

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 10

УДК 541.64:547.572

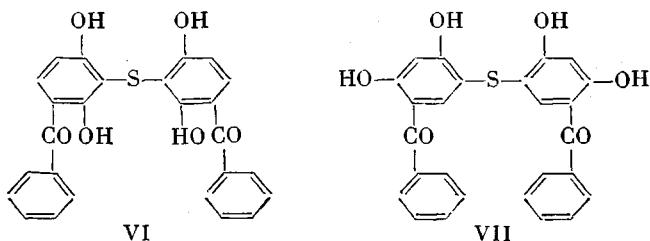
О ВЛИЯНИИ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ АНАЛОГОВ БЕНЗОФЕНОНА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ НЕКОТОРЫХ АНТИОКСИДАНТОВ

З. Б. Челнокова, Л. П. Бугакова, П. И. Левин

Исследована антиокислительная активность некоторых серосодержащих аналогов (СА) бензофенона и их влияние на эффективность типичных фенольных антиоксидантов. СА-производные: 1-метил-4-окситиоксантон (I), 1-метокси-4-окситиоксантон (II), 1-окси-4-метокситиоксантон (III), 1,4-диокситиоксантон (IV), 1,4-диметокситиоксантон (V) и сульфиды оксибензофенона: 3,3'-дibenзоил-2,6,2',6'-тетраоксидифенилтиоэфир (VI) и 3,3'-дibenзоил-4,6,4',6'-тетраоксидифенилтиоэфир (VII). Изучено влияние I–IV и VI–VII на эффективность антиоксиданта 2,2'-метилен-бис-(6-трет. бутил-4-метилфенола) (22-46) при окислении изотактического полипропилена. Показано, что данные фотостабилизаторы увеличивают эффективность антиоксиданта 22-46.

Поиск стабилизаторов и синергических композиций, применяемых для защиты органических материалов от теплового и светового разрушения, представляется в настоящее время чрезвычайно актуальной задачей, так как известные фотостабилизаторы бензофенонового ряда в большинстве своем инициируют термическое окисление полимеров и сильно подавляют антиокислительное действие фенольных стабилизаторов [1, 2].

Данное сообщение посвящено результатам исследования антиокислительной активности некоторых серосодержащих аналогов бензофенона и их влиянию на эффективность типичных фенольных антиоксидантов. Объектами изучения послужили гетероциклические и гетероцепные аналоги бензофенона, заключающие внутри молекулы сульфидную группу, а именно, производные тиоксантона I–V (табл. 1) и сульфиды оксибензофенона: 3,3'-дibenзоил-2,6,2',6'-тетраоксидифенилтиоэфир (VI), 3,3'-дibenзоил-4,6,4',6'-тетраоксидифенилтиоэфир (VII).



Исследованные нами тиоксаны отличаются по эффективности. В табл. 2 приведены величины периодов индукции окисления изотактического полипропилена при 200° и давлении кислорода 300 тор в присутствии производных тиоксантона.

Из табл. 2 следует, что наибольшей эффективностью из исследованных соединений обладают те, в молекулах которых гидроксильная группа расположена в непосредственной близости к атому серы, например 1-метокси-

4-окситиоксантон и 1-метил-4-окситиоксантон. Замена гидроксильной группы на метоксильную понижает активность антиоксиданта, например в случае 1,4-диметокситиоксантона.

Из сравнения УФ-спектров производных тиоксантона и 2,4-диоксибензофенона (рис. 1) можно заключить, что тиоксантоны проявляют значительный фотостабилизирующий эффект. Фотостабилизирующее действие тиоксантонов подтверждается при световом старении (табл. 3). Однако совершенно не ясно, каково будет влияние этих соединений на обычные фенольные антиоксиданты при их совместном применении.

Таблица 1
Производные тиоксантона [3]

Обозначение соединений	Соединение	Внешний вид	T. п.л., °C
I	1-Метил-4-окситиоксантон	Желтые иглы	245
II	1-Метокси-4-окситиоксантон	Желтые кристаллы	270
III	1-Окси-4-метокситиоксантон	Оранжевые иглы	182
IV	1,4-Диокситиоксантон	Желтые иглы	282
V	1,4-Диметокситиоксантон	Светло-желтые кристаллы	201

Таблица 2
Периоды индукции окисления изотактического полипропилена
в присутствии производных тиоксантона

Соединение	Периоды индукции (часы) при концентрации (моль/кг)			Соединение	Периоды индукции (часы) при концентрации (моль/кг)		
	0,01	0,03	0,1		0,01	0,03	0,1
I	1,1	3,5	6,0	III	0,3	0,4	0,6
II	0,3	0,9	3,3	V	0,2	0,5	0,9

Таблица 3
Изменение физико-механических свойств полипропиленовой пленки
в процессе светового старения *

Исследуемое соединение	Количество фотостабилизатора, %	Искусственное старение, 2 часа				Естественное старение, 1 месяц			
		δ_0 , кг/см ²	δ_τ , кг/см ²	ε_0 , %	ε_τ , %	δ_0 , кг/см ²	δ_τ , кг/см ²	ε_0 , %	ε_τ , %
Нестабилизированная пленка	0	544	182	480	10	544	230	500	50
IV	1	534	450	512	405	534	390	512	390
IV	0,5	490	400	570	275	--	--	--	--
III	1	467	410	467	325	490	220	490	270
V	1	530	220	520	132	530	220	520	55
I	1	480	334	520	270	480	230	520	50
VI	1	460	360	565	300	460	343	560	422
2-(2-окси-5-метилфенил)бензотриазол (тинувин II)	0,5	445	185	588	300	450	252	580	145

* δ_0 и δ_τ — разрывное напряжение до и после облучения; ε_0 и ε_τ — удлинение необлученного и облученного образцов.

Мы изучили влияние производных тиоксантона I и IV и соединений VI и VII на эффективность наиболее широко применяемого антиоксиданта 2,2'-метилен-бис-(6-трет.бутил-4-метилфенола) (22-46) при окислении изотактического полипропилена молекулярного веса 250 000.

Полипропилен от примесей катализатора очищали многократной промывкой раствором трилона-Б. Измерение периодов индукции при окислении полипропилена производили на лабораторной установке [4] при 200° и давлении кислорода 300 тор.

Как видно из рис. 2, критическая концентрация антиоксиданта 22-46 не возрастает в присутствии соединений I и IV. На основании этого можно

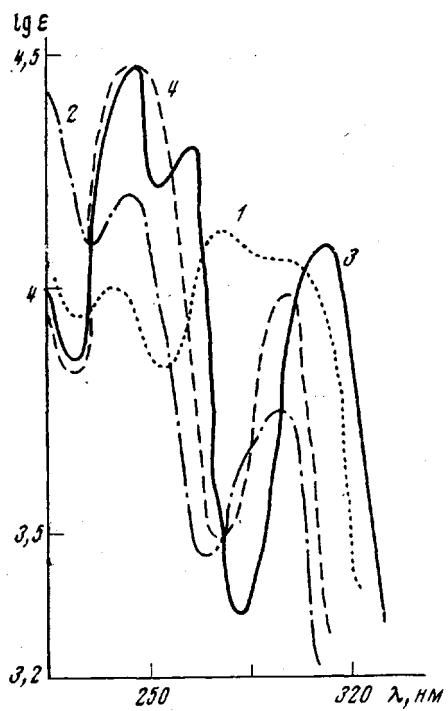


Рис. 1

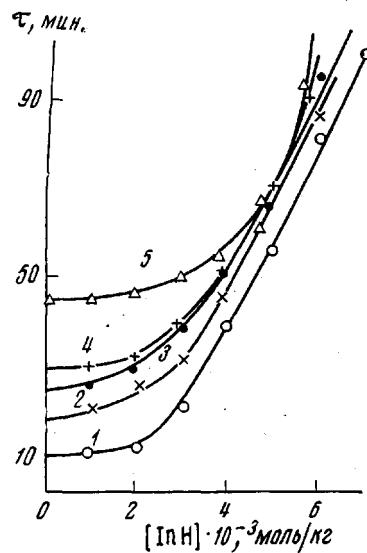


Рис. 2

Рис. 1. УФ-спектры 2,4-диоксибензофенона (1), II (2), IV (3) и I (4)

Рис. 2. Критическая концентрация антиоксиданта 22-46 (1), его же в присутствии 0,02 моль/кг IV (2), I (3), VI (4) и VII (5); 200°, $p_0=300$ тор

ожидать, что фотостабилизаторы класса тиоксантона не будут понижать эффективность промышленного антиоксиданта 22-46, тогда как исследованные в работе [1, 2] бензофеноны уменьшают его эффективность.

Действительно, как оказалось, исследованные нами тиоксантоны не понижают эффективность антиоксиданта 22-46, а наоборот, ее увеличивают. Повышение эффективности антиоксиданта наблюдается также в присутствии постоянной концентрации тиоксантона в зависимости от концентрации антиоксиданта 22-46 (рис. 3).

Критическая концентрация антиоксиданта 22-46 не уменьшается и в присутствии соединений VI и VII (рис. 4). Из приведенных на рис. 4 данных видно, что эффективность антиоксиданта 22-46 заметно увеличивается с ростом концентрации VI и VII.

Для выяснения эффективности соединений VI и VII как антиоксидантов, мы провели опыты по определению периода индукции окисления полипропилена в зависимости от их концентрации, а также в зависимости от состава смеси VI и VII с дилаурилтиодипропионатом (VIII).

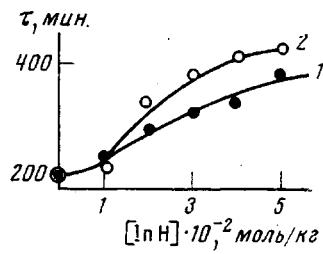
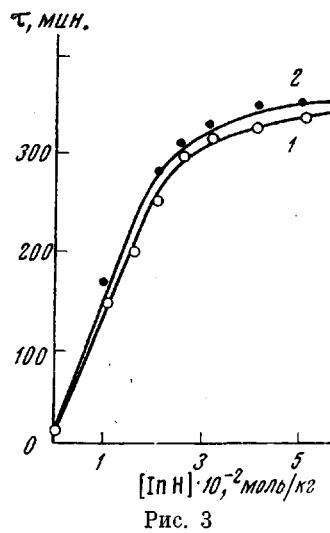
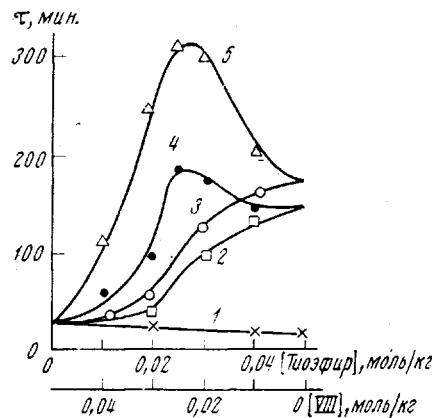


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость периода индукции окисления полипропилена от концентрации антиоксиданта 22-45 (1) и его же в присутствии 0,02 моль/кг I (2); 200°, $p_0=300$ тор

Рис. 4. Зависимость периода индукции окисления полипропилена, стабилизированного 0,01 моль/кг 22-46, от концентрации VI (1) и VII (2); 200°, $p_0=300$ тор

Рис. 5. Зависимость периода индукции окисления полипропилена от концентрации VIII (1), VI (2), VII (3) и от состава смеси стабилизаторов VI с VIII (4) и VII с VIII (5). Сумма VI или VIII или VII и VIII 0,05 моль/кг; 200°, 300 тор O_2



Как видно из рис. 5 (кривые 2, 3), соединения VI и VII показывают значительный рост эффективности с увеличением их концентрации, а в смеси с дилаурилтиодипропионатом наблюдается ярко выраженный эффект синергизма (рис. 5, кривые 4 и 5).

Таким образом, изученные фотостабилизаторы, в противоположность бензофенонам и бензотриазолам, увеличивают эффективность промышленного антиоксиданта 22-46.

Авторы выражают благодарность Э. Г. Розанцеву за обсуждение результатов работы и ценные замечания, сделанные в ходе ее выполнения.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
16 V 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. З. Б. Челнокова, А. Л. Бучаченко, П. И. Левин, Высокомолек. соед., B10, 123, 1968.
2. Л. П. Бугакова, П. И. Левин, З. Г. Розанцев, З. Б. Челнокова, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2061.
3. Л. П. Бугакова, Диссертация, 1971.
4. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Высокомолек. соед., 2, 1298, 1960.