

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том V

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1963

ВЗАЙМОЕ УСИЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ АНТИОКСИДАНТОВ (СИНЕРГИЗМ)

II. ОСНОВНЫЕ ПРОЯВЛЕНИЯ ДЕЙСТВИЯ СМЕСЕЙ АНТИОКСИДАНТОВ

М. С. Хлоплянина, А. Ф. Луковников, П. И. Левин

Использование смесей антиоксидантов для целей стабилизации полиолефинов против окислительной деструкции приводит в ряде случаев к серьезному повышению их эффективности. Действие антиоксидантов в бинарной смеси складывается не аддитивно; наблюдаемый при этом эффект значительно превосходит сумму эффективностей отдельных соединений.

В предыдущем сообщении [1] мы кратко охарактеризовали состояние вопроса по использованию явления синергизма при составлении смешанных антиоксидантов для целей стабилизации полимерных материалов и на примере смесей меркаптобензимидазола с некоторыми оксиаминами и продуктами реакции фенола со стиролом показали величины возможных при этом эффектов и метод исследования бинарных систем.

Настоящая работа* является дальнейшим развитием исследования явления синергизма и преследовала основной целью выяснение распространенности этого явления среди аминов и оксиаминов в смеси с некоторыми серусодержащими соединениями. Как известно, и тот и другой классы соединений имеют широкое применение в практике стабилизации технических масел, резин и некоторых полимерных материалов.

Исследования были проведены на примере процесса окисления изотактического полипропилена, содержание кристаллических структур в котором составляло не менее 70 %. Было исследовано изменение периода индукции окисления полимера в зависимости от молярного состава смеси пары антиоксидантов, один из которых был амином или оксиамином, другой — серусодержащим соединением.

Окисление полипропилена проводили при 200° в атмосфере кислорода при давлении 200 мм. При этих условиях полимер находился в расплавленном состоянии. Известно, что зависимость периода индукции окисления полимера от концентрации антиоксиданта выражается в большинстве случаев кривой, стремящейся к пределу [2], и в ряде случаев кривой с максимумом [3, 4] — при больших концентрациях антиоксиданта величина периода индукции уменьшается. Зависимость периода индукции от молярного состава бинарной смеси антиоксидантов в случае проявления явления синергизма представляет собой кривую с ярко выраженным максимумом. Типичная для синергизма картина представлена на рис. 1, где показано, как изменяется период индукции окисления полипропилена при использовании 2,2,4-триметилдигидрохинолина (кривая 1), меркаптобензимидазола (кривая 2) и смеси этих соединений в различных соотношениях (кривая 3). В этом случае максимальная концентрация индиви-

* В работе принимали участие А. Г. Васильева и Т. А. Булгакова.

дуальных соединений и суммарная концентрация их смеси составляла 0,05 моль/кг полимера. Такие же диаграммы были сняты нами для смесей некоторых аминов и их оксипроизводных с рядом серусодержащих соединений.

Максимальные значения наблюдавшихся периодов индукции для наиболее типичных случаев приведены в таблице.

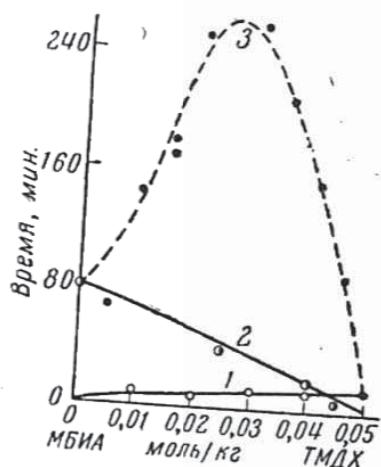


Рис. 1. Зависимость периода индукции окисления полипропилена от концентрации триметилдигидрохинолина (ТМДХ) (1), меркаптобензимидазола (МБИА) (2) и от молярного состава их смеси (3).

Температура 200°, суммарная концентрация — 0,05 моль/кг полимера

Значения периодов индукции окисления полипропилена при использовании антиоксидантов и их смесей

(Температура 200°, давление кислорода 200 мм, концентрация антиоксидантов или их смесей 0,1 моль/кг полимера)

наименование	Серусодержание соединения период индукции индивидуального соединения, мин.	Соединения, содержащие аминогруппу *					
		ДФА	ОДФА	Н-Д	Н-А	ОНД	ТДГХ
		25	100	680 350 **	180 **	150	10
Периоды индукции смесей, мин.							
Фенилбензилсульфид	20	25	—	—	—	—	—
2,2'-(6- <i>трет</i> -Бутил-4-метил-фенол)сульфид	350 ** (1:4)	475 (1:4)	—	—	—	375 (1:3)	—
Тетраметилтиураммоносульфид	19	— (1:1,5)	260	—	—	550 (1:3)	—
Тетраметилтиурамдисульфид	45	90 (1:1)	290 (1:2)	—	—	320 (1:3)	260 (4:1)
2,2'-Дифенилдиаминодисульфид	200 (1:4)	250	—	—	—	—	—
4,4'-Дифенилдиаминодисульфид	95 (1:1)	170 (1:1)	270	—	—	—	—
Меркаптобензимидазол	75/65 ** (1:1)	100 (1:4)	300 (1:4)	700	280 (1:3,5)	620 (1:19)	250 ** (1:1)
Меркаптобензотиазол	20/15 (1:1)	60 (5:1)	220 (1:1)	60 ** (1:1)	180 ** (1:1)	150	65 (1:1)
Дидецилмеркаптан	25 (1:2)	65 ** (1:2)	175 (1:2)	285 **	—	—	75 (1:1)
α -Нафтол	130/75 ** (1:1)	125	—	800	280 **	—	—

* ДФА — дифениламин, ОДФА — *n*-оксидафениламин, Н-Д — фенил- β -нафтиламин (неозон Д), Н-А — фенил- α -нафтиламин (неозон А), ОНД — *n*-оксифенил- β -нафтиламин. ТДГХ — 2,2,4- trimetil-digidrochinolin.

** В этих опытах концентрации индивидуальных соединений или суммарные концентрации их смесей составляли 0,05 моль/кг полимера.

Рассмотрение таблицы показывает, что в исследованных нами системах отчетливо проявляются три типичных случая совместного действия бинарной смеси антиоксидантов.

Во-первых, это эффект синергизма — более высокая эффективность смеси, превышающая суммарную эффективность индивидуальных соединений. В изученных нами системах явление синергизма отчетливо было

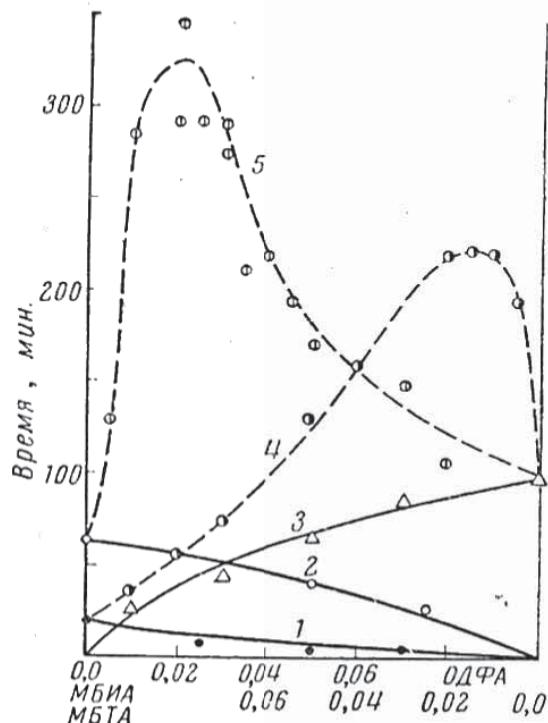


Рис. 2

Рис. 2. Изменение зависимости периода индукции как функции молярного состава смеси от природы второй компоненты:

1 — меркаптобензоизазол (МБТА); 2 — меркаптобензимидазол (МБИА); 3 — *n*-оксидафениламин (ОДФА); 4 — смесь МБТА и ОДФА; 5 — смесь МБИА и ОДФА

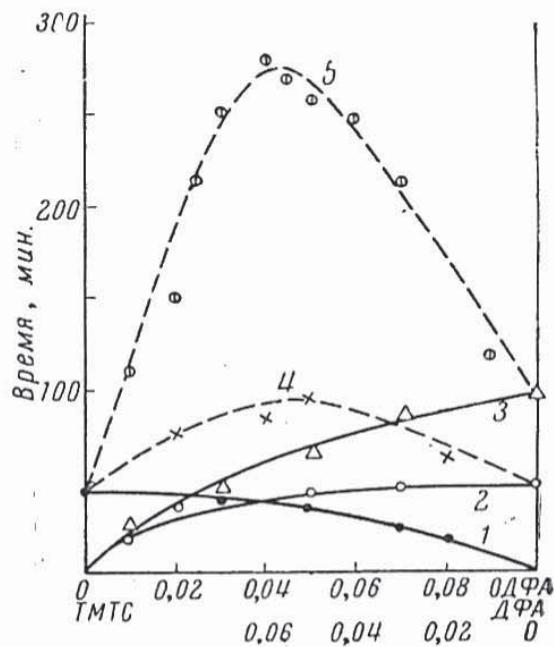


Рис. 3

Рис. 3. Влияние введения оксигруппы в молекулу дифениламина:

1 — тетраметилтиурамдисульфид (ТМТС); 2 — дифениламин (ДФА); 3 — *n*-оксидафениламин (ОДФА); 4 — смесь ТМТС и ДФА; 5 — смесь ТМТС и ОДФА

зафиксировано примерно в 70 % случаев. В каждом из примеров мы наблюдали на диаграмме бинарной смеси кривую с максимумом; величина периода индукции в максимуме, в пределах выбранного интервала концентраций, была значительно выше таковой для максимальной концентрации наиболее сильного антиоксиданта. Характерно, что максимум кривой соответствует строго определенному молярному соотношению компонент смеси. Положение максимума зависит от химической природы взятых в смесь соединений. Так, например, для смесей *n*-оксидафениламина с меркаптобензимидазолом максимальное значение периода индукции наблюдается при отношении оксиамина к меркаптану, равном 1 : 4; если же меркаптобензимидазол заменить на меркаптобензоизазол, то это отношение меняется на 4 : 1. Рассмотренный пример графически представлен на рис. 2. В ряде случаев максимальное значение периода индукции наблюдалось при соотношениях компонент, далеких от отношения 1 : 1. Следует отметить, что мы не наблюдали изменения оптимального молярного соотношения при изменении суммарной концентрации смеси антиоксидантов в полимере.

В таблице под величинами периодов индукции приведены в скобках молярные соотношения компонент для изученных нами систем. Во всех случаях дается молярное отношение амин : серусодержащее соединение.

Следует далее заметить, что склонность к проявлению синергизма заметно возрастает, если в молекулу амина вводится гидроксильная группа. Для примера мы приводим на рис. 3 зависимость периода индукции от состава смесей дифениламина и *n*-оксидифениламина с тетраметилтиурамдисульфидом. Введение OH-группы в молекулу дифениламина приводит к тому, что эффективность оксидифениламина повышается по сравнению с эффективностью дифениламина. Одновременно с этим повышается и относительное усиление эффективности при синергизме. Аналогичная картина наблюдается и для смесей неозона Д и оксинеозона Д с меркаптобензимидазолом, хотя в этом случае оксинеозон является менее сильным антиоксидантом, нежели неозон Д.

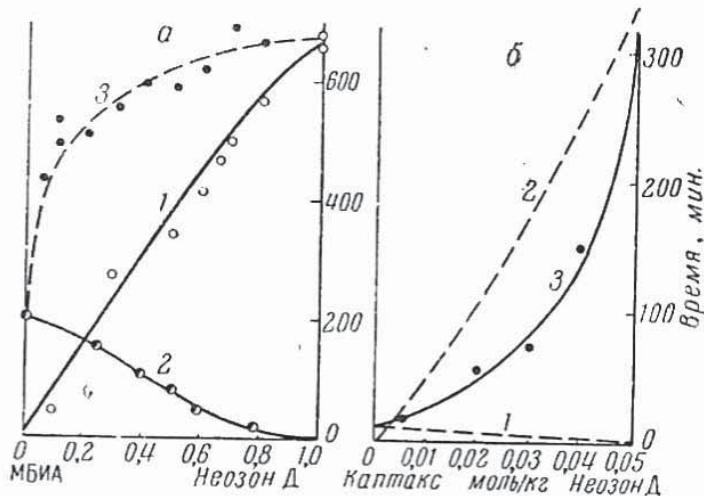


Рис. 4. Зависимость периода индукции от состава смеси: *a* — фенил- β -нафтиламина (неозон Д) и меркаптобензимидазола (МБИА) (3); 1 — неозон Д, 2 — меркаптобензимидазол. Суммарная концентрация 0,1 моль/кг полимера; *b* — фенил- β -нафтиламина (неозон Д) и меркаптобензтиазола (каптакс) (3); 1 — каптакс, 2 — неозон Д

Величина максимального значения периода индукции изменяется с температурой, причем повышение температуры приводит к закономерному сокращению периода индукции. Так, например, для смеси дифениламина с меркаптобензимидазолом повышение температуры со 170 до 200° приводит к снижению периода индукции в максимуме с 700 до 100 мин.

Результаты наших опытов показывают, что синергизм при использовании смесей аминов с серусодержащими соединениями наблюдается не во всех случаях. В зависимости от природы соединений во многих случаях действие смеси антиоксидантов складывается практически по правилу аддитивности. Для примера на рис. 4, *a* приведена зависимость периода индукции окисления полипропилена от молярного состава смеси фенил- β -нафтиламина с меркаптобензимидазолом. Отчетливо видно, что эффективность смеси (кривая 3) практически равна сумме эффективностей отдельных соединений. Однако и в этом случае эффективность слабого антиоксиданта (меркаптобензимидазол) может быть усиlena небольшими добавками амина. С практической стороны это, очевидно, целесообразно лишь в целях снижения окрашивающего действия амина. Наряду с этим в отдельных системах наблюдается явление, обратное синергическому. Так, в случае использования смеси фенил- β -нафтиламина с меркаптобензтиазолом наблюдаются более низкие периоды индукции, чем при применении одного амина в тех же концентрациях. Этот пример представлен кривой 3 на рис. 4, *b*. Аналогичная картина наблюдается при сочетании фенил- β -нафтиламина с додецилмеркаптаном.

Из изложенного видно, что изучение действия смесей антиоксидантов на процесс окислительной деструкции и старения полимерных материалов имеет большое практическое значение. С одной стороны, явление синергизма может быть использовано как путь увеличения эффективности антиоксидантов. С другой стороны, исследование снижения эффективности под влиянием соединений других классов поможет избежать ошибок при подборе стабилизаторов. Рассмотренные нами примеры показывают, что последнее обстоятельство имеет особое значение при стабилизации резин, представляющих собой многокомпонентные системы, где немаловажное значение имеет сера и серусодержащие соединения. Известно [5], что в зависимости от того, с помощью какого ускорителя производилась вулканизация каучука, такой антиоксидант, как фенил-β-нафтиламин, может быть хорошим или плохим стабилизатором. Очевидно, в этом случае имеет место один из трех рассмотренных нами примеров.

Результаты описанных в настоящей статье опытов не позволяют сделать каких-либо выводов о причинах явления синергизма или противоположного ему явления, и мы ограничимся лишь указанием на то, что в настоящее время не существует какой-либо экспериментально строго обоснованной теории этого явления.

Нам представляется, что явление синергизма является сложным процессом, включающим в себя и воздействие антиоксидантов на отдельные элементарные акты сложной цепной реакции окисления и химическое взаимодействие компонент смеси антиоксидантов, которое вполне может иметь место в условиях окислительного процесса и приводить к образованию новых соединений, обладающих большей эффективностью. Естественно, что удельный вес того и другого механизмов может существенно изменяться в зависимости от химической природы выбранных соединений. Выяснение механизма синергизма является одной из основных задач в общей теории ингибирования.

Выводы

1. На примере реакции окисления изотактического полипропилена исследована зависимость периода индукции от концентрации индивидуальных соединений и от молярного состава смесей антиоксидантов разных классов.

2. Показано, что в бинарных смесях амин (или оксиамин) — серусодержащее соединение (дисульфид, аминосульфид, меркаптан, тиурам, фенолсульфид и др.) явление синергизма широко распространено.

3. Показано, что при синергизме максимальная величина периода индукции строго соответствует определенному молярному составу смеси. В зависимости от химической природы соединений такой состав может сильно изменяться. Максимальная величина периода индукции падает с повышением температуры. При введении в молекулу амина гидроксильной группы — максимальная величина периода индукции возрастает.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
25 VII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. П. И. Левин, А. Ф. Луковников, М. Б. Нейман, М. С. Хлопянкина, Высокомолек. соед., 4, 1243, 1962.
2. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсунева, Высокомолек. соед., 4, 1228, 1962.
3. Д. Рышавы, Высокомолек. соед., 3, 45, 1961.
4. Л. Г. Ангерт, А. С. Кузьминский. Международный симпозиум по макромолекулярной химии. Москва, июнь, 1960 г., секция III, стр. 423.
5. Л. Г. Ангерт, А. С. Кузьминский. Роль и применение антиоксидантов в каучуках и резинах, Госхимиздат, М., 1957.

SYNERGISM OF ANTIOXIDANTS. II. BASIC MANIFESTATIONS OF THE ACTION
OF ANTIOXIDANT MIXTURES

M. S. Khlopyankina, A. F. Lukovnikov, P. I. Levin

S u m m a r y

The synergistic action of the components of various antioxidant mixtures in the oxidation of polypropylene has been investigated. Synergism has been found in a number of binary mixtures of amine (or hydroxyamine)-sulfur-containing compounds (disulfide, aminosulfide, mercaptan, thiuram, phenolsulfide, etc.). It has also been shown that a maximal synergistic effect is observed for a definite ratio of the mixture constituents, the ratio greatly depending upon the nature of the constituents. The synergistic effect is enhanced by incorporation of a hydroxyl group in the amine molecule.
