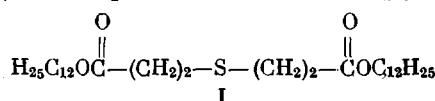


УДК 678.742:66.081

ТЕРМОСТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Н. В. Михайлов, М. Г. Плешаков

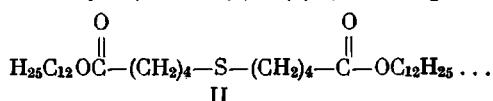
Среди большого количества исследованных и применяемых в промышленности против термоокислительной деструкции стабилизаторов для полиолефинов (полиэтилена, полипропилена) важное значение принадлежит дилауриловому эфиру тиодипропионовой кислоты (ДЛТДП) [1]



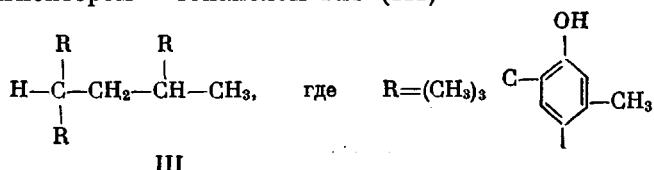
При использовании одного ДЛТДП в качестве ингибитора он проявляет слабый эффект, но в присутствии фенольных компонентов его эффективность резко возрастает [1]. Это явление (синергизм) широко известно в области стабилизации полимеров.

Естественно возникает вопрос, каков механизм действия ДЛТДП, какие элементарные группы этого соединения являются наиболее ответственными за ингибирование? При рассмотрении в этом аспекте строения молекулы ДЛТДП в первую очередь следует обратить внимание на два фактора: во-первых, как влияет на эффективность ДЛТДП строение спиртового радикала и, во-вторых, какое влияние оказывает расстояние между атомом серы и карбонильной группой.

В данном исследовании рассматривается только второй вопрос, а именно: какова будет эффективность дилаурилового эфира тиодивалериановой кислоты (ДЛТДВ), в котором расстояние между атомом серы и CO-группами определяется не двумя, как в ДЛТДП, а четырьмя атомами углерода



Для этого исследовано термостабилизирующее действие по отношению к полипропилену I и II как в отдельности, так и в смеси с известным фенольным ингибитором — топанолом КА (III)



Экспериментальная часть

Для опытов использовали порошкообразный полипропилен с характеристической вязкостью 4,5. Эффективность вводимых добавок определяли по величине индукционного периода термоокислительного процесса, измеряемого обычным методом [2]. Поскольку период индукции является не однозначной характеристикой эффективности действия ингибиторов [3], в частности для полипропилена, то определяли еще и из-

менение характеристической вязкости полимера после прогрева (140° , 5 час.), которую измеряли в декалине при 135° ; стабилизаторы вводили в полимер с помощью ацетона. Изучали зависимость периода индукции от концентрации I, II, III, а также их смесей. Концентрацию применяемых добавок изучали в пределах 0,25—1% от веса полимера.

Кинетические кривые поглощения кислорода полипропиленом (ПП) при 200° и давлении кислорода 200 мм рт. ст. с введенными в ПП различными количествами ингибиторов и их смесей приведены на рис. 1, 2. Из рис. 1 следует, что кинетика поглощения полимером кислорода подчиняет-

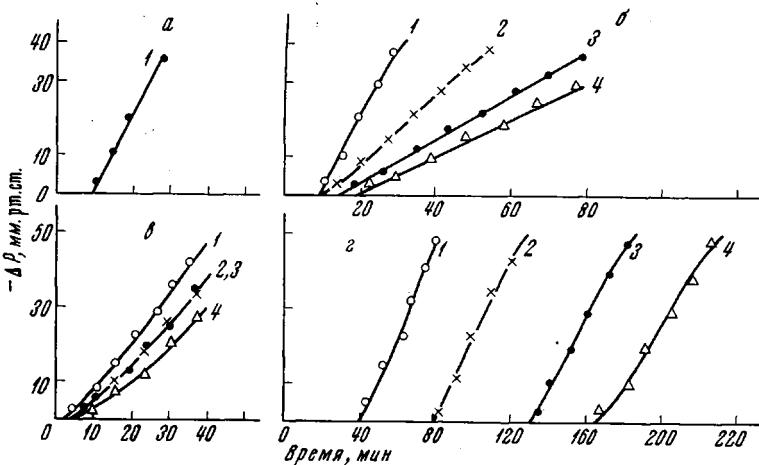


Рис. 1. Кинетика окисления полипропилена в присутствии различных ингибиторов в зависимости от концентрации при 200° и давлении кислорода 200 мм рт. ст.:

a — без стабилизатора; *б* — ДЛТДП; *в* — ДЛТДВ; *г* — топанол КА;
1—4 — 0,25; 0,50; 0,75 и 1,00% соответственно

ся уравнению химической реакции нулевого порядка. Но поскольку термоокислительные процессы в полимере протекают по радикальному механизму, то наблюдаемые кинетические закономерности поглощения кислорода полимером в присутствии ингибиторов, а следовательно и величины индукционных периодов, не отражают действительное протекание процессов термоокислительного распада полимера. Это предположение хорошо подтверждается экспериментальными данными табл. 1, характеризующими отсутствие корреляции между индукционными периодами и деструкцией полимера, определяемой изменением характеристической вязкости. Из рис. 1 видно, что ингибиторы I и II почти не тормозят окисление полимера даже в количестве 1%. Период индукции для них 10—20 и 5—3 мин. соответственно. Топанол КА проявляет больший эффект особенно с увеличением концентрации. Кинетика окисления полипропилена, стабилизированного смесью I + III и II + III, приведена на рис. 2, из которого видно, что при использовании I и II в смесях с III разница между ними в эффективности очень резкая,

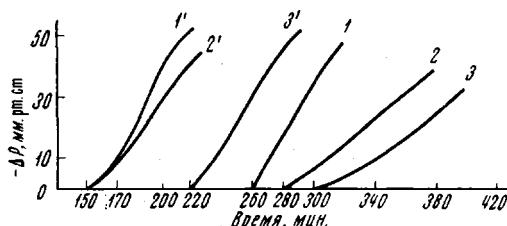


Рис. 2. Кинетика окисления полипропилена в присутствии смесей ингибитора в зависимости от концентрации (температура -200° , давление кислорода 200 мм рт. ст.):
1 — 0,75% топанола КА + 0,25% ДЛТДП; 2 — 0,50% топанола КА + 0,50% ДЛТДП; 3 — 0,25% топанола КА + 0,75% ДЛТДП; 1' — 0,75% топанола КА + 0,25% ДЛТДВ; 2' — 0,50% топанола КА + 0,50% ДЛТДВ; 3' — 0,25% топанола КА + 0,75% ДЛТДВ

кинетика окисления полипропилена, стабилизированного смесью I + III и II + III, приведена на рис. 2, из которого видно, что при использовании I и II в смесях с III разница между ними в эффективности очень резкая,

чего не наблюдалось в случае их индивидуального применения. Эффект взаимного усиления при использовании ингибиторов хорошо иллюстрируется зависимостью индукционного периода от концентрации стабилизатора в полимере, показывающей заметное отклонение от правила аддитивности. В случае смесей отличаются не только величины периодов (300 и 220, 280 и 150, 260 и 150 мин.), но и наклон кривых окисления для I + III и II + III (особенно для кривых 2 и 3 на рис. 2, а, б), что указывает на большую эффективность смеси I + III по сравнению с II + III.

Таблица 1

Влияние стабилизаторов на период индукции и характеристическую вязкость полимера

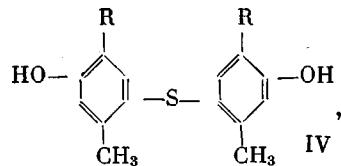
Стабилизатор	Концентрация стабилизатора, % от веса полимера	Период индукции ($T = 200^\circ$, $p = 200 \text{ мм рт. ст.}$; мин.)	Характеристическая вязкость после прогрева (140° , 5 час.)
Без стабилизатора	—	9	0,03
I	0,25	10	0,03
	0,50	12	3,20
	0,75	15	3,90
	1,00	20	4,20
II	0,25	5	0,03
	0,50	7	0,03
	0,75	8	0,04
	1,00	9	0,03
III	0,25	40	4,30
	0,50	80	4,25
	0,75	130	4,20
	1,00	165	4,40
III + I	0,25+0,75	300	4,30
	0,50+0,50	280	4,40
	0,75+0,25	270	4,40
III + II	0,25+0,75	220	4,10
	0,50+0,50	150	4,30
	0,75+0,25	150	4,30

Изменение характеристической вязкости (табл. 1) также резко различается в случае индивидуального применения I и II, начиная с концентрации 0,5% и выше. Таким образом, эффективность I выше по сравнению с II (за исключением периодов индукции). Наиболее существенным фактом экспериментальных данных по эффективности ингибирующего действия стабилизаторов I, II, III и их смесей, приведенных в табл. 1, является явное расхождение индукционных периодов и характеристических вязкостей полимера, подвергнутого ингибициальному термоокислительному распаду. Этот факт не является новым, впервые наблюдался в работе [3] и следовательно может рассматриваться как достаточно убедительное подтверждение того, что только индукционные периоды не могут характеризовать эффективность стабилизаторов. Для объяснения различной эффективности I и II в смеси с III, а также различного влияния I и II на изменение характеристической вязкости полипропилена после прогрева (табл. 1) целесообразно вначале проанализировать накопленный экспериментальный материал, относящийся к данному вопросу [1—4].

Известно, что стабилизаторы полипропилена, в том числе и ДЛТДП, при повышенной температуре (выше 100°) разлагаются, а продукты разложения могут играть роль истинных ингибиторов. В частности, разложение I идет таким образом, что сложноэфирные группы сохраняются, а сульфидные группы исчезают. Эти данные были получены при помощи ингибиторов, меченых радиоактивными изотопами. Окисляющийся полимер

(полипропилен), содержащий обычный ингибитор и ДЛТДП, меченный S^{35} , периодически анализировали, причем наблюдали медленное, но непрерывное уменьшение радиоактивности полимера; одновременно увеличивалось количество радиоактивных продуктов, не экстрагирующихся из полимера бензолом.

Эти наблюдения подтверждают предположение о том, что в процессе ингибирования полипропилена стабилизатором ДЛТДП происходит частичный разрыв связей C—S, и некоторое количество серусодержащих продуктов распада соединяется с макромолекулами полипропилена. Следует отметить, что разрыв C—S-связи происходит не только при использовании соединений R—S—R, где R — алифатические радикалы, но и в том случае, если R — арильные радикалы. Так, полипропилен, ингибиравший 4,4'-тио-бис-(2-трет.бутил-5-метилфенолом) (IV) с S^{35} , показал сравнительно быструю потерю радиоактивности, происходящую по мере окисления, а также повышение радиоактивности остатка, получающегося после экстракции продукта бензолом.



где R = трет.С₄Н₉.

Эти результаты также указывают на частичное разложение IV, протекающее в процессе окисления полипропилена и на связывание серусодержащих фенольных остатков полимером. Интересные данные, приведенные в табл. 2, были получены также в опытах с применением аналогов серусодержащего ингибитора — ДЛТДП.

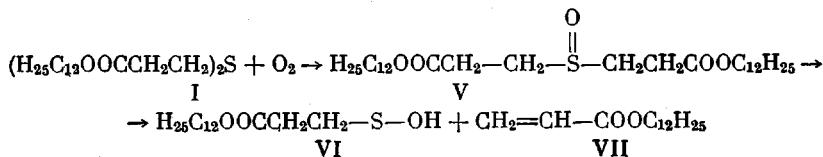
Таблица 2
Устойчивость полипропилена к окислению воздухом при 150°

Соединение, №	Соингибитор к ингибитору IV	Период устойчивости полипропилена, сутки	Соединение, №	Соингибитор к ингибитору IV	Период устойчивости полипропилена, сутки
1	(H ₂₅ C ₁₂ OOCCH ₂ CH ₂) ₂ S	43	5	(H ₂₅ C ₁₂ OOCCH ₂ CH ₂) ₂ NH	4
2	(H ₂₇ C ₁₃ OOCCH ₂ CH ₂) ₂ S	51	6	(H ₂₉ C ₁₄ OOCCH ₂) ₂ S	15
3	(C ₁₆ H ₃₃) ₂ S	19	7	(H ₂₇ C ₁₃ COOCH ₂ CH ₂) ₂ S	10
4	(H ₂₅ C ₁₂ OOCCH ₂ CH ₂) ₂ O	5			

Без соингибиторов период устойчивости полипропилена, ингибиранного IV, составлял 5 суток. Поскольку кислород и азотсодержащий аналог ДЛТДП (соединения 4 и 5 в табл. 2) не имеют серы, их введение в полипропилен вместе с ингибитором IV не показывает явления синергизма. Следовательно для синергизма необходимо наличие в молекуле соингибитора именно атома серы. Тридециловый эфир тиодипропионовой кислоты (соингибитор 2) обладает такой же активностью, как и ДЛТДП. Это подтверждает предположения, что активность изучаемых соединений обусловлена наличием в их молекулах тиодипропионатной группы, и эта активность не зависит от строения спирта, этифицирующего тиодипропионовую кислоту. Однако при изменении положения в молекуле карбоксильной группы, т. е. при использовании соингибитора 7, эффективность смеси ингибиторов резко уменьшается. Аналогично этому при испытании соединений со структурой тиодиуксусной кислоты (соединение 6) их активности в смеси с IV незначительны. Наблюдаются резкое различие активности дицетилсульфида (соединение 3) и ДЛТДП. Это, по-видимому, объясняется тем, что разрыв связи C—S в случае ДЛТДП идет легче, благодаря

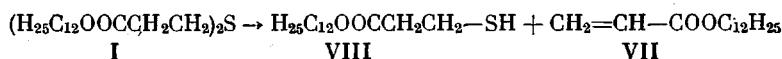
влиянию карбонильной группы, которая отсутствует в соединении 3 (табл. 2). Экспериментально показано, что разрушение серусодержащих ингибиторов происходит по следующей схеме (схема А): вначале из ДЛТДП образуется сульфоксид ДЛТДП (V), который быстро разлагается, образуя сульфоновую кислоту (VI) и лаурилакрилат (VII) [1].

Схема А



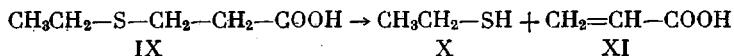
Возможно также разложение ДЛТДП (I) и по иной схеме (схема Б).

Схема Б



В этом случае образуется тиол VIII, который может присоединяться к полипропилену по двойным связям [5, 6], тем самым ликвидируя наиболее «слабые» участки в полимере.

Следует остановиться на S-алкил-β-меркаптопропионовых кислотах общей формулы R—S—CH₂—CH₂—COOH [7, 8]. Показано, что даже при умеренной температуре эти соединения способны к распаду по следующему уравнению (аналогично схеме Б):



И в данном случае образуется тиол и олефин. Однако изменение расстояния между атомом серы и карбонильной группой в соединениях типа IX резко влияет на распад данных веществ. Так, реакция по схеме Б с CH₃CH₂—S—CH₂—COOH не идет. Таким образом, на основании приведенных фактов можно сделать следующие выводы: а) центром реакции, определяющей эффективность серусодержащего ингибитора типа ДЛТДП является атом серы; б) вышеуказанные серусодержащие соединения способны (при повышении температуры) к распаду с образованием сульфоксидов, тиолов,monoолефинов; в) продукты распада могут присоединяться к полимеру (полипропилену); г) важную роль в проявлении ингибирующей эффективности соединениями типа ДЛТДП играет взаимное расположение сульфидной и сложноэфирной групп.

Исходя из изложенного, различную эффективность I и II, по-видимому, можно объяснить по схеме реакций, указанных выше, следующим образом. При повышенной температуре (более 100°) I и II подвергаются распаду с образованием сульфоксидов, а затем сульфоновых кислот и олефинов (схема А). Возможен также распад с образованием тиолов и лаурилакрилата (схема Б). Эти вторичные и третичные продукты могут быть также ингибиторами, причем их образование обязательно связано с разрывом связи C—S. Действие этих продуктов распада в качестве ингибиторов мало исследовано, и на этот вопрос нельзя сейчас дать однозначный ответ, однако предположить механизм их действия можно уже на основании имеющихся данных. Поскольку экспериментально установлено, что продукты распада ДЛТДП присоединяются к полипропилену, возможно присоединение образующихся промежуточных продуктов, в частности тиолов RSH [8], к образующимся в результате деструкции двойным связям в полипропилене, являющимся «слабыми местами» при термоокислительной деструкции полимера.

Но тогда ингибирирование термораспада есть результат не только рекомбинации радикалов с образованием неактивных веществ, но и результат молекулярных реакций присоединения к полимеру продуктов распада стабилизатора. Так как образование продуктов распада из II, по-видимому, идет в меньшей степени, чем из I благодаря резкому различию во взаимном расположении сульфидной и сложноэфирной групп, то и эффективность II должна быть ниже по сравнению с ДЛТДП.

Выводы

1. В качестве ингибитора термоокислительной деструкции полипропиlena исследован дилауриловый эфир тиодипропионовой (ДЛТДП) и тиодивалерановой кислоты (ДЛТДВ) в отдельности и в смеси с фенольным ингибитором — топанолом КА.

2. Показано, что величина периода индукции при окислении полипропиlena в случае индивидуального применения ДЛТДВ и ДЛТДП примерно одинаковая.

3. Эффективности смесей ДЛТДВ + топанол КА и ДЛТДП + топанол КА резко различаются: ингибирующая сила второй смеси намного выше первой.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
1 V 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. N. P. Neureiter, D. E. Brown, Industr. and Engng Chem. Product Res. and Development, 1, 236, 1962.
2. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Б. А. Громова, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.
3. Н. В. Михайлов, Л. Г. Токарева, А. Г. Попов, Высокомолек. соед., 5, 188, 1963.
4. K. U. Ingold, Chem. Revs., 61, 563, 1961.
5. Р. Збиден, Инфракрасная спектроскопия высокополимеров, изд-во «Мир», 1966, стр. 42.
6. М. Г. Плещаков, Т. И. Тихонова, Е. М. Вольштейн, Г. М. Богачева, Г. Я. Турillova, Химич. волокна, 1966, № 4, 12.
7. F. Challenger, Y. C. Lin, Recueil trav. chim., 69, 334, 1950.
8. H. D. Brown, A. R. Matsu k, J. Amer. Chem. Soc., 76, 3860, 1954.

THERMOSTABILIZATION OF POLYPROPYLENE

N. V. Mikhailov, M. G. Pleshakov

Summary

Effects of dilauryl esters of thiadipropionic acid (I) and dilauryl esters of thiodivaleric acid (II) and their mixture with phenolic inhibitor (topanol KA) as polypropylene thermostabilizers have been studied purporting to investigate the role of the distance between S-atoms and carbonyl. The action of I and II on the induction period is practically equal but I preserves more efficiently the polymer intrinsic viscosity after thermal treatment. The efficiency of I in the mixture with topanol KA is much higher than that of II.