

УДК

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик АН Армянской ССР В. И. Исагулянц

П. И. Левин, Э. С. Бородин, В. А. Трофимов

**Стабилизация термоокислительной деструкции технического  
 полиэтилена Н. Д. синергетическими композициями  
 антиоксидантов**

(Представлено 10/X 1972)

Одним из наиболее перспективных путей повышения эксплуатационных свойств полимерных материалов является применение синергетических композиций антиоксидантов, обеспечивающих эффективную защиту их от термоокислительной деструкции при относительно малых концентрациях.

Несомненный практический интерес (особенно для стабилизации полиолефинов) представляют композиции пространственно затрудненных фенолов с эфирами тиодикарбоновых кислот.

Высшие эфиры тиодикарбоновых кислот (тиодиксусной, 3,3'-тиодипропионовой) хорошо совмещаются с полиолефинами, не окрашивают их в процессе переработки <sup>(1)</sup>, усиливают ингибирующее действие многих термо- и светостабилизаторов <sup>(2)</sup>. В ряде стран они, как токсикологически безвредные, допущены для изготовления полимерных упаковочных пленок, имеющих непосредственный контакт с пищей <sup>[1]</sup>.

Ранее нами было показано, что высшие эфиры 5,5'-тиодивалериановой кислоты, содержащие от 10 до 18 атомов углерода в спиртовых радикалах, проявляют ярко выраженный синергетический эффект с различными моно-, бис- и трис-фенолами при ингибировании окисления изотактического полипропилена <sup>(3-4)</sup>.

В настоящей работе приведены результаты исследований по ингибированию окисления промышленных образцов полиэтилена низкого давления, выпускаемого Грозненским химкомбинатом, бинарными композициями антиоксидантов, содержащих в своем составе антиоксидант 22—46 и некоторые симметрично замещенные диалкилсульфиды. Синтез и свойства последних приведены в работах <sup>(5-7)</sup>.

Окисление полиэтилена проводили на стандартной окислительной установке <sup>(8)</sup> при температуре 200°C и давлении кислорода 300 мм рт. ст. Из рис. 1 и 2 видно, что как индивидуальные симметрично

замещенные диалкилсульфиды (ди-*n*-децил-, ди-*n*-ундецил-, ди-*n*-додецил- и ди-*n*-трет.бутилфенил-5,5'-тиодивалернаты), так и сульфиды, приготовленные на технических смесях спиртов (ди-*n*-децил-гексадецил- и ди-*n*-гексадецил-октадецил-5,5'-тиодивалернаты) являются синергистами и по эффективности находятся на уровне дилаурилтиодипропионата («ДЛТДР»).

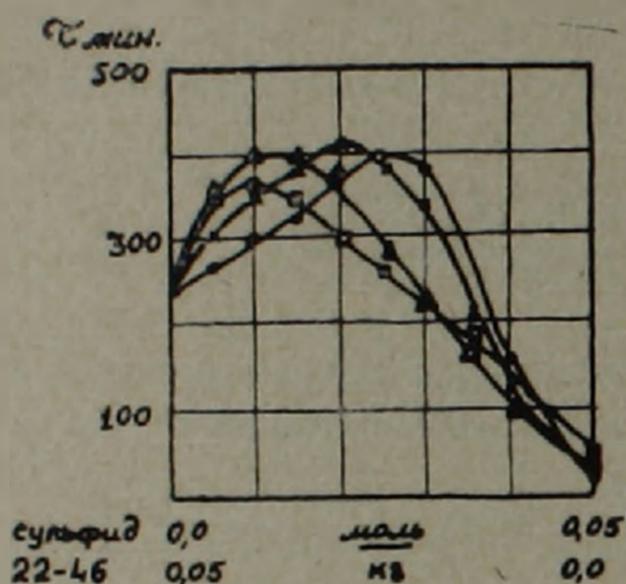


Рис. 1

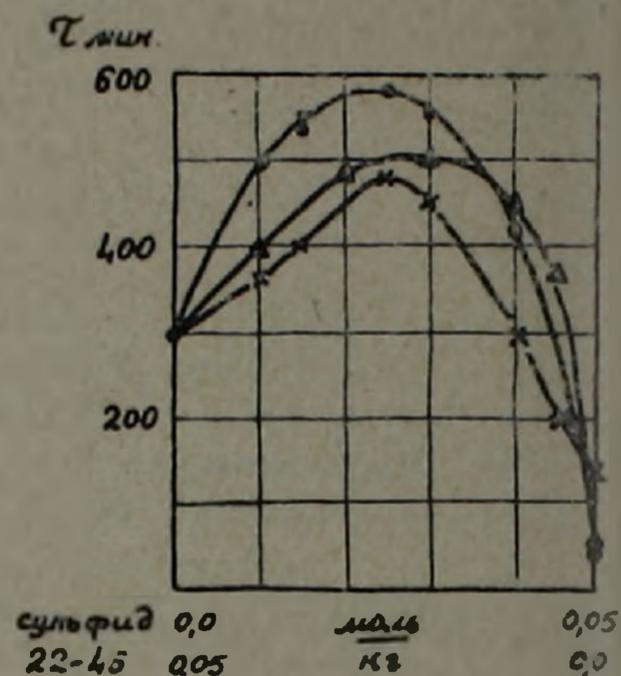
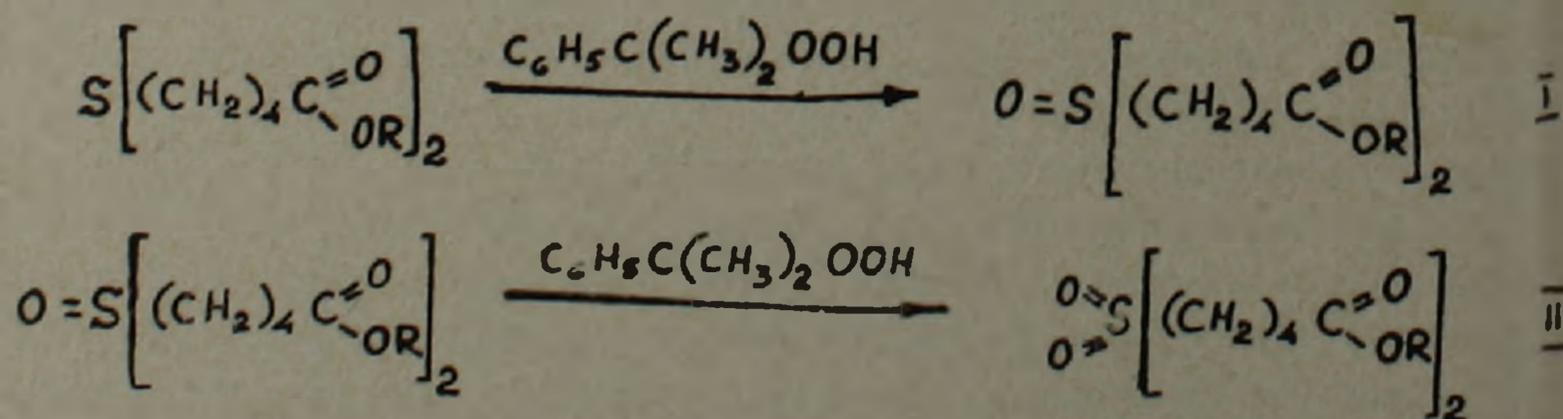


Рис. 2

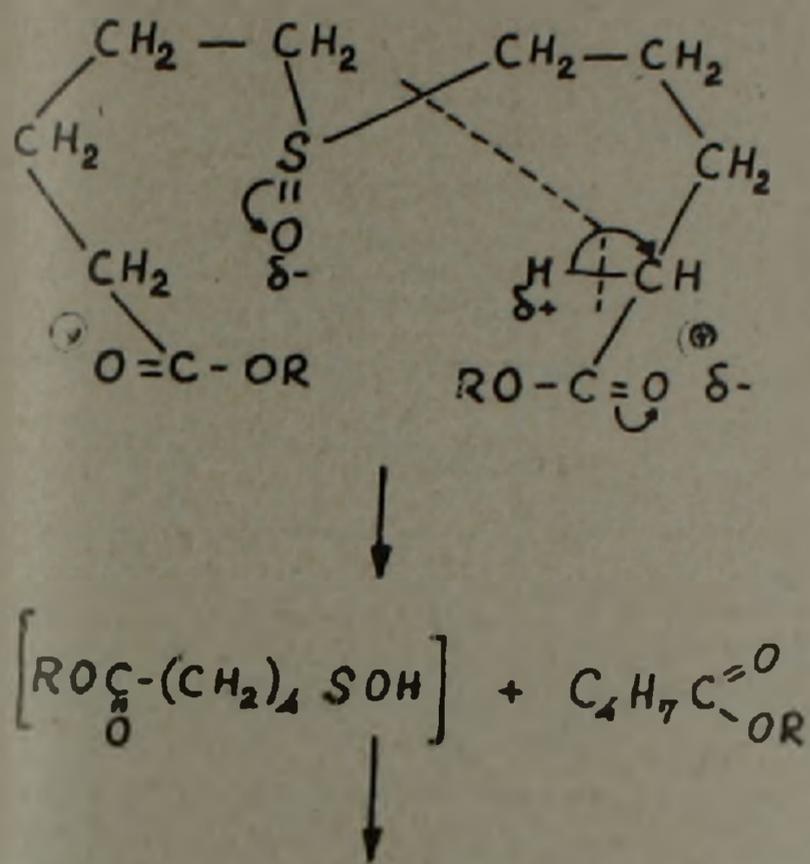
Синергизм, возникающий при использовании таких систем, очевидно, связан с тем, что фенольный компонент (в данном случае, антиоксидант 22—46) дезактивирует свободные радикалы, ведущие процесс термоокисления, а высшие эфиры 5,5'-тиодивалериановой кислоты разлагают полимерные гидроперекиси с малым выходом радикалов в объем, сами при этом превращаясь в соответствующие сульфокиссы.

При изучении взаимодействия высших эфиров тиодивалериановой кислоты с модельными низкомолекулярными органическими гидроперекисями (гидроперекись изопропилбензола) установлено, что при умеренных температурах (20—80°C) в разложении гидроперекиси принимает участие лишь исходный диалкил-5,5'-тиодивалериат. Образующийся при этом диалкил-5,5'-сульфоксодивалериат, по-видимому, существенных химических превращений не претерпевает<sup>(3)</sup>.



В условиях ингибирования окисления полиэтилена и. д. при более высокой температуре (200°C), возможно, и имеет место разложение полимерной гидроперекиси по уравнению II. Однако немаловажное значение здесь могут иметь и термические превращения высших эфиров 5,5'-сульфоксодивалериановой кислоты, стабильных лишь до 170°C<sup>(4)</sup>.

Экспериментально нами было показано, что при температуре 200—220°C они практически количественно разлагаются как на воздухе, так и в атмосфере инертного газа (аргон) с образованием многокомпонентной смеси органических и неорганических продуктов, по-видимому, по схеме:



серусодержащие органические продукты, S, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>O

(смесь изомеров эфиров пентеновых кислот)

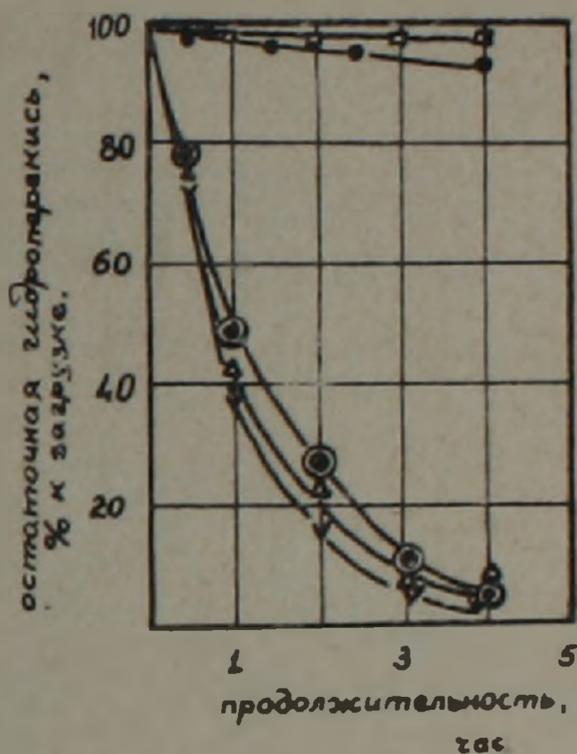


Рис. 3

Ниже приведены результаты исследований по разложению гидроперекиси изопропилбензола в среде *n*-декана ди-(*n*-трет.бутилфенил)-5,5'-тиодивалериатом, ди-*n*-децил-5,5'-тиодивалериатом, ди-*n*-децил-5,5'-сульфоксодивалериатом и серусодержащими органическими соединениями, выделенными из продуктов термического разложения последнего на воздухе при температуре 220°C. Разложение гидроперекиси проводили при температуре 80°C по методике, описанной ранее (3).

Из рис. 3 видно, что разложение гидроперекиси изопропилбензола в присутствии сульфида в указанных условиях в основном заканчивается за 3,5—4,0 часа. Соответствующие этим сульфидам сульфоокись и сульфон гидроперекись практически не разлагают. В то же время серусодержащие органические продукты термического разложения ди-*n*-децил-5,5'-сульфоксодивалериата вновь способны разлагать гидроперекись в этих условиях. При этом по эффективности они не уступают исходному сульфиду.

Изучена сравнительная эффективность действия указанных соединений как синергистов при ингибировании окисления полиэтилена и д. на окислительной установке. Как видно из рис. 4, максимальную эффективность проявляет композиция антиоксидант 22—46 + ди-*n*-децил-5,5'-тиодивалериат. Композиции ди-*n*-децил-5,5'-сульфоксодивалериата (и серусодержащих органических продуктов разложения его) с антиоксидантом 22—46 также проявляют синергетическое действие, однако оно выражено гораздо слабее.

Таким образом, существенный вклад в результирующее действие высших эфиров 5,5'-тиодивалернановой кислоты как синергистов вносят вторичные продукты их превращений: соответствующие им сульфокисли и продукты их термических превращений.

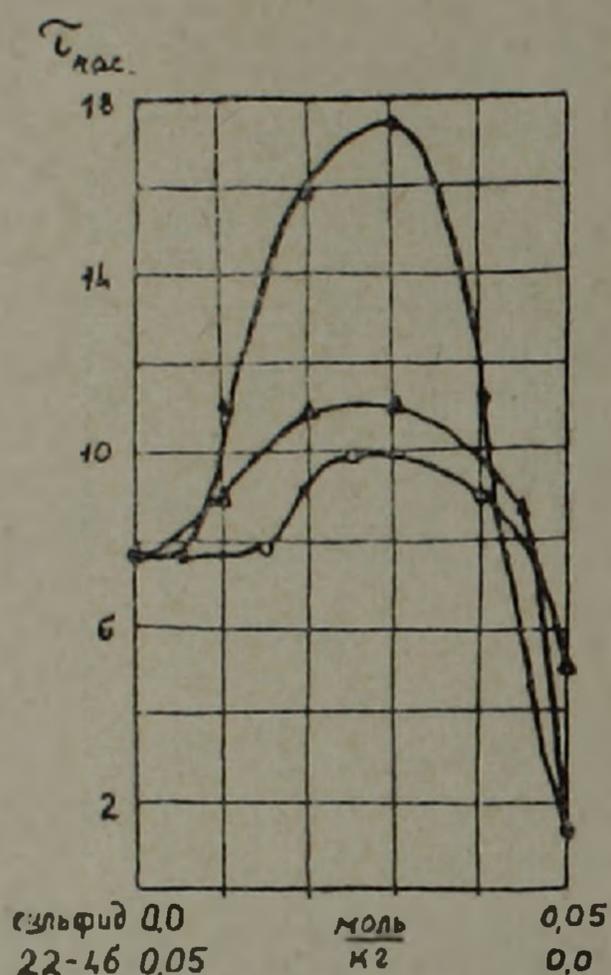


Рис. 4

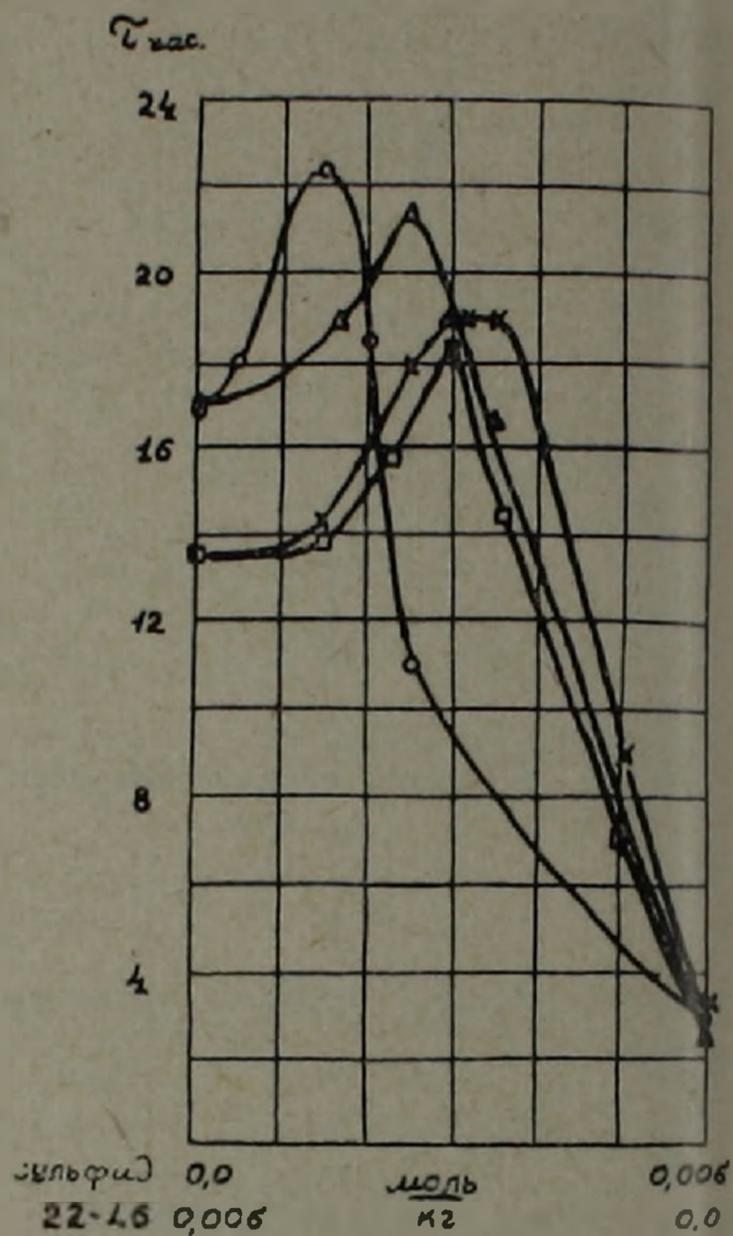


Рис. 5

Синергетическое действие рассмотренных выше композиций антиоксиданта 22—46 с эфирами 5,5'-тиодивалернановой кислоты изучено и в условиях вальцевания. Испытания проводили в соответствии с МРТУ-6-05-890-66 с некоторыми изменениями. За основной показатель эффективности действия композиции был принят период вальцевания образца до ломкости\*. Температура вальцевания 155—160°C. Результаты испытаний показаны на диаграммах зависимости периода вальцевания образца полимера до ломкости от состава стабилизирующей композиции в пределах постоянной суммарной молярной концентрации (рис. 5). Из рисунка видно, что во всех случаях имеет место усиление ингибирующего действия антиоксиданта 22—46 в присутствии производных 5,5'-тиодивалернановой кислоты.

Следовательно, эти композиции антиоксидантов являются синергетическими и в условиях вальцевания, приближающихся к условиям переработки полимера, когда он подвергается как термоокислительной деструкции, так и механодеструкции.

Московский Ордена Трудового Красного Знамени  
Институт нефтехимической и газовой промышленности  
им. И. М. Губкина

\* Вместо сохранения морозостойкости образца в течение 4 часов.

Ցածր ննշման պոլիէթիլենի թերմաօքսիդիչ ֆայֆայման կայունացումը  
անօքսիդիչների սինեթետիկ խառնուրդներով

Սույն աշխատանքում ուսումնասիրված է ցածր ննշման պոլիէթիլենի արտադրական նմուշների օքսիդացման արգելակումն անօքսիդիչների խառնուրդներով, որոնք պարունակում են անօքսիդիչ 22—46 և 5,5 թիոդիվալերիանաթիվի էսթերներ:

Ցույց է տրված, որ վերջիններս որպես սինեթետներ շեն զիջում նույն նպատակի համար օգտագործվող հայտնի սինեթետներին՝ դիլատորի-թիոդիպրոպիոնատին:

ЛИТЕРАТУРА — ԿՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- <sup>1</sup> И. П. Маслова, Н. А. Глазунова, Л. А. Пугачева. В сб. Синтез и исследование эффективности химикатов-добавок для полимерных материалов, вып. 2, Изд. «Тамбовская правда», Тамбов, 1966. <sup>2</sup> J. Vogt, Chem., Phys. u. Technol. d. Kunststoffe in Einzeldarst., В. 10, Berlin — Heidelberg — New York, s. 142, 1966. <sup>3</sup> В. И. Исагулянц, П. И. Левин и др., ДАН Арм. ССР, (в печати). <sup>4</sup> В. И. Исагулянц, П. И. Левин и др., В сб. Синтез и исследование эффективности химикатов для полимерных материалов, вып. 3, Изд. «Тамбовская правда», Тамбов, 1969. <sup>5</sup> В. И. Исагулянц, В. А. Трофимов, Т. М. Чехарина, «Химическая промышленность», 5, 326 (1969). <sup>6</sup> В. И. Исагулянц, В. А. Трофимов и др., ЖПХ, 43, 9, 2119 (1970). <sup>7</sup> Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер и др., ДАН СССР, 151, 148 (1963). <sup>8</sup> Д. Г. Победимский А. Л. Бучаченко, «Известия АН СССР», сер. хим., 12, 2720 (1968).