

ВЗАЙМНОЕ УСИЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ АНТИОКСИДАНТОВ (СИНЕРГИЗМ)

I. ПРОЯВЛЕНИЕ СИНЕРГИЗМА В СМЕСЯХ МЕРКАПТОБЕНЗИМИДАЗОЛА С НЕКОТОРЫМИ ИНГИБИТОРАМИ

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

Вопросы стабилизации углеводородных материалов (производственных масел, полимерных материалов) против окислительной деструкции привели в последние годы к использованию для этих целей большого количества соединений, главным образом аминов, фенолов, различных серосодержащих соединений и др. Проводится изучение антиокислительной способности соединений в зависимости от их структуры, концентрации и условий процесса окисления материала. Такие исследования, наряду с исследованием процесса окисления сложных углеводородов, навели на мысль о том, что наиболее эффективной будет смесь антиоксидантов, каждый из компонентов которой реагирует по своему, специфическому для данного класса соединений, механизму.

В настоящее время можно считать общепризнанным, что процесс окисления сложных углеводородов является радикальноцепным процессом, идущим с вырожденными разветвлениями. Действие антиоксидантов сводится к связыванию свободных радикалов и обрыву цепей окисления. Однако цепи окисления могут быть продолжены вследствие вырожденного разветвления за счет распада перекисных соединений на свободные радикалы. Известно, что некоторые соединения (такие, как серосодержащие и некоторые другие) препятствуют разложению перекисей на радикалы. Таким образом, напрашивается вывод о применении смеси антиоксидантов, один из которых будет связывать свободные радикалы, другой — препятствовать разложению перекисных соединений на свободные радикалы [1].

И действительно, Кеннерли и Петерсон [2], используя смеси фенолов с ароматическими сульфидами и тиофосфатами в качестве антиоксидантов трансформаторного масла, показали, что смеси действуют более энергично, чем индивидуальные соединения.

Ингольд и Падингтон [3] нашли, что период индукции окисления при применении смеси 2,4-диметиланилина или N-фенил- β -нафтиламина с α -нафтолом выше, чем сумма периодов индукции для индивидуальных соединений, взятых в той же концентрации. Убедительные данные о взаимном усилении активности антиоксидантов (сингергический эффект) получены в работе Иванова, Вилянской и Лужецкого [4], использовавших смеси антиоксидантов для стабилизации энергетических масел.

В литературе имеются указания на использование смесей антиоксидантов для стабилизации полиэтилена [5], поливинилхлорида [6] и проявление при этом сингергического эффекта. Однако практически во всех случаях исследователи использовали в своих работах производственные соотношения концентраций компонент смеси (главным образом 1 : 1) и не учитывали, что изменение молярной доли отдельных антиоксидантов может сильно изменить масштаб сингергического эффекта.

Учитывая это обстоятельство при выявлении сингергического эффекта в смесях антиоксидантов, в настоящей работе мы провели исследование зависимости периода индукции окисления от молярного состава бинарной смеси в пределах постоянной суммарной концентрации.

Мы исследовали торможение окисления полипропилена, содержащего ~10% атактических структур, при 200° (расплав полимера) в атмосфере кислорода при давлении 200 мм рт. ст. смесями меркаптобензимидазола, с одной стороны, и *n*-оксифенил- β -нафтиламина или продукта конденсации фенола со стиролом (П-24) — с другой. Опыты проводили в стеклянной статической вакуумной установке. В качестве реакционного сосуда был использован конический сосудик емкостью 5 мл с плоским дном, что обеспечивало сравнительно равномерную толщину слоя расплава полиме-

ра. В опытах регистрировали период индукции окисления, в качестве которого было выбрано падение давления кислорода в реакционном сосуде на 1,0 мм рт. ст.

Период индукции окисления неингибионного полипропилена при 200° был не более 2 мин. Для выбора наиболее удобных для работы концентраций ингибиторов мы исследовали вначале изменение периода индукции от концентрации индивидуальных соединений. Результаты опытов

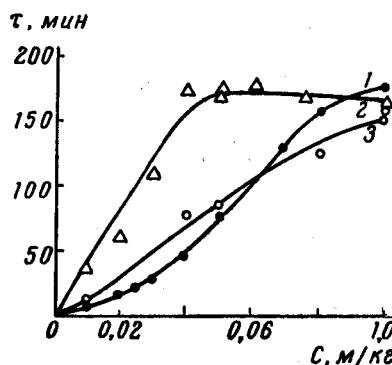


Рис. 1

Рис. 1. Изменение периода индукции окисления полипропилена при 200° в зависимости от концентрации антиоксидантов

1 — с добавками меркаптобензимидазола; 2 — с добавками *n*=0 оксифенил-β-нафтиламина; 3 — с добавками продукта П-24

Рис. 2. Изменение периода индукции окисления полипропилена при 200° в зависимости от состава смеси *n*-оксифенил-β-нафтиламина (А) с меркаптобензимидазолом (Б)

Суммарные концентрации смесей: 1 — 0,1 моль/кг; 2 — 0,05 моль/кг; 3 — 0,025 моль/кг

приведены на рис. 1. Из рисунка видно, что период индукции при небольших концентрациях антиоксидантов растет практически линейно, затем рост его замедляется, а потом при концентрациях 0,05—0,1 моль/кг полимера для *n*-оксифенил-β-нафтиламина и при концентрациях более 0,1 моль/кг для меркаптобензимидазола и П-24 практически не изменяется. В связи с этим за максимальную суммарную концентрацию смеси ингибиторов мы взяли 0,1 моль/кг.

На рис. 2 представлены результаты исследования изменения периода индукции окисления в зависимости от молярного состава добавленной смеси *n*-оксифенил-β-нафтиламина (*n*-оксиноеозон) с меркаптобензимидазолом.

Отчетливо видно, что применение смесей приводит к значительному увеличению периода индукции, особенно в смесях, содержащих малое количество *n*-оксиноеозона и 10—20-кратное количество меркаптобензимидазола. Аналогичная картина наблюдается при использовании смеси П-24 с меркаптобензимидазолом (рис. 3). В этом случае максимум кривой зависимости периода индукции от состава смеси также смешен в сторону малых концентраций П-24.

Сравнение результатов опытов, представленных на рис. 1, 2 и 3, показывает, что активность смеси антиоксидантов при оптимальном молярном составе в несколько раз превышает максимально достижимую активность индивидуальных антиоксидантов и значительно выше суммы активностей индивидуальных антиоксидантов. Таким образом, в случае применения смесей активность антиоксидантов складывается не аддитивно, проявляется отчетливое взаимное усиление активности.

Практика использования антиоксидантов для стабилизации полиме-

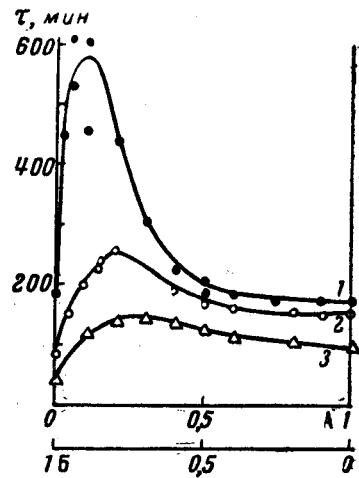


Рис. 2

ров показывает, что со временем ингибитор постепенно уносится из полимера за счет летучести. Особенно это заметно при повышенной температуре и в условиях непрерывного продувания газа или промывания водой [7]. Естественно было предположить, что в условиях наших опытов при 200°

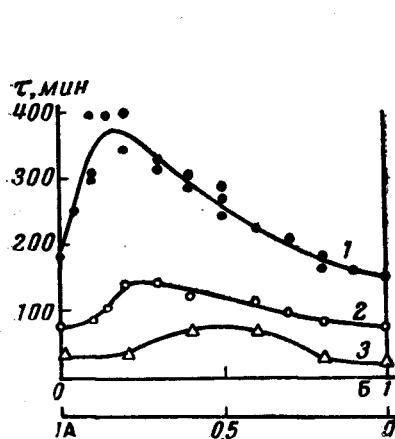


Рис. 3

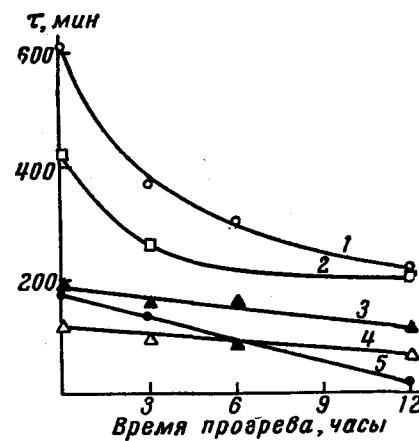


Рис. 4

Рис. 3. Изменение периода индукции окисления полипропилена при 200° в зависимости от состава смеси продукта П-24 (А) с меркаптобензимидазолом (Б)

Суммарные концентрации смесей: 1—0,1 моль/кг; 2—0,05 моль/кг; 3—0,025 моль/кг

Рис. 4. Изменение периода индукции в зависимости от предварительной термической обработки в атмосфере углекислоты (200 мм рт. ст.) при 200°

Образцы полипропилена содержали антиоксиданты: 1—смесь 0,005 моль/кг *n*-оксифенил- β -нафтиламина и 0,095 моль/кг меркаптобензимидазола; 2—смесь 0,09 моль/кг *n*-оксифенил- β -нафтиламина и 0,09 моль/кг меркаптобензимидазола; 3—смесь 0,09 моль/кг *n*-оксифенил- β -нафтиламина и 0,01 моль/кг меркаптобензимидазола; 4—0,002 моль/кг *n*-оксифенил- β -нафтиламина; 5—0,1 моль/кг меркаптобензимидазола

и давлении 200 мм рт. ст. летучесть антиоксидантов будет особенно высока, так как при наличии холодных частей установки возможна обычная перегонка антиоксиданта.

В связи с тем, что летучесть антиоксидантов из полимера определить прямыми опытами представляет крайне трудную задачу, для оценки мас-

Рис. 5. Влияние предварительной термической обработки образцов стабилизированного полипропилена на изменение периода индукции в зависимости от состава смеси.

В качестве стабилизатора использована смесь *n*-оксифенил- β -нафтиламина с меркаптобензимидазолом. Время предварительной обработки в атмосфере углекислоты (200 мм рт. ст.) при 200° 1—без обработки; 2—3 часа; 3—12 час.



штабов летучести мы использовали измерение периода индукции окисления специально обработанных образцов полимера. Для этого образцы полимера, содержащего антиоксидант или смесь антиоксидантов, выдерживали разное время (3, 6 и 12 час.) в атмосфере углекислоты (200 мм рт. ст.), освобожденной от кислорода, при 200°, а затем проводили окисление их и измерение периода индукции. Результаты таких опытов представлены на рис. 4. Из рисунка отчетливо видно, что с течением времени период индукции значительно снижается. Объясняется это отгонкой антиоксидантов.

Характерно, что скорость отгонки меркаптобензимидазола несколько выше скорости для *n*-оксиэозона.

Из рис. 5, где представлено изменение периода индукции от состава бинарной смеси, видно, что предварительная термическая обработка образцов сильно сказывается на наблюдаемых величинах периода индукции. Однако общая картина действия смеси в основном сохраняется.

Эти опыты со всей очевидностью показывают, что истинное значение периода индукции в действительности значительно выше наблюдаемого и что при строгих кинетических измерениях нужно учитывать летучесть стабилизатора или же вести опыты в условиях, исключающих возможность его отгонки. Несмотря на значительную летучесть, которая имела место в наших опытах, из приведенных данных можно сделать однозначное заключение о целесообразности практического использования смесей антиоксидантов, которые проявляют склонность к синергизму. Применение смесей может повысить термоокислительную стабильность полимера, а изменение соотношения между компонентами смеси и суммарной концентрацией открывает возможность для подбора стабилизаторов для различных условий переработки и эксплуатации полимера.

Выводы

1. Предложен метод исследования взаимного усиления эффективности антиоксидантов при применении их смесей.
2. Изучено усиление эффективности (синергизм) некоторых антиоксидантов в смесях в реакции ингибиционного окисления полипропилена при 200° в атмосфере кислорода.
3. Показано, что в смесях меркаптобензимидазола с *n*-оксифенил-β-нафтиламином или продуктом реакции стирола с фенолом наблюдается значительное усиление эффективности. При этом максимальное значение проявляется в смесях, где молярная концентрация меркаптобензимидазола значительно выше концентрации другого стабилизатора.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
6 XII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. П. И. Левин, Пластические массы, 1960, № 7, 9.
2. G. W. Kepnerly, W. L. Patterson, Industr. and Engn. Chem., 48, 1917, 1956.
3. K. U. Ingold, J. E. Puddington, Industr. and Engn. Chem., 51, 185, 1959.
4. К. И. Иванов, Е. Д. Вилянская, А. А. Лужецкий, Теплоэнергетика, 1960, № 11, 34.
5. W. L. Hawkins, V. L. Lanza, B. B. Loeffler, W. Matreyek, F. H. Winslow, Rubber Chem. and Technol., 32, 1179, 1959.
6. А. А. Берлин, Е. Н. Зильберман, Н. А. Рыбакова, А. М. Шарецкий, Д. М. Яновский, Ж. прикл. химии, 32, 863, 1959; А. А. Берлин, З. В. Попова, Д. М. Яновский, Ж. прикл. химии, 32, 871, 1959; Д. М. Яновский, А. А. Берлин, Е. Н. Зильберман, Н. А. Рыбакова, Ж. прикл. химии, 33, 1575, 1960.
7. W. L. Hawkins, M. A. Worthington, W. Matreyek, J. Polymer Sci., 3, 277, 1960.

MUTUAL INTENSIFICATION (SYNERGISM) OF ANTIOXIDANT ACTIVITY. I. MANIFESTATION OF SYNERGISM IN MIXTURES OF MERCAPTOBENZIMIDAZOLE WITH SOME INHIBITORS

P. I. Levin, A. F. Lukovnikov, M. B. Neiman,
M. S. Khloplyanina

Суммарный

The stabilizing effect of certain antioxidant mixtures on polypropene oxidation at 200°C. has been studied. The effect is not additive. A diagram for binary mixtures reveals a marked increase in efficiency in the case of mercaptobenzimidazole and *p*-hydroxyphenyl-β-naphthylamine or a product of styrene-phenol reaction. Especially effective were the mixtures in which mercaptobenzimidazole was in excess over the other antioxidants in the mixture. The use of antioxidant mixtures for polymer stabilization is thus highly promising.