

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК

Академик АН Армянской ССР В. И. Исагулянц, В. А. Трофимов,
П. И. Левин, З. Б. ЧелноковаСинергизм смесей фенолов с эфирами тио-ди-валериановой
кислоты

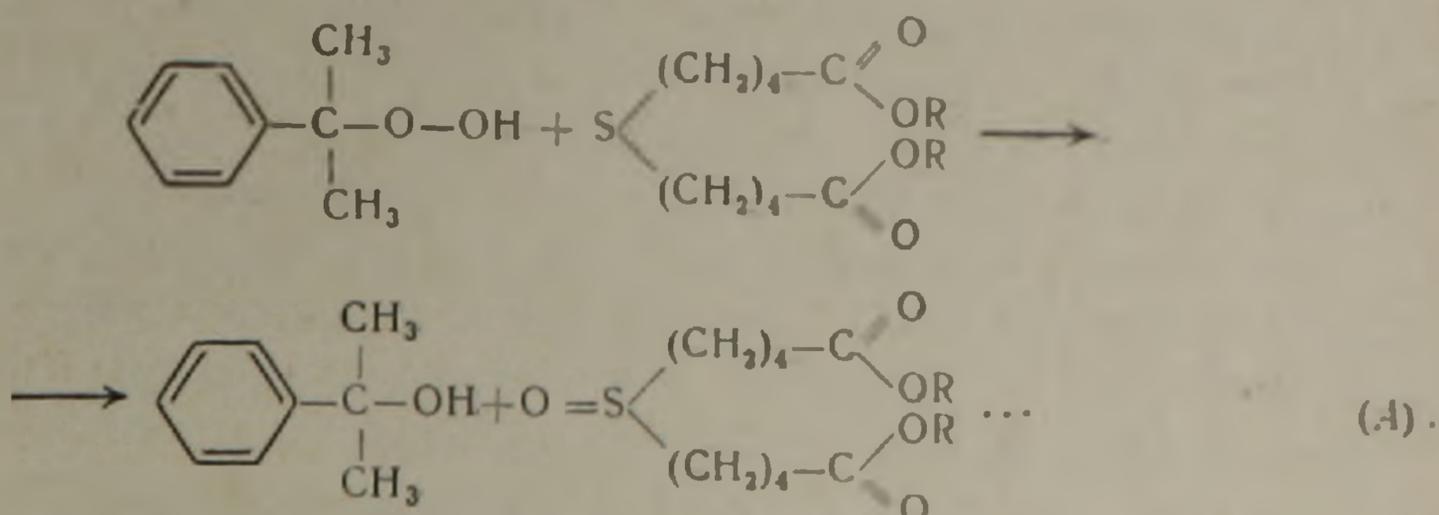
(Представлено 11/VI 1968)

Способность ряда органических соединений разлагать органические гидроперекиси без образования свободных радикалов является несомненной предпосылкой того, что они могут быть использованы как термо-и светостабилизаторы для полиолефинов, полиоксиналкенов и каучуков. К этому классу стабилизаторов относят элементоорганические соединения, содержащие трехвалентный фосфор (эфиры фосфористой кислоты) ⁽¹⁻³⁾, серу (диалкил- и диарилсульфиды, меркаптаны, диалкилдитиофосфаты металлов) и др.

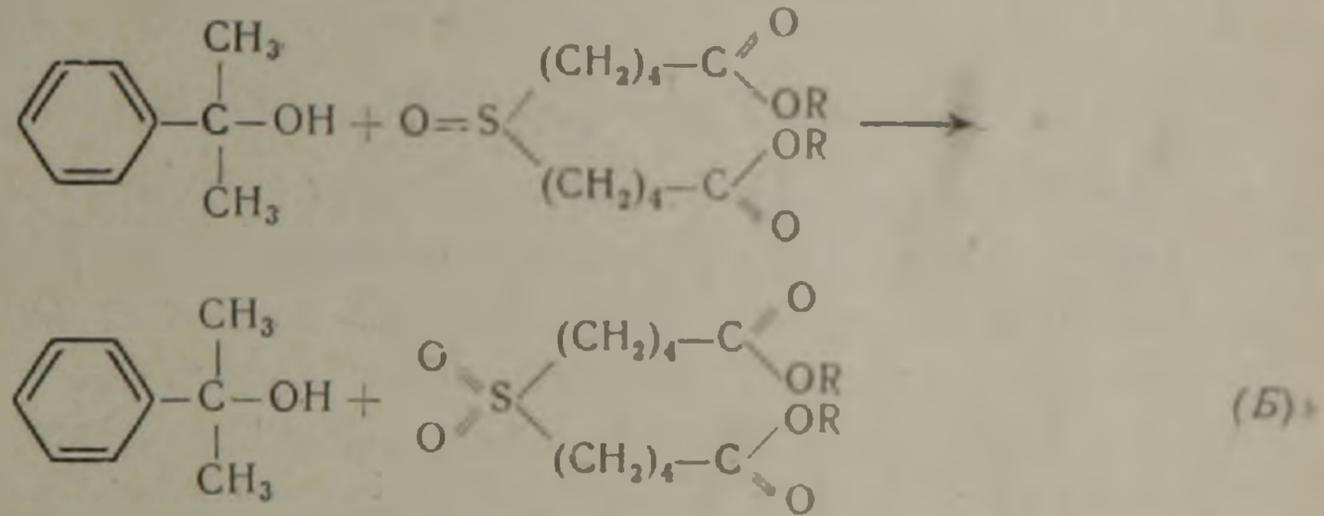
Несомненный практический интерес представляют для этой цели эфиры тио-ди-карбоновых кислот (тио-ди-уксусной, тио-ди-пропионовой, тио-ди-масляной), которые в последние годы широко применяются как компоненты синергических композиций для стабилизации полиолефинов ⁽⁴⁻¹¹⁾. Последние, как правило, представляют собой композиции антиоксидантов фенольного или аминного типа, стабилизирующее действие которых основано на дезактивации свободных радикалов, ведущих процесс термоокислительной деструкции, и эфиров тио-ди-карбоновых кислот, взаимодействующих с первичными продуктами окисления полимера—гидроперекисями—без образования свободных радикалов. Таким образом, сульфиды предотвращают процесс „вырожденного разветвления“ цепи окисления полимера и в значительной степени усиливают действие антиоксидантов фенольного типа.

В последние годы в Советском Союзе разработан и внедрен в промышленность процесс получения тетрахлоралканов по реакции теломеризации этилена и четыреххлористого углерода ⁽¹²⁾. Переработка побочного продукта данного синтеза (тетрахлорпентана) приводит к получению тио-ди-валериановой кислоты ⁽¹³⁾, из которой были синтезированы ее высшие эфиры, содержащие в спиртовом радикале от 10 до 18 атомов углерода. Исследованию возможности применения этих соединений как компонентов термостабилизирующих композиций для полипропилена посвящена настоящая работа.

1. Взаимодействие эфиров тио-ди-карбоновых кислот с гидроперекисью изопропилбензола. Взаимодействие гидроперекиси ИПБ с эфирами тио-ди-валериановой кислоты может протекать следующим образом:



и далее:



Следовательно, продуктами окисления эфиров тио-ди-валериановой кислоты могут быть эфиры сульфоксид- и сульфон-ди-валериановой кислоты.

Разложение гидроперекиси ИПБ в присутствии ди-децил-тио-ди-валериата осуществляли термостатируемом реакционном сосуде с перемешиванием в среде н-декана при температуре 82°C. Исходная концентрация гидроперекиси в растворе составляла 2,40—2,62%. Через определенные промежутки времени из реакционной смеси отбирались пробы, в которых иодометрическим методом определялось содержание остаточной гидроперекиси. Ди-децил-тио-ди-валериат и исходная гидроперекись брались в реакцию в мольных соотношениях от 1:2 до 2:1. Результаты опытов приведены на рис. 1.

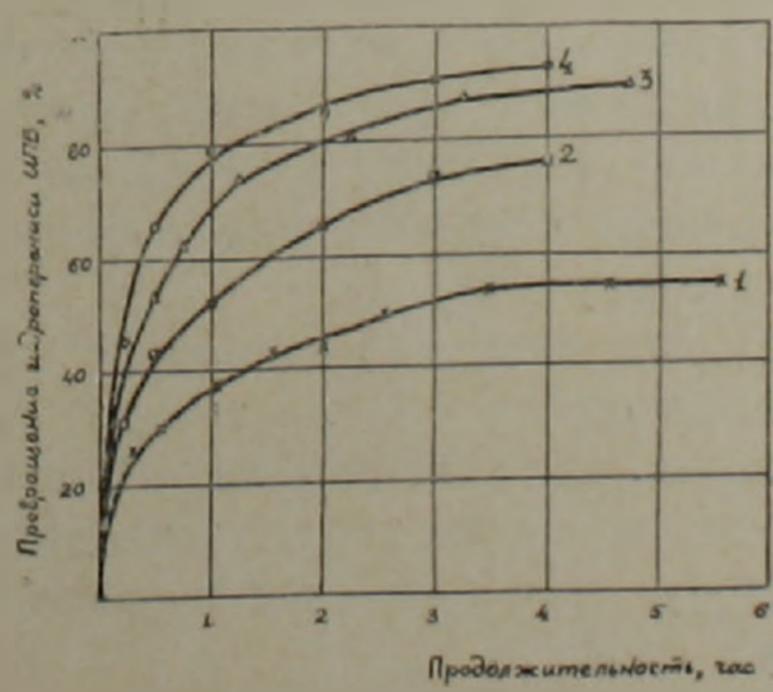


Рис. 1

Разложение гидроперекиси протекает преимущественно по реакции А. Дальнейшее разложение гидроперекиси по реакции Б идет очень медленно, о чем свидетельствует выход кривой 1 в практически горизонтальное направление при $\sim 50\%$ -ом превращении гидроперекиси ИПБ и кривой 2—при $\sim 75\%$ -ом превращении. При молярном соотношении эфир: гидроперекись ИПБ (1,5–2,0)/1,0 разложение гидроперекиси при указанных условиях протекает с 90–93,0%-ным превращением за 3–4 часа (рис. 1, кривые 3 и 4 соответственно).

По окончании реакции из охлажденных продуктов реакции выпадают белые кристаллы, которые после перекристаллизации из гептана имеют т. пл. 67–68°C. Элементарный анализ дидецилового эфира сульфоксид-ди-валериановой кислоты:

С найдено 68,32–68,18%; вычислено 67,94%,

Н найдено 11,29–11,42%; вычислено 10,94%,

S найдено 5,69–5,81; вычислено 6,04%.

Из рассмотрения ИК-спектров ди-дециловых эфиров тио- и сульфоксид-ди-валериановой кислоты видно, что в последнем появляется интенсивная полоса поглощения в области 1012 см^{-1} , характерная для сульфоксидной группы, что также является подтверждением того, что разложение гидроперекиси протекает по уравнению А. Таким образом, эфиры тио-ди-валериановой кислоты весьма интенсивно разлагают органическую гидроперекись, что является основанием для возможного использования их как компонентов термостабилизирующих композиций для полиолефинов.

II. *Стабилизация термоокислительной деструкции полипропилена бинарными композициями.* Для стабилизации полипропилена применяли различные композиции моно- и бис-фенолов с эфирами тио-ди-валериановой кислоты. Окисление полипропилена проводили на стандартной окислительной установке⁽¹⁴⁾ при 200°C и давлении кислорода 300 мм рт. ст.

За основной показатель стабилизирующего действия добавок взят индукционный период поглощения кислорода.

Результаты исследований сведены в табл. 1.

Из рассмотрения табл. 1, становится очевидным, что при совместном применении монофенолов и эфиров ТДВК наблюдается значительный синергический эффект, при котором индукционный период окисления полипропилена увеличивается в 4,5–5,0 раз против аддитивного. Значительный синергический эффект характерен и для смеси дилаурил-тио-ди-валериат-ионол.

Из приведенных для сравнения данных по синергическому эффекту три-трет-бутилфенола со стабилизатором „DLTP“ (дилаурил-тио-ди-пропионат) видно, что синтезированные образцы по своим синергическим свойствам не только не уступают этому известному импортному стабилизатору, но и превосходят его по абсолютному значению индукционного периода.

Таблица 1

Синергизм смесей монофенолов с эфирами тио-ди-валериановой кислоты

Концентрация фенола, моль/кг	Концентрация эфира ТДВК, моль/кг	Индукционный период окисления стабилизированного полипропилена, τ мин			
		S [(CH ₂) ₄ COOR] ₂ , где R=			
		n-C ₁₀ H ₂₁	n-C ₁₁ H ₂₃	n-C ₁₂ H ₂₅	.DLTP-*
0,050	0,000	60	60	60	60
0,045	0,005	180	115	180	125
0,040	0,010	270	235	205	145
0,030	0,020	260	270	240	135
0,020	0,030	240	250	265	120
0,010	0,040	90	80	280	60
0,000	0,050	30	25	65	35

* Испытания проводились при температуре = 200°C и P O₂ = 200 мм рт. ст.

Аналогичная картина наблюдается при добавлении эфиров тио-ди-валериановой кислоты к различным бис-фенолам, а также к импортному стабилизатору английского производства марки „Toranol SA“, представляющему собой замещенный трис-фенол.

В табл. 2 сведены результаты испытаний бинарных композиций в качестве термостабилизаторов полипропилена.

Таблица 2

Синергизм смесей некоторых бис- и трис-фенолов с ди-лаурил-тио-ди-валериатом

Стабилизирующая композиция	Концентрация стабилизатора, моль/кг		Индукционный период окисления τ, мин.
	фенол	сульфид	
„Toranol SA“ + ДЛТДВ	0,0150	0,0000	165
	0,0125	0,0025	330
	0,0100	0,0050	300
	0,0075	0,0075	250
	0,0050	0,0100	200
	0,0025	0,0125	90
	0,0000	0,0150	35
Препарат 22—46 + ДЛТДВ	0,0250	0,0000	200
	0,0200	0,0050	680
	0,0150	0,0100	600
	0,0125	0,0125	450
	0,0100	0,0150	160
	0,0050	0,0200	120
	0,000	0,0250	70

В большинстве случаев для стабилизации полимерных материалов рекомендуют применение самых различных эфиров тио-ди-карбоновых кислот, содержащих в спиртовом радикале от 8 до 20—24 ато-

мов углерода. Нами сделана попытка выяснения изменения стабилизирующего действия индивидуальных эфиров тио-ди-валериановой кислоты с увеличением числа углеродных атомов в спиртовом ряду кале от 12-ти до 17.

Вторым стабилизирующим компонентом взят 4,4'-метилен-бис-2,6-ди-трет-бутилфенол (препарат 44—26). Установлено, что общий ход кривых, положение максимума и его величина практически не изменяются при увеличении молекулярного веса эфира ди-валериановой кислоты, хотя последняя несколько снижается.

Отсюда следует вывод, что экономически целесообразнее применять не индивидуальные эфиры ТДВК, а их смеси, приготовленные на базе более доступных и более дешевых промышленных смесей спиртов, например, спиртов $C_{10}-C_{16}$, вырабатываемых Шебекинским химическим комбинатом или спиртов состава $C_{16}-C_{18}$, вырабатываемых из жира Кашалота.

Таблица 3

Синергизм эфиров тио-ди-валериановой кислоты и 4,4'-метилен-бис-(2,6-ди-трет-бутилфенола)

Концентрация препарата 44—26, моль/кг	Концентрация эфира ТДВК, моль/кг	Индукционный период окисления стабилизированного полипропилена, τ мин.							
		S [(CH ₂) ₄ COOR] ₂ , где R =							
		n-C ₁₂ H ₂₆	n-C ₁₃ H ₂₈	n-C ₁₄ H ₃₀	n-C ₁₅ H ₃₂	n-C ₁₆ H ₃₄	n-C ₁₇ H ₃₆	n-C ₁₀ H ₂₂ ÷ n-C ₁₆ H ₃₄	n-C ₁₄ H ₃₀ ÷ n-C ₁₆ H ₃₄
0,0150	0,0010	150	150	150	150	150	150	150	150
0,0125	0,0025	535	540	580	550	475	430	500	480
0,0100	0,0050	450	500	485	530	420	410	420	440
0,0075	0,0075	370	380	325	400	360	370	380	370
0,0050	0,0100	300	310	250	250	300	300	300	310
0,0025	0,0125	190	140	110	120	160	160	150	130
0,0000	0,0150	40	50	40	30	40	50	30	30

Из табл. 3 видно, что эфиры тио-ди-валериановой кислоты, приготовленные на базе упомянутых выше технических смесей спиртов по эффекту стабилизирующего действия не уступают индивидуальным эфирам ТДВК и поэтому могут быть рекомендованы для дальнейших испытаний. Применение их для стабилизации полимерных материалов позволит снизить концентрацию антиоксидантов фенольного типа, которые до настоящего времени являются у нас в стране дефицитом. С другой стороны, в ряде случаев „DLTP“, очевидно, может быть заменен производными тио-ди-валериановой кислоты, производство которых может быть организовано на базе относительно дефицитного сырья. Синтезированные соединения, наконец, представляют интерес для производства белых (или слабоокрашенных) синте-

тических материалов, на базе которых могут быть приготовлены некоторые виды синтетических вслокон.

Московский институт нефтехимической и газовой промышленности им. И. М. Губкина
Институт химической физики АН СССР

Հայկական ՍՍՀ ԳԱ ակադեմիկոս Վ. Ի. ԻՍԱԳՈՒԼՅԱՆՑ, Վ. Ա. ՏՐՈՖԻՄՈՎ, Պ. Ի. ԼԵՎԻՆ,
Զ. Բ. ՉԵԼՆՈԿՈՎԱ

Ֆենոլների և թիոդիվալերիանաթթվի էսթերների խառնուրդների սինթեզի գծեր

Հայտնի է, որ թիոդիվալերիանաթթուների էսթերները կիրառվում են որպես սինթեզիստներ պոլիմերների ստաբիլիզացիայի համար:

Սույն աշխատանքում ցույց է տրված, որ հեշտ մատչելի թիոդիվալերիանաթթվի էսթերների խառնուրդները ֆենոլների հետ որպես ստաբիլիզատորներ ոչ միայն չեն զիջում հայտնի պրեպարատներին, այլև որոշ տեսակետից գերազանցում են նրանց:

Վերոհիշյալ ազդեցության մեխանիզմը պարզելու նպատակով ուսումնասիրված է թիոդիվալերիանաթթվի դիդեցիլային էսթերի ռեակցիան իզոպրոպիլբենզոլի հիդրոպերօքսիդի հետ. ցույց է տրված, որ այդ ռեակցիայի արդյունքն է սուլֆօքսիդիվալերիանաթթվի դիդեցիլային էսթերը:

Л И Т Е Р А Т У Р А — Գ Ր Ա Կ Ա Ն Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

¹ Франц. пат. 1176735 (1959). ² К. А. Золотарева и др., Сб. Синтез и исследование эффективности стабилизаторов для полимерных материалов, Центр. Черноземн. книжн. изд. Воронеж, стр. 16, 1965. ³ П. А. Курпичников и др. там же, стр. 61. ⁴ Франц. пат. 1389381 (1965); СА 63, 4, 4452 (1965). ⁵ Англ. пат. 992023 (1965); Plast. Abs., 7, 20, 3570 (1965). ⁶ Англ. пат. 1001062 (1961) С. А. 63, 9, 11801 (1965). ⁷ Англ. пат. 951932 (1964) РЖХ, 15 с 378 (1966). ⁸ Англ. пат. 1039114 (1966) Plast. Abs. 8 34, 6799 (1966). ⁹ Австр. пат. 226960 (1963) РЖХ, 70 с 654 п (1966). ¹⁰ И. А. Шляпкина, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Высокомолекулярные соединения, VIII, 8, 1401 (1966). ¹¹ Михайлов и др. Авт. свид. СССР 168005 (1965); Бюл. изобрет. и товарных знаков, 3, 61 (1965). ¹² А. Н. Несмеянов и др. в сб. „Химическая переработка нефтяных углеводородов“, АН СССР, стр. 303, М., 1956. ¹³ А. Н. Несмеянов, Избранные труды, т. 3, АН СССР, М., 1952. ¹⁴ П. И. Левин, А. Ф. Луковников, М. Б. Нейман, М. С. Хлопьянкина, Высокомолек. соед., 3, 1243 (1961).