liter kyslíka pri teplote 21 °C po dobu 40 minút. Mechanická pevnosť sa znížila o 8 %. Koncentrácia polymérnych peroxydov bola 1,2

10^{-2} mól/kg polypropylénu. Vlákna sa ponorili do banky s chloridom fosforitým alebo so zmesou oxydochloridu fosforečného a chloridu fosforitého (1 : 1 váh.) a banka so spätným chladičom s uzáverom obsahujúcim chlorid vápenatý sa 60 minút zahrievala pod dusíkovou atmosférou na 30 °C. Nadbytok PCl_3 z vlákien sa odstraňoval premyvaním v benzéne. Chlór-fosforylované vlákna sa hydrolyzovali postupne vlhkým vzduchom a vodou. Pevnosť vlákien po fosforylácii sa nezmenila, prítomnosť polymérnych peroxydov sa nezistila.

Polymérne peroxydy sa stanovovali modifikovanou jodometrickou metódou [11].

Fixovanie stabilizátorov. Charakteristický pracovný postup

Chlórfosforylované polypropylénové nehydrolyzované vlákna (relatívna pevnosť po fosforylácii 3,72 g/den; 10 cyklov chlórfosforylácie) sa po skončenej chlórfosforylácii preniesli z bezvodého benzénu (pozri vyššie) do Erlenmeyerovej banky, ktorá obsahovala xylénový (15 váh. dielov) roztok 2,2'-dihydroxy-4-metoxybenzofenónu (Cyasorb UV-24; 1,5 v. d.), 2,2'-metyln-bis(4-metyl-6-*tert*-butyl)fenolu (AO 2246; 1,5 v. d.) a dietylanilín (1 v. d.). Obsah banky sa zahrieval 2 hodiny. Po vytiahnutí z roztoku sa vlákna na 60 minút voľne vystavili účinku prúdu suchého dusíka, predhriateho na 115 °C. Po skončenej kondenzačnej reakcii sa vlákna extrahovali acetónom pri 65 °C rôznu dobu a účinnosť naviazania stabilizátorov a vlastnej stabilizácie sa vyhodnocovala meraním zmien mechanickej pevnosti vlákien počas urýchleného umelého starnutia. Svetelná stabilita sa sledovala počas ožarovania vlákien ortuťovou výbojkou TESLA THK 500 W zo vzdialenosti 30 cm pri teplote 60—65 °C. Termooxydačná stabilita sa vyhodnocovala v priebehu urýchleného starnutia vlákien vo vzdušnom termostate pri 150 °C. Fosfor sa stanovil po mineralizácii vzoriek komplexometricky v chlórfosforylovanom ataktickom polypropyléne, ako aj v jeho derivátoch a vo vláknoch [6].

Výsledky a diskusia

Syntézy derivátov ataktického fosforylovaného polypropylénu typu



v prvej fáze prác sa uskutočnili s cieľom preštudovať na modelových zlúčeninách priebeh kondenzačných reakcií fosforylovaného polypropylénu s monofunkčnými alkoholmi a s amínmi v homogénnom prostredí a využiť tieto poznatky na zosieťovanie polypropylénu cez viacfunkčné zlúčeniny tohto typu, prípadne na kondenzačné očkovanie fosforylovaného polypropylénu na celulózu a hydroxyetylcelulózu.

Pri izotaktickom polypropyléne sa študovali podmienky povrchovej modifikácie vláknitého materiálu reakciou chlórfosforylácie za účelom zvýšenia spôsobnosti sorbovať vodu a najmä na chemické fixovanie stabilizátorov kondenzačnými reakciami.

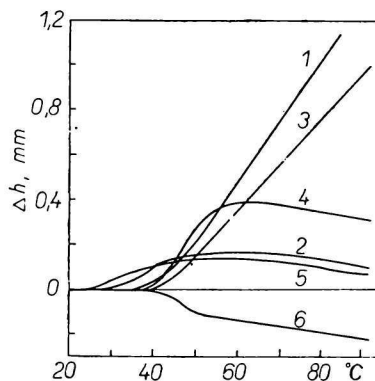
Na prípravu derivátov ataktického polypropylénu sme použili xylénové roztoky ataktického polypropylénu s nehydrolyzovanými dichlórfosfónovými skupinami (pozri experimentálnu časť). Pri štúdiu kondenzačných reakcií fosforylovaného ataktického polypropylénu sa potvrdila možnosť prípravy esterov v roztoku za prítomnosti terciárnych amínov, prípadne amidov s nadbytkom amínu. Stupeň konverzie esterifikačnej reakcie zrejme závisí od priestorovej objemnosti molekuly substituenta.

Metylestery a alylestery okrem čiastočne zníženej schopnosti vymieňať kationy Ca^{2+} (o 76 %) sú podľa vonkajšieho vzhladu podobné pôvodnej kyseline polypropylénfosfónovej s rovnakým obsahom fosforu. Hydrolýzou po dobu 24 hodín pri 100 °C sa odštiepi priemerne 53 % esterových skupín, zatiaľ čo hydrolýza pri 20 °C je neúčinná. Deriváty s dodekanolom sa výrazne líšia od predchádzajúcich esterov kaučukovitým charakterom, dodekanol má teda značný plastifikačný účinok. Na rozdiel od esterov amidické deriváty sú krehké a pri vyššom obsahu fosforu až práškovité produkty svetlohnedého zafarbenia, celkom nerozpustné v organických rozpúšťadlách.

Významnejšie je použitie viacfunkčných zlúčenín na kondenzáciu najmä s chlórphosforylovaným ataktickým polypropylénom v prostredí xylénu za účelom získania zosieťovaných štruktúr. Termomechanické krivky na obr. 1 ukazujú, že vo všetkých prípadoch nastalo zosieťovanie polypropylénu cez reaktívne dichlórphosfónové skupiny, pričom dokonalejšie zosieťovanie, ako vidieť z priebehu kriviek 2 a 6, dosiahlo sa pri použití alkoholátov.

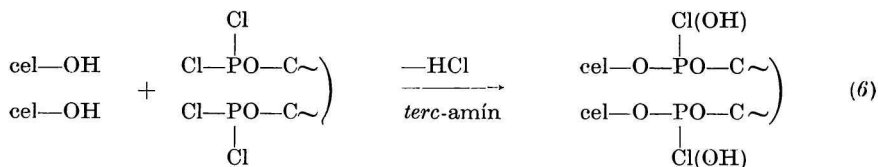
Pri štúdiu esterifikačných reakcií dichlórphosfónovej skupiny s viacfunkčnými hydroxyzlúčeninami sme sledovali aj podmienky reakcie s hydroxyetylcelulózou a samotnou celulózou za prítomnosti terciárnych amínov, ktoré ako akceptory chlorovodíka zabraňujú deštrukcii celulózového materiálu. Kondenzačným očkovaním pôvodne vo vode rozpustnej práškovitej hydroxyetylcelulózy s fosforylovaným ataktickým polypropylénom v prostredí xylénu sme získali vo vode úplne nerozpustný produkt. Celulózové husto tkané tkaniny, spracované touto tzv. chemickou impregnáciou, sú tuhšie, podľa stupňa fosforylácie použitého polypropylénu, pričom tkaniny sú nepremokavé.

Predpokladáme, že kondenzačným očkovaním makromolekúl modifikovaného polypropylénu cez fosfónové skupiny na reťazce celulózy sa vytvorí na povrchu celulózového materiálu jemná, presieťovaná, oveľa hydrofóbnejšia vrstvička modifikovaného polypropylénu:



Obr. 1. Termomechanické krivky sieťovaného fosforylovaného ataktického polypropylénu.

1. fosforylovaný polypropylén, 3,61 % fosforu; 2. detto, sieťovaný s dietylén-glykolátom sodným; 3. fosforylovaný polypropylén, 5,50 % fosforu; 4. detto, sieťovaný s butandiolom-1,4 za prítomnosti pyridínu; 5. detto, sieťovaný s imino-bis-(3-aminopropánom); 6. detto, sieťovaný so sodnou soľou butandiolu-1,4.



V ďalšom sa rozoberá chlórfosforylácia vlákňitého izotaktického polypropylénu a možnosti jeho sekundárnej chemickej modifikácie.

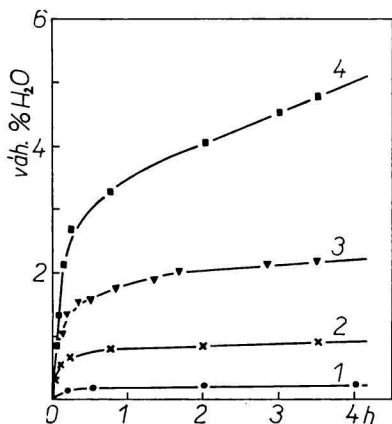
Na rozdiel od chlórfosforylácie ataktického polypropylénu v homogénnej fáze [6] prebieha chlórfosforylácia izotaktického polypropylénu najmä v povrchovej vrstve.

Proces samotnej chlórfosforylácie polypropylénových vlákien je funkciou teploty, koncentrácie PCl_3 v povrchovej vrstve vlákien a je určený rýchlosťou difúzie kyslíka. Výhodným spôsobom povrchovej modifikácie je striedavé sorbovanie polypropylénových vlákien samotným PCl_3 alebo zmesou PCl_3 a organického rozpúšťadla a nasledujúca oxydácia v atmosfére suchého vzduchu alebo kyslíka. Uvedený postup možno opakovať podľa požiadavky stupňa fosforylácie.

Súčasne s množstvom fosforu vo fosforylovaných vláknach po hydrolyze stúpa aj spôsobilosť sorbovať vodu (obr. 2) a farbivá, čo je obzvlášť významné, a vlákna nadobúdajú príjemnejší ohmat a čiastočne matovaný vzhľad.

Chlórfosforyláciu možno vykonať aj pri povrchovo oxydovaných polypropylénových vláknach s hydroperoxydickými skupinami účinkom PCl_3 a POCl_3 v inertnej atmosfére. Na rozdiel od priamej chlórfosforylácie s PCl_3 a kyslíkom predpokladáme v tomto prípade naviazanie fosforu na reťazec polypropylénu najmä cez kyslík (väzbou $-\text{C}-\text{O}-\text{P}$). Peroxydické skupiny sa v priebehu reakcie úplne vyčerpávajú.

Z menej priaznivých vplyvov fosforylácie účinkom PCl_3 a kyslíka treba uviesť, že so zvyšujúcim stupňom fosforylácie vzrastá i stupeň deštrukcie polypropylénu, ako sme zistili z údajov poklesu pevnosti povrchovo fosforylo-

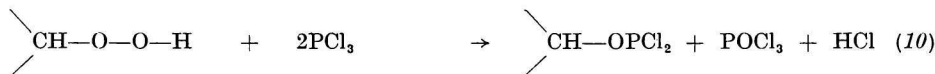
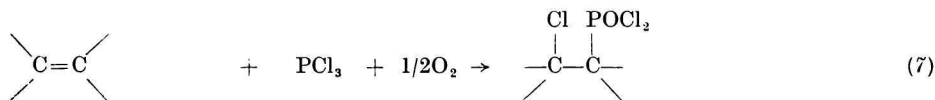


Obr. 2. Časová závislosť sorpcie vodných pár fosforylovanými polypropylénovými vláknami pri 25 °C a tlaku 16 tor.

1. nefosforylované vlákno; 2. 0,15 % fosforu; 3. 0,28 % fosforu; 4. 0,63 % fosforu (minimálna mechanická pevnosť).

vaných polypropylénových vlákien. Avšak z hľadiska požiadaviek na zlepšenie úžitkových vlastností polypropylénu, napríklad na zvýšenie sorpčných schopností, a ako uvedieme ďalej, na chemické fixovanie stabilizátorov postačuje mierna fosforylácia do obsahu fosforu 0,3 %, ktorá podstatne neovplyvní mechanické vlastnosti polypropylénového materiálu.

Prekvapuje vysoká stabilizačná účinnosť povrchovo fosforylovaných vlákien voči svetelnej a najmä voči tepelnooxydačnej deštrukcii (obr. 3, 4 a tab. 1). Pri chlór-fosforylácii polypropylénu účinkom PCl_3 dochádza zrejme aj k eliminácii aktívnych centier, ktoré začínajú alebo aktivujú deštrukčný proces:



Reaktívne dichlór-fosfónové funkčné skupiny v modifikovanom polypropyléne, ako sme už uviedli, možno výhodne využiť na chemické fixovanie stabilizátorov.

Pri stabilizácii polypropylénu voči tepelnooxydačnej a svetelnej deštrukcii sa naráža obzvlášť pri výrobkoch s veľkým povrchom, ako sú vlákna a fólie, na značné ťažkosti. Väčšina používaných stabilizátorov napriek svojim vynikajúcim stabilizačným účinkom má obmedzené použitie v dôsledku malej rozpustnosti v polypropyléne a vzhľadom na túto neznášanlivosť dochádza k ich migrácii na povrch polypropylénového materiálu. Výskumne sa preto sledujú možnosti zabudovania molekúl so stabilizujúcimi účinkami priamo na makromolekulu polyméru chemickými väzbami.

Prevažná väčšina svetelných stabilizátorov, ako sú zlúčeniny typu benzo-fenónov, salicylátov a benzotriazolov, ďalej početná skupina stabilizátorov voči termooxydačnej deštrukcii, ako sú napríklad trialkylfenoly, substituované hydrochinóny, tio-bis(substituované fenoly), deriváty fenyléndiamínu a iné, má okrem stabilizačných zoskupení funkčných skupín ešte ďalšie skupiny voľné pre reakciu s dichlór-fosfónovými skupinami modifikovaného polypropylé-

Tabuľka 1

Stabilizačná účinnosť substituovaných fosfónových funkčných skupín, viazaných v povrchovej vrstve polypropylénových vlákien, voči oxydácii vzduchom pri teplote 150 °C

Kondenzačná zložka	50 % úbytok pevnosti (hod.)
1-naftylamín	52
cyklohexylpyrokatechín	46
styrénovaný fenol	29
2-chlóretanol-1	21
AO 2246	72
pôvodné vlákno*	11
fosforylované vlákna, obs. P 0,31 %	44
obs. P 0,22 %	41
obs. P 0,09 %	36

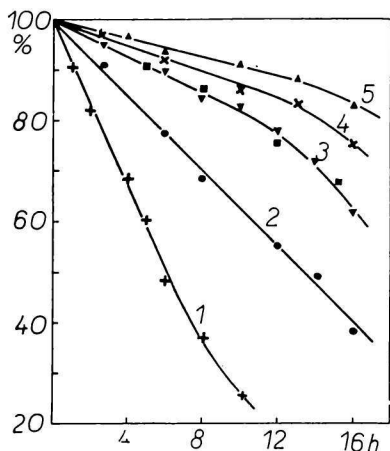
* Charakteristika vlákien je uvedená v experimentálnej časti.

nu. Pre uskutočnenie kondenzačných reakcií so stabilizátormi je obzvlášť výhodné, že koncentrácia reaktívnych funkčných skupín na povrchu fosforylovaných vlákien je oveľa vyššia, než indikuje priemerná hodnota obsahu fosforu, vzťahovaná na celú hmotu vlákna.

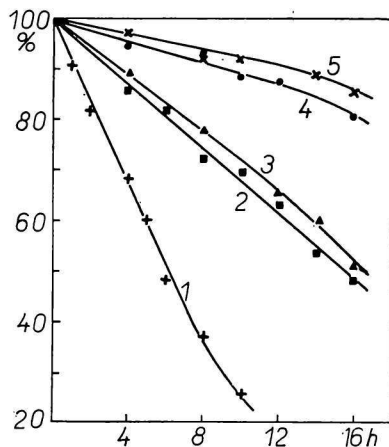
Stabilizačná účinnosť voči svetelnej deštrukcii chemicky viazaných stabilizátorov v povrchovo fosforylovaných polypropylénových vláknach je vyhodnotená na obr. 3 a 4. Na obr. 3 sú zakreslené úbytky pevnosti vlákien po ožarovaní pri odstupňovanej extrakcii nezreagovaného svetelného stabilizátora Cyasorb UV-24 acetónom, čím bol identifikovaný stabilizačný účinok nevyextrahovateľného, t. j. chemicky viazaného stabilizátora. Na obr. 4 sú porovnané výsledky pri použití pyridínu a dietylamínu ako akceptorov chlorovodíka pri kondenzácii stabilizátora Cyasorb UV-24 samotného, resp. v zmesi s tepelnooxydačným stabilizátorom 2246. Je zrejmé, že prítomnosť použitého terciárneho amínu (podmienená jeho bodom varu) ovplyvňuje stupeň chemického naviazania stabilizátora.

Z údajov v tab. 1 vyplýva, že stabilizačná účinnosť sa prejaví aj pri kondenzačných produktoch so zlúčeninami, ktoré samotné majú malý alebo neprejavujú nijaký stabilizačný účinok voči tepelnooxydačnej deštrukcii.

Záverom treba poznamenať, že nádejná je aj príprava vysokomolekulových stabilizátorov uvedeného typu s chlór-fosforylovaným izotaktickým práškovitým polypropylénom, prípadne s ataktickým polypropylénom.



Obr. 3. Vplyv doby ožarovania (hod.) na pevnosť (%) fosforylovaných vlákien, stabilizovaných stabilizátorom Cyasorb UV-24 za prítomnosti dietylanilínu pri 115 °C. 1. vlákna pôvodné, nestabilizované; 2. vlákna fosforylované, nestabilizované, 0,16 % fosforu; 3. vlákna fosforylované, po kondenzácii so stabilizátorom extrahované acetónom 10 a 20 hodín; 4. ako 3, extrahované 20 minút; 5. ako 3, extrahované 1/2 minúty.



Obr. 4. Vplyv doby ožarovania (hod.) na pevnosť (%) stabilizovaných fosforylovaných vlákien.

1. vlákna pôvodné, nestabilizované; 2. vlákna fosforylované, nestabilizované, 0,26 % fosforu; 3. vlákna fosforylované, stabilizované stabilizátorom Cyasorb UV-24 za prítomnosti pyridínu, extrahované acetónom 10 hodín; 4. vlákna fosforylované, stabilizované stabilizátorom Cyasorb UV-24 a AO 2246 za prítomnosti dietylanilínu, extrahované 10 hodín; 5. vlákna fosforylované, stabilizované stabilizátorom Cyasorb UV-24 za prítomnosti dietylanilínu, extrahované 10 hodín.

Súhrn

Študovala sa reakcia chlórsoforylácie polypropylénu účinkom PCl_3 a O_2 a spôsob využitia zavedených dichlórsofónových skupín $-\text{POCl}_2$ na prípravu rozličných derivátov. Chlórsoforylácia ataktického polypropylénu sa uskutočnila pôsobením O_2 na roztok polypropylénu v PCl_3 . Izotaktický materiál, ako sú vlákna a fólie, chlórsoforyloval sa v povrchovej vrstve pôsobením kyslíka na polypropylénový materiál, povrchove nasorbovaný s PCl_3 .

Spracovaním modifikovaného polypropylénu vodou, alkoholmi alebo amínmi sa získali príslušné polymérne kyseliny alkylfosfónové, estery a amidy s rôznymi vlastnosťami podľa obsahu fosforu. Viacfunkčné alkoholy a amíny spôsobili zosieťovanie fosforylovaného polypropylénu. Celulóзовý materiál, spracovaný s chlórsoforylovaným ataktickým polypropylénom, získal hydrofóbný charakter.

Dichlórsofónové skupiny, nahromadené v povrchovej vrstve vláknitého polypropylénového materiálu, použili sa na priamu kondenzáciu s hydroxysku-

pinami alebo aminoskupinami niektorých tepelnooxydačných a svetelných stabilizátorov a so zlúčeninami, ktoré samotné nemajú stabilizačný účinok. Zistil sa významný stabilizujúci účinok takto povrchove fixovaných stabilizátorov a substituovaných fosfónových funkčných zoskupení.

ПРОИЗВОДНЫЕ ФОСФОРИЛІРОВАННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

З. Мањасек, Д. Беллуш, В. Бэмер

ЧАН, Лаборатория полимеров Словацкой академии наук, Братислава

Была исследована реакция хлорофосфорилирования полипропилена действием PCl_3 и O_2 и метод использования введенных групп $-\text{POCl}_2$ для получения разных производных. Хлорофосфорилирование атактического полипропилена проводилось действием O_2 на раствор полипропилена в PCl_3 и изотактический материал как волокна и пленки хлорофосфорилировался в поверхностном слое действием кислорода на полипропиленовый материал с насорбированным на поверхности PCl_3 .

Обработкой модифицированного полипропилена водой, спиртами или аминами были получены соответствующие полимерные алкилфосфорные кислоты, эфиры и амиды с разными свойствами в зависимости от содержания фосфора. Высшие спирты и амины способствовали образованию щитой структуры полипропилена. Целлюлозный материал обработанный атактическим хлорофосфорилированным полипропиленом приобрел значительно гидрофобный характер.

Фосфордихлоридные группы, накопленные в поверхностном слое волокнообразного полипропиленового материала, были использованы для прямой конденсации с гидроксид- или аминогруппами некоторых термоокислительных и световых стабилизаторов и с соединениями, не обладающими самостоятельно стабилизирующим действием. Было обнаружено значительное стабилизирующее действие таким образом поверхностно зафиксированных стабилизаторов и замещенных фосфорных функциональных группировок.

DERIVATE DES PHOSPHORYLIERTEN POLYPROPYLENS

Z. Maňásek, D. Belluš, B. Böhmer

ČSAV, Laboratorium für Polymere der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, Bratislava

Es wurde die Reaktion der Chlorphosphorylierung des Polypropylens durch Einwirkung von PCl_3 und O_2 , ebenso das Verfahren der Nutzbarmachung der eingeführten Phosphoryl-Gruppen $-\text{POCl}_2$ zur Herstellung verschiedener Derivate einem Studium unterworfen. Die Chlorphosphorylierung ataktischen Polypropylens wurde durch Einwirkung von O_2 auf eine Lösung von Polypropylen in PCl_3 durchgeführt, und das isotaktische Material, wie dies Fasern und Folien sind, wurde in der Oberflächenschicht durch Einwirkung von Sauerstoff auf das Polypropylen-Material, das oberflächlich PCl_3 adsorbiert enthält, chlorphosphoryliert.

Durch die Behandlung des modifizierten Polypropylens mittels Wasser, Alkohole oder Amine wurden die entsprechenden polymeren Alkylphosphon-Säuren, Ester und

Amide mit verschiedenen Eigenschaften, je nach dem Phosphorgehalt, erhalten. Mehrfunktionelle Alkohole und Amine bewirkten eine Vernetzung des phosphorylierten Polypropylens. Cellulosematerial, das mit chlorphosphoryliertem ataktischem Polypropylen behandelt wurde, gewann wesentlich an hydrophobem Charakter.

Die Phosphoryldichlorid-Gruppen, die in der Oberflächenschicht von faserartigem Polypropylen-Material angehäuft sind, wurden zur direkten Kondensation mit Hydroxy- oder Aminogruppen einiger Wärmeoxydations- und Licht-Stabilisatoren verwendet, und mit Verbindungen, die selbst keine stabilisierende Wirkung aufweisen. Es wurde die bedeutende stabilisierende Wirkung der auf diese Weise oberflächenfixierter Stabilisatoren und substituierter phosphon-funktioneller Gruppierungen festgestellt.

LITERATÚRA

1. Clayton J. A., Jensen W. L., *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 3880 (1948).
2. Schroeder J. P., Sopchak W. P., *J. Polymer Sci.* **149**, 417 (1960).
3. Yolles S., U. S. pat. 2 829 137 (1958).
4. Leonard E. C., Loeb W. E., Mason J. H., Stenstrom J. A., *J. Polymer Sci.* **55**, 799 (1961).
Leonard E. C., Loeb W. E., Mason J. H., Wheelwright W. L., *J. Appl. Polymer Sci.* **5**, 157 (1961).
6. Belluš D., Maňásek Z., Lazár M., *Vysokomolekularnyje sojedinenija* **5**, 145 (1963).
7. Soborovskij L. Z., Zinoviev J. M., Englin M. A., *Dokl. Akad. nauk SSSR* **73**, 333 (1950).
8. Walling Ch., *Free Radicals in Solutions*, 452. New York 1957.
9. Soborovskij L. Z., Zinoviev J. M., Englin M. A., *Dokl. Akad. nauk SSSR* **67**, 293 (1949).
10. Rybníkář F., *Chem. listy* **50**, 145 (1956).
11. Maňásek Z., Berek D., Mičko M., Lazár M., Pavlinec J., *Vysokomolekularnyje sojedinenija* **3**, 1104 (1961).

Do redakcie došlo 27. 9. 1962

Adresa autorov:

Inž. Zdeněk Maňásek, C. Sc., inž. Daniel Belluš, inž. Branislav Böhmer, ČSAV, Laboratorium polymérov SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.