

УДК 66.094.38

**ВЗАЙМОЕ УСИЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ АНТИОКСИДАНТОВ
(СИНЕРГИЗМ)**

**III. ПРОЯВЛЕНИЕ СИНЕРГИЗМА В СМЕСЯХ АЛКИЛИРОВАННОГО
ФЕНОЛСУЛЬФИДА С НЕКОТОРЫМИ ЭФИРАМИ ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ**

**П. И. Левин, П. А. Кирпичников, А. Ф. Луковников,
М. С. Хлоплянкина**

Явление синергизма, как это показано было ранее [1,2], широко распространено при взаимном действии смесей антиокислителей, в частности таких, как амины и серусодержащие соединения. Усиление эффективности в ряде случаев настолько велико, что применение смесей для целей стабилизации полимеров становится более выгодным, чем использование индивидуальных соединений.

В этом направлении наиболее перспективными являются, очевидно, соединения, приготовленные на базе фенолов, поскольку они, в отличие от аминов, не будут окрашивать бесцветные полимерные материалы. В связи с этим в настоящей работе мы провели исследование взаимного действия некоторых эфиров фосфористой кислоты с одним из представителей алкилированных фенолсульфидов — 2,2'-ди-(6-трет.бутил-4-метилфенол)сульфидом, который известен в промышленной практике как антиоксидант САО-6. Этот антиоксидант широко используется для стабилизации бесцветных полимерных изделий и светлых резин.

В работе* была исследована стабилизирующая эффективность смесей антиоксиданта САО-6 с некоторыми полными эфирами фосфористой и эфирами пирокатехинфосфористой кислоты, представленными в таблице.

Наименование	Формула	Физические свойства	Условное обозначение
2,6-трет. Бутил-4-метилфениловый эфир пирокатехинфосфористой кислоты		Бесцветное кристаллическое вещество, т. пл. 86—87°, т. кип. 183°/1 мм	ПКИФ
α-Нафтиловый эфир пирокатехинфосфористой кислоты		Бесцветное кристаллическое вещество, т. пл. 86—87°	ПК-α-НФ
Фосфит продукта реакции фенола со стиролом (П-24)		Вязкая жидкость соловьино-желтого цвета	ФП-24
Тринонилфенилfosfит (полигард)		Вязкая бесцветная жидкость	ТНФ
Три-n-трет. бутилфенилфосфит		То же, т. кип. 226—253°/1,5 мм	ТТБФФ

* В работе принимала участие М. Н. Вахмянина.

Использованные в работе 2,6-трет.бутил-4-метилфениловый (ПКИФ) и α -нафтиловый (ПК- α -НФ) эфиры пирокатехинфосфористой кислоты и ТТБФФ были синтезированы, как описано в работе [3]; синтез ФП-24 осуществлен по прописи в работе [4], а препарат ТНФ был промышленного изготовления.

Исследование эффективности соединений производили на примере реакции окисления изотактического полипропилена при 200° и давлении кислорода 200 м.м. При этом регистрировался период индукции процесса окисления.

Период индукции окисления неингибионного полипропилена при указанных условиях составлял 3–5 мин.

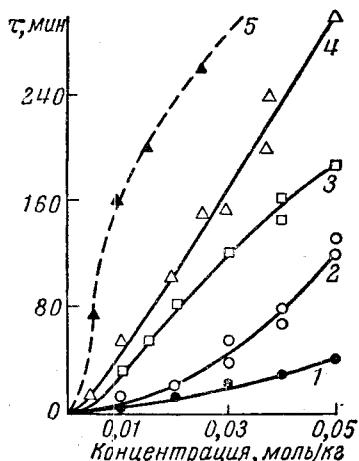


Рис. 1

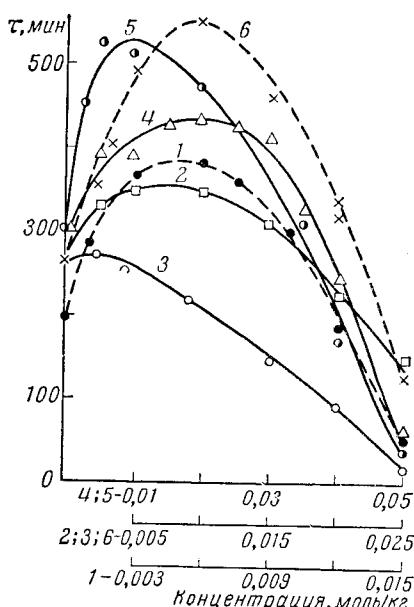


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость периода индукции (τ) от концентрации антиоксидантов в реакции окисления полипропилена при 200° и давлении кислорода 200 м.м:

1 — тринонапфенилфосфит; 2 — фосфит продукта П-24; 3 — α -нафтиловый эфир пирокатехинфосфористой кислоты; 4 — 2,6-трет. бутил-4-метилфениловый эфир пирокатехинфосфористой кислоты; 5 — 2,2'-ди-(6-трет. бутил-4-метилфенол)сульфид.

Рис. 2. Зависимость периода индукции от молярного соотношения САО-6 в смеси:
1,6 — с ПКИФ; 2 — с ПК- α -НФ; 3 — с ФП-24; 4 — с ТТБФФ; 5 — с ТНФ. Суммарные концентрации моль/кг: 1 — 0,015; 2,3 и 6 — 0,025; 4 и 5 — 0,05.
Полипропилен, 200° , 200 м.м

Зависимость периода индукции (τ) ингибионного процесса от концентрации индивидуальных фосфитов представлена на рис. 1. Как видно, стабилизирующая эффективность падает в ряду ПКИФ > ПК- α -НФ > ФП-24 > ТНФ, причем эфиры пирокатехинфосфористой кислоты являются значительно более эффективными антиоксидантами. Характерно, что для всех эфиров наблюдается наличие критической концентрации (вблизи 0,005 моль/кг), ниже которой эфиры практически не затормаживают процесс окисления. Критические концентрации ингибиторов в реакциях окисления углеводородов тщательно изучены в работе [5].

В тех же условиях фенолсульфид (САО-6) является более эффективным антиокислителем, нежели самый сильный из рассмотренных фосфитов (ПКИФ). Так, при концентрации сульфита 0,005 моль/кг $\tau = 75$ мин., при 0,025 моль/кг $\tau = 250$ мин. и при 0,05 моль/кг — 300 мин.

Смешение фосфитов с сульфидом приводит, как показали наши опыты, практически во всех случаях к проявлению синергизма. На рис. 2 представлена зависимость периода индукции от молярного соотношения фос-

фит : сульфид в смеси. Отчетливо видно, что заметное усиление эффективности наблюдается при молярном соотношении компонент 3 : 2 для смесей САО-6 с ПКИФ, ПК- α -НФ и ТТБФФ при соотношении 9 : 1 для ТНФ и ФП-24. Далее была исследована зависимость периода индукции от суммарной концентрации смеси. Для этого составляли смесь антиоксидантов в соотношении, определяемом положением максимума кривых на рис. 2, и разные концентрации этой смеси вводили в полимер. Эта зависимость представлена на рис. 3. Характерно, что вид кривых $\tau = f(\Sigma c)$

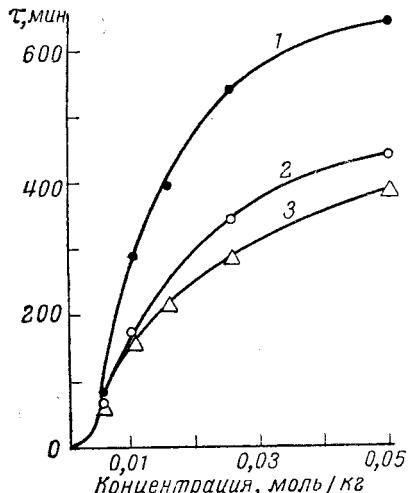


Рис. 3. Зависимость периода индукции от суммарной концентрации смеси, взятой в соотношении, определяемом максимумом синергической кривой:
1 — с ПКИФ; 2 — с ПК- α -НФ; 3 — с СФП-24

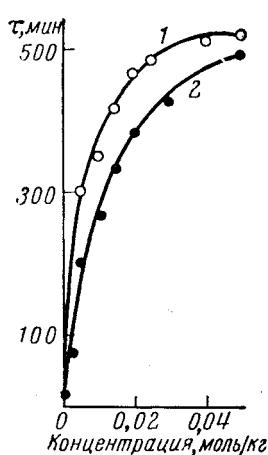


Рис. 4. Изменение периода индукции с изменением концентрации САО-6 при постоянной (0,005 моль/кг) концентрации ПКИФ (1) и ПК- α -НФ (2)

аналогичен виду кривых для индивидуальных соединений. Имеет место критическая точка при малых значениях суммарной концентрации, а при высоких концентрациях кривая приближается к пределу.

Из сопоставления рис. 1 и рис. 3 следует, что ПКИФ не только является наиболее сильным антиоксидантом, но также более склонен к проявлению синергизма в смесях с САО-6. Абсолютные значения величин периодов индукции для смесей при равных концентрациях значительно превосходят таковые для индивидуальных соединений. Это является наглядным доказательством преимущества использования смесей рассмотренных соединений по сравнению с индивидуальными соединениями.

Интересным также является и то обстоятельство, что высоких значений периодов индукции можно достичь не только повышением суммарной концентрации компонент, взятых в определенном соотношении, но также увеличением концентрации одного из компонент при постоянной концентрации другого. Так, на рис. 4 показано, как влияет увеличение концентрации САО-6 при неизменной концентрации эфиров пиракатехин-фосфористой кислоты. Видно, что особенно резкое увеличение эффективности смеси наблюдается при малых концентрациях компонент смеси. Так, период индукции возрастает с 10—15 до 300 мин. при добавлении к полимеру, содержащему 0,005 моль/кг ПКИФ, такого количества САО-6, чтобы обеспечить его концентрацию 0,005 моль/кг. В то же время увеличение концентрации ПКИФ до 0,01 моль/кг приводит к повышению периода индукции только до 50—55 мин. Дальнейшее увеличение концентрации сульфида повышает период индукции, но не так резко, как вначале. Аналогичная

Картина наблюдается, если при постоянной концентрации САО-6 изменять концентрацию фосфитов.

Таким образом, смеси алкилированных фенолсульфидов с полными эфирами фосфористой (а также пирокатехин- или α -нафтольфосфористой) кислоты являются очень эффективными стабилизаторами таких полимеров как полипропилен и др.

Выводы

На примере окисления изотактического полипропилена показано, что полные эфиры фосфористой кислоты, являясь сравнительно хорошими антиоксидантами, склонны к проявлению синергизма в смесях с алкилированными фенолсульфидами. Достигаемый при этом эффект значительно превосходит эффективность индивидуальных соединений.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
23 XII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. П. И. Левин, А. Ф. Луковников, М. С. Хлоплянкина, М. Б. Нейман, Высокомолек. соед., 3, 1244, 1961.
2. М. С. Хлоплянкина, А. Ф. Луковников, П. И. Левин, Высокомолек. соед., 5, 195, 1963.
3. П. А. Кирпичников, Тезисы докладов на совещании по старению и стабилизации полимеров, Изд. АН СССР, М., 1961.
4. А. П. Бугакова, В. В. Михайлов, В. М. Отмакова, Г. Г. Кондратьева, Тезисы докладов на совещании по старению и стабилизации полимеров, Изд. АН СССР, М., 1961.
5. А. Б. Гагарина, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, Тезисы докладов на совещании по старению и стабилизации полимеров, Изд. АН СССР, М., 1961.

SYNERGISM OF ANTIOXIDANTS. III. SYNERGISM OF ALKYLATED PHENOL SULFIDE AND CERTAIN PHOSPHOROUS ACID ESTERS

P. I. Levin, P. A. Kirpichnikov, A. F. Lukovnikov, M. S. Khlopelyankina

Summary

It has been shown on the example of isotactic polypropylene oxidation that phosphorous acid esters are comparatively good antioxidants. They manifest synergism in combination with alkylated phenolsulfides, the combined effect being much greater than that of the individual compounds, separately.