

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ИНГИБИТОРЫ

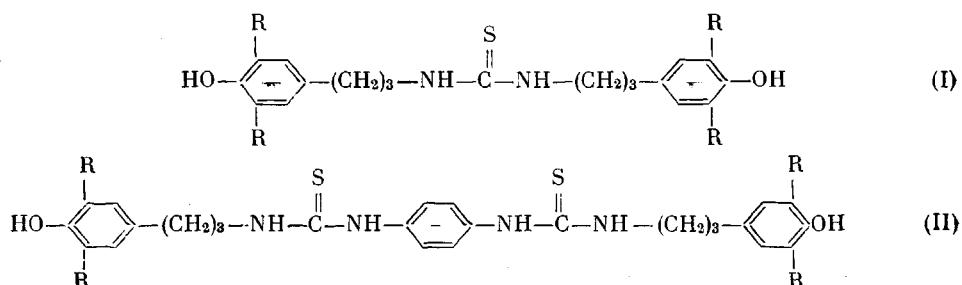
*Л. П. Лебедева, А. И. Медведев, В. В. Михайлов,
П. И. Левин, Т. С. Романченко*

Синергические смеси ингибиторов обычно содержат два компонента, один из которых обрывает радикальные цепи (фенолы, амины) [1], а второй разрушает гидроперекиси (сульфиды, фосфиты) [2], подавляя разветвление цепей.

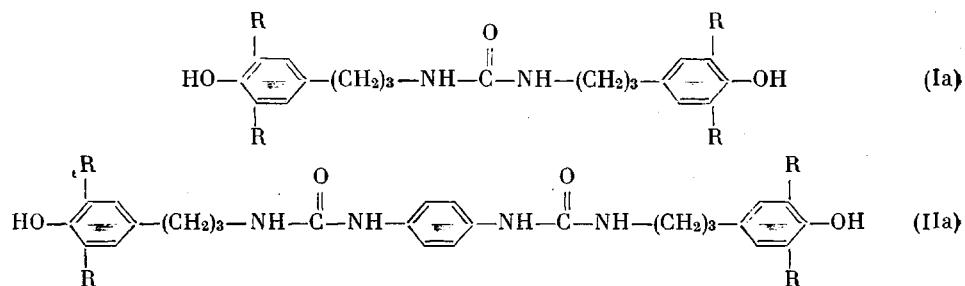
В результате действия компонентов на различные стадии радикально-цепного процесса окисления наблюдается синергический эффект, при этом на бинарной диаграмме отчетливо наблюдается максимум усиления эффективности смеси.

Применение синергических смесей для стабилизации полимеров имеет важное практическое значение [3]. Однако значительный интерес имеет и поиск ингибиторов, способных одновременно обрывать радикалы и подавлять вырожденное разветвление цепей. Такие ингибиторы могут оказаться более эффективными, чем смеси, а их применение — более целесообразным в экономическом и технологическом отношениях [4, 5].

В настоящей работе изучена эффективность некоторых производных тиомочевины строения



(R — трет.бутильная группа) и аналогичных производных мочевины



Из рис. 1 видно, что эффективность I и II значительно выше эффективности Ia и IIa. Кроме того, ингибиторы I и Ia эффективнее II и IIa соответственно. Различная эффективность этих соединений, как видно из сопоставления строения их молекул, по-видимому, связана с влиянием фениленовой группы в II, уменьшающей способность молекулы к пространственному сближению гидроксильных фрагментов. В связи с этим уменьшается вероятность связывания в клетке двух радикалов, образующихся при распаде гидроперекиси. Реакционная способность амидных групп из-за их различной удаленности от фениленового кольца различна, и амидные группы, непосредственно связанные с фениленом, способны окисляться кислородом с большей скоростью, чем более удаленные от кольца.

Таким образом, экспериментальные данные показывают, что введение фениленовой группы приводит к понижению эффективности стабилизаторов на основе тиомочевины и мочевины.

Из рис. 1 также видно, что соединения I и II являются высокоэффективными ингибиторами, имеющими низкую критическую концентрацию и высокий период индукции при концентрациях, применяемых в промышленности. Кроме того эти стабилизаторы практически не окрашивают полимеры [4, 5].

В целях подтверждения внутримолекулярного синергизма производных тиомочевины были проведены опыты по определению эффективности смеси I с дилауритдиоприонатом (ДЛТДП), обладающим высоким синергическим действием. Эффективность этой смеси практически близка к эффективности ингибитора I (рис. 2, а). Аналогичная картина наблюдается в присутствии II с ДЛТДП (рис. 2, б). Приведенные данные показывают, что синтезированные ингибиторы обладают свойствами внутримолекулярных синергистов.

В случае же производных мочевины в смеси с ДЛТДП имеет место значительный синергический эффект (рис. 2, в).

Кроме описанных выше соединений, изучена также эффективность производных тиомочевины в зависимости от наличия в молекуле экранированного феноксила и от количества неэкранированных фенильных радикалов (рис. 3).

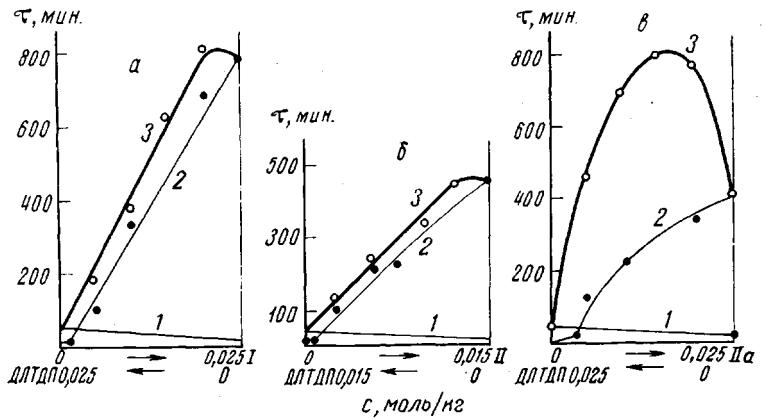
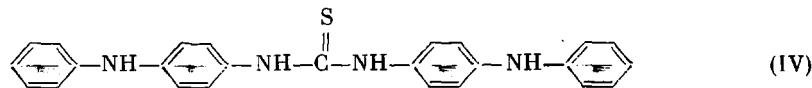
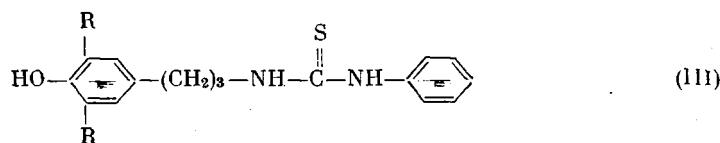


Рис. 1. Зависимость периода окисления полипропилена τ от концентрации c ингибиторов I (1), II (2), Ia (3) и IIa (4) при 200° и $P_{O_2} = 200$ мм

Рис. 2. Зависимость τ от мольного состава смеси ДЛТДП с I(а), II(б) и IIa(в); суммарная концентрация ингредиентов 0,025 (а, в) и 0,015 моль/кг (б), 200° , $P_{O_2} = 200$ мм. Концентрация ДЛТДП (1); I, II, IIa (2); I, II, IIa и ДЛТДП (3)

Из сравнения рис. 3 и 4 видно, что III имеет меньшую эффективность, чем I и II из-за отсутствия второго экранированного фенольного фрагмента. Однако эффективность III заметно ниже эффективности IV при концентрациях ниже 0,015 моль/кг. Это обусловлено большей реакционной способностью аминных групп, расположенных между фенильными радикалами по отношению к радикалам RO_2 . Появление обратной зависимости

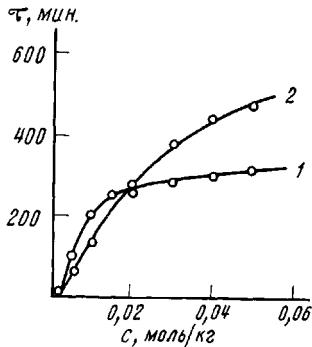


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость τ от концентрации IV (1) и III (2), 200°, $P_{\text{O}_2} = 200 \text{ мм}$

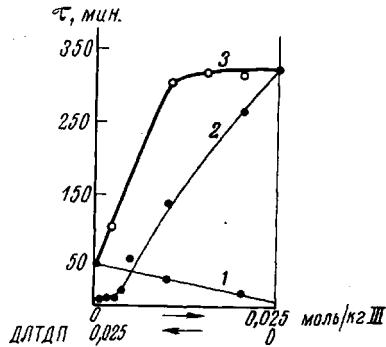


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость τ от мольного состава смеси III и ДЛТДП; суммарная концентрация 0,025 моль/кг, 200°, $P_{\text{O}_2} = 200 \text{ мм}$. Концентрация ДЛТДП (1); III (2); III и ДЛГДП (3)

при высоких концентрациях связано, по-видимому, с различной скоростью окисления кислородом этих соединений. Это подтверждается более сильным запределиванием на кривой для IV в сравнении с кривой для III.

Для смеси III с ДЛТДП эффект усиления наблюдается только при низкой концентрации III (рис. 4). Отсутствие на бинарной диаграмме максимума эффективности указывает на то, что сера в молекуле III подавляет разветвление цепей. Таким образом, производные тиомочевины (I и II) являются эффективными ингибиторами полиолефинов и практически не окрашивают полимеры [6].

Поступила в редакцию
3 V 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. J. L. Boland, P. Ten Have, Trans. Faraday Soc., 43, 20, 1947; Disc. Faraday Soc., 2, 252, 1947.
2. П. И. Левин, В. В. Михайлов, Успехи химии, 39, 1687, 1970.
3. П. И. Левин, В. В. Михайлов, А. И. Медведев, Ингибирование процессов окисления полимеров смесями стабилизаторов, НИИТЭХИМ, 1970.
4. В. В. Михайлов, П. И. Левин, Е. Н. Матвеева, В. М. Отмакова, С. С. Хинькис, В. А. Кученкова, Сб. Синтез и исследование эффективности химикатов для полимерных материалов, вып. 3, Тамбов, 1969.
5. Е. Н. Матвеева, В. М. Демидова, А. А. Козодой, М. Ф. Утюгова, Н. П. Лазарева, С. С. Хинькис, Э. И. Кириллова, Сб. Синтез и исследование эффективности химикатов для полимерных материалов, вып. 4, Тамбов, 1970.
6. Е. Н. Матвеева, В. В. Михайлов, М. Ф. Утюгова, А. А. Козодой, Авт. свид. 270245, 1970; Бюлл. изобретений, 1970, № 16.