

УДК 541.64:542.943

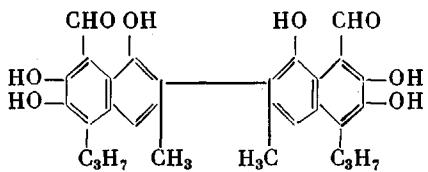
**ОСОБЕННОСТИ ТОРМОЖЕНИЯ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА
ДОБАВКАМИ ПРИРОДНОГО АНТИОКСИДАНТА ГОССИПОЛА**

*Маметов Е. С., Марьин А. П., Фатхуллаев Э.,
Джалилов А. Т., Шляпников Ю. А.*

Исследовано окисление изотактического ПП при 180–200° в присутствии госсипола и смесей, содержащих госсипол. Обнаружен максимум на кривой концентрации госсипола – период индукции, антагонизм между госсиполом и органическим сульфидом в области высоких концентраций, снижение эффективности госсипола в присутствии гептадекана и фенилбензоата, не влияющих на скорость окисления в отсутствие госсипола. Показано, что госсипол сложным образом изменяет растворимость фенилбензоата в расплаве ПП.

Антиоксиданты и другие низкомолекулярные добавки, находящиеся в полимере, способны самопроизвольно удаляться из полимера вследствие испарения, выпотевания и вымывания, сокращая тем самым срок его службы. Одним из направлений борьбы с этими нежелательными потерями является повышение ММ добавки. Однако увеличение ММ антиоксиданта, как правило, сопровождается уменьшением его растворимости в полимере [1], что может привести к повышению роли физических факторов в процессе окисления, связанных с изменением характера распределения антиоксиданта в полимере [2]. По этой причине мы изучили окисление ПП в присутствии антиоксиданта госсипола, ММ которого ($M=518$) заметно превышает ММ антиоксидантов, используемых в предыдущих работах, посвященных механизму ингибиционного окисления [3].

Госсипол – 2,2'-ди-(8-формил-1,6,7-триокси-5-изопропил-3-метилнафтил)



является одним из компонентов хлопкового масла и выделяется как побочный продукт при его очистке. Он находит ограниченное применение в качестве стабилизаторов некоторых органических веществ, в частности жиров и масел [4].

В настоящей работе изучено окисление ПП в присутствии госсипола и его смесей с дилаурилтиодипропионатом в интервале 180–200° при давлении кислорода 300 мм рт. ст.

Использовали изотактический ПП производства фирмы «Монтекатини Эдисон» с характеристической вязкостью 1,53 дL/g (декалин, 135°), госсипол с $T_{пл}=178-180^{\circ}$, дилаурилтиодипропионат с $T_{пл}=39-40^{\circ}$, гептадекан с $T_{пл}=21-22^{\circ}$. Навеску полимера в виде порошка смешивали с определенным количеством госсипола, а при необходимости и с другими низкомолекулярными веществами с добавлением спирта. Смесь сушили на воздухе и прогревали в вакууме при 100° в течение 4 ч для более равномерного распределения медленно диффундирующих добавок. Ингибиционное окисление ПП изучали на манометрической вакуумной установке с поглощением продуктов окисления твердым КОН. Объем реакционной системы составлял 12 см³. За период индукции принимали время, соответствующее поглощению $6 \cdot 10^{-7}$ молей кислорода. Навеска полимера составляла 50 мг.

На кривых зависимости периода индукции окисления ПП от начальной концентрации госсипола в интервале 180–200° можно выделить три области (рис. 1). В первой области ($0\text{--}3,5 \cdot 10^{-3}$ моль/кг при 200°) антиоксидант практически не влияет на период индукции, во второй – ($3,5 \cdot 10^{-3}\text{--}8 \cdot 10^{-2}$ моль/кг) период индукции окисления ПП растет с концентрацией госсипола, в третьей (выше $8 \cdot 10^{-2}$ моль/кг) – снижается. Граница между первой и второй областью называется нижней критической (или просто критической) концентрацией [3].

Критическая концентрация госсипола, соответствующая точке первого изгиба на кривых τ –[InH] (рис. 1, а), в интервале 180–200° растет с

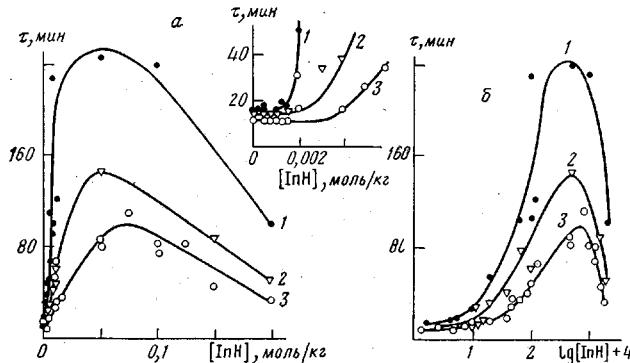


Рис. 1. Зависимость периода индукции окисления ПП от [InH] (а) и $\lg [InH]$ (б) при 180 (1), 190 (2) и 200° (3)

температурой и равна $1,5 \cdot 10^{-3}$ при 180, $2,2 \cdot 10^{-3}$ при 190 и $3,5 \cdot 10^{-3}$ моль/кг при 200°.

Как правило, выше нижней критической концентрации ингибитора зависимость периода индукции окисления полимеров от его начальной концентрации описывается формулой [3]

$$\tau = \tau_{kp} + k^{-1} \ln ([InH]/[InH]_{kp}), \quad (1)$$

где τ_{kp} – период индукции, соответствующий критической концентрации ингибитора, k – эффективная константа скорости расходования ингибитора, которая может быть рассчитана из прямолинейного участка зависимости τ от $\lg [InH]$. Формула (1) выведена в предположении, что продукты превращения ингибитора не влияют на скорость окисления. Для системы госсипол – ПП $k \cdot 10^4 = 2,6, 4,6$ и $6,4 \text{ c}^{-1}$ при 180, 190 и 200° соответственно и меняется с температурой по закону Аррениуса с $E = 84 \pm 8 \text{ кДж/моль}$.

Следует отметить, что госсипол уступает по эффективности торможения окисления 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трит-бутилфенолу), $[InH]_{kp}$ которого при 200° в ПП составляет $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/кг, а $k = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ [5]. Относительно низкая эффективность госсипола может быть объяснена большой массой его молекул, приводящей к уменьшению подвижности (коэффициента диффузии) этого ингибитора. Низкая подвижность молекул госсипола способствует уменьшению числа встреч молекул ингибитора с еще менее подвижными макрорадикалами, т. е. к уменьшению константы скорости обрыва цепи, почти не влияя на число встреч и, следовательно, на скорость реакции с подвижными молекулами кислорода. Поэтому госсипол имеет высокую критическую концентрацию в сочетании с большой константой скорости расходования.

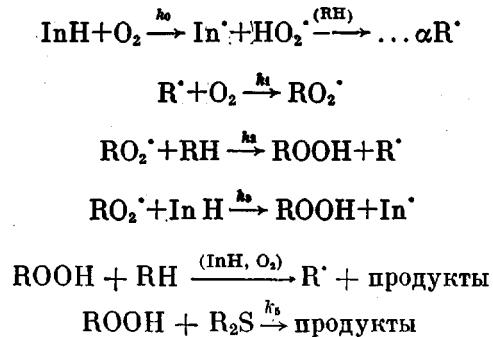
Резкое снижение эффективности ингибитора выше некоторой концентрации, проявляющееся в виде запределивания или в виде максимума на кривых периода индукции – концентрация антиоксиданта, а также в виде резкого увеличения скорости расходования антиоксиданта выше некоторой его концентрации наблюдалось и ранее, например при окислении ПП [5, 6] и инденкумароновой смолы [7] в присутствии 2,2'-метилен-бис-(4-хлор-6-трит-бутилфенола) и фенил-β-нафтиламина и было объяснено

существованием верхней критической концентрации антиоксиданта. Причиной появления верхней критической концентрации является повышение вероятности разветвления цепи за счет побочных реакций с участием антиоксиданта.

Другое объяснение максимума — рост скорости поглощения кислорода вследствие окисления самого антиоксиданта (госсипола).

Рассмотрим, как должны меняться нижняя и верхняя критические концентрации антиоксиданта при внесении в полимер вещества, способного разрушать гидроперекиси без образования свободных радикалов.

Схема окисления полимера в предположении, что основным источником первичных свободных радикалов является окисление ингибитора кислородом и разветвление цепи (реакция $\text{ROOH} + \text{RH}$), в котором также может участвовать ингибитор, имеет вид



Принимая $d[\text{R}^\cdot]/dt=0$, $d[\text{RO}_2^\cdot]/dt=0$ и $d[\text{ROOH}]/dt=0$, а также $\delta = -\delta_0 + \delta_i [\text{InH}]$, получаем

$$\begin{aligned}\{\delta_i k_3 k_4 [\text{RH}]\} [\text{InH}]^2 + \{\delta_i k_2 k_4 [\text{RH}]^2 + \delta_0 k_3 k_4 [\text{RH}] - \\ - k_3 k_4 [\text{RH}] - k_3 k_5 [\text{R}_2\text{S}]\} [\text{InH}] + \delta_0 k_2 k_4 [\text{RH}]^2 = 0\end{aligned}\quad (2)$$

При определенных условиях квадратное уравнение (2) имеет два действительных корня. Если обозначить

$$\delta_i k_2 k_4 [\text{RH}]^2 + \delta_0 k_3 k_4 [\text{RH}] - k_3 k_4 [\text{RH}] = m,$$

то два корня

$$[\text{InH}]_{kp,1,2} = \frac{(k_3 k_5 [\text{R}_2\text{S}] - m) \pm \sqrt{(k_3 k_5 [\text{R}_2\text{S}] - m)^2 - 4 \delta_i \delta_0 k_2 k_3 k_4^2 [\text{RH}]^3}}{2 \delta_i k_3 k_4 [\text{RH}]} \quad (3)$$

соответствуют нижней и верхней критическим концентрациям антиоксиданта. В формулу (3) входит концентрация вещества, разрушающего гидроперекись, в данном случае сульфида.

Как следует из соотношения (3), при увеличении концентрации сульфида должна уменьшаться нижняя и увеличиваться верхняя критические концентрации ингибитора, а граница стационарной реакции и, следовательно, разность $[\text{InH}]_{kp,2} - [\text{InH}]_{kp,1}$ должны возрастать

$$[\text{InH}]_{kp,2} - [\text{InH}]_{kp,1} = \frac{k_3 k_5 [\text{R}_2\text{S}] - m}{2 \delta_i k_3 k_4 [\text{RH}]} \quad (4)$$

На рис. 2 показаны кривые зависимости τ от концентрации госсипола в присутствии 0,005 моль/кг (кривая 2) и 0,05 моль/кг (кривая 1) дилаурилтиодипропионата. При добавлении небольшой (0,005 моль/кг) концентрации сульфида в соответствии с формулой (3) критическая концентрация госсипола уменьшается от $3,5 \cdot 10^{-3}$ до $(1-2) \cdot 10^{-3}$ моль/кг. Верхняя граница действия ингибитора при этом не изменяется. Период индукции окисления полимера в присутствии такой концентрации сульфида для всех исследованных концентраций госсипола больше, чем в отсутствие его.

При добавлении к полимеру значительно больших количеств дилаурилтиодипропионата (0,05 моль/кг) нижняя критическая концентрация госсипола несколько возрастает, а верхняя критическая концентрация (верхняя граница действия госсипола) снижается, что противоречит формуле (3). При больших концентрациях госсипола наблюдается антагонизм между сульфидом и госсиполом: период индукции окисления полимера смеси двух веществ резко уменьшается.

В смеси госсипол — дилаурилтиодипропионат (общая концентрация смеси 0,01 моль/кг) наблюдается четко выраженный синергизм (рис. 3). При соотношении компонентов 50 : 50 период индукции окисления ПП, равный 88 мин, значительно превышает период индукции окисления в присутствии отдельных компонентов.

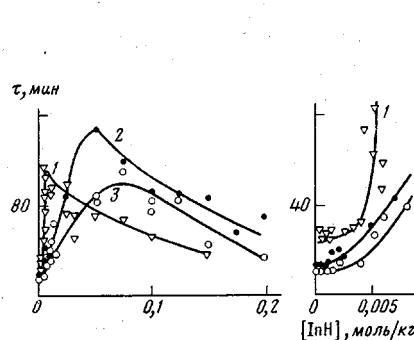


Рис. 2

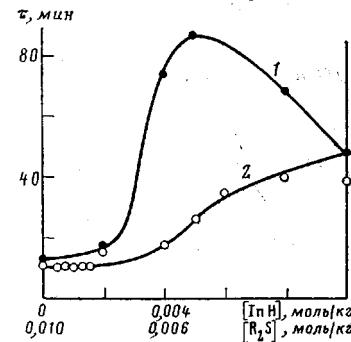


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость периода индукции окисления ПП при 200° от начальной концентрации госсипола в присутствии 0,05 (1), 0,005 моль/кг сульфида (2) и в отсутствие сульфида (3)

Рис. 3. Диаграмма состав — период индукции для системы госсипол — сульфид (общая концентрация смеси 0,01 моль/кг) (1) и зависимость τ от концентрации госсипола в отсутствие сульфида (2); $T=200^\circ$

Замена дилаурилтиодипропионата другими низкомолекулярными веществами — гептадеканом (0,05 моль/кг) и фенилбензоатом (0,1 моль/кг), не влияющими на скорость окисления полимера в отсутствие госсипола, — приводит к снижению величины периода индукции окисления полимера в присутствии госсипола (рис. 4).

Таким образом, снижение периода индукции в рассматриваемом случае не связано с химическими реакциями сульфидной группы, а объясняется, по-видимому, влиянием сульфида как низкомолекулярного вещества на характер распределения госсипола между элементами структуры полимера или на саму структуру полимера. Низкомолекулярные вещества могут вытеснять друг друга из отдельных участков полимерного вещества и даже снижать растворимость [8, 9], а добавленные в концентрациях, превышающих растворимость, могут экстрагировать другие добавки, включая госсипол, из полимера в отдельную фазу, понижая его концентрацию в полимере.

Действительно, такое снижение растворимости госсипола в ПП в присутствии ряда низкомолекулярных веществ было установлено экспериментально. Для этого пленку полимера с нанесенным на поверхность порошком госсипола прогревали в вакууме при 140°, а также в атмосфере

Растворимость госсипола в ПП

Вещество	Концентрация в полимере, моль/кг		
	госсипол	сульфид	фенилбензоат
Госсипол в вакууме	0,011	—	—
Госсипол + сульфид	0,004	0,19	—
Госсипол + фенилбензоат	0,001	—	0,52

насыщенных паров дилаурилтиодипропионата и фенилбензоата (таблица). Как видно, присутствие в полимере посторонних веществ приводит к снижению растворимости госсипола.

С целью исследования влияния госсипола на структуру расплава ПП была изучена сорбция фенилбензоата в ПП, содержащем различные концентрации госсипола, в интервале 180–210°. Для опытов использовали сорбционную ячейку, аналогичную описанной в работе [10]. В ячейку помещали навеску полимера, содержащую 0,01 моль/кг фенилбензоата и разные количества госсипола. В ходе опыта регистрировали содержание фенилбензоата в газовой фазе, находящегося в равновесии с фенилбензоатом, растворенным в ПП. Как видно из рис. 5, концентрация фенилбензо-

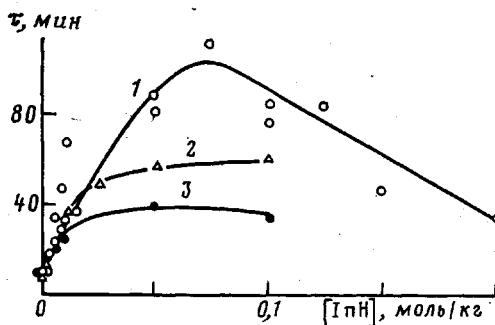


Рис. 4

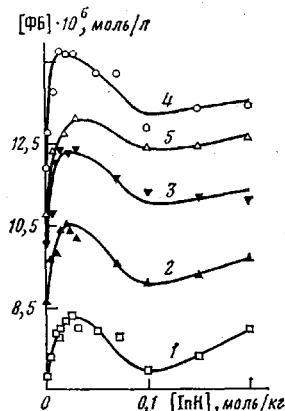


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость периода индукции окисления ПП при 200° от концентрации госсипола: 1 – без добавок других веществ, 2 – с добавкой 0,1 моль/кг фенилбензоата, 3 – с добавкой 0,05 моль/кг гептадекана

Рис. 5. Изменение концентрации фенилбензоата (ФБ) в газовой фазе при добавлении к полимеру различных количеств госсипола при 180° (1), 190° (2), 200° (3) и 210° (4) в присутствии 0,05 моль/кг сульфида (5) при 200°. Исходная концентрация ФБ в ПП 0,01 моль/кг

ата в окружающей полимер среде сложным образом зависит от концентрации госсипола: при концентрации госсипола 0,015–0,03 моль/кг эта зависимость проходит через максимум, а при концентрации ~0,1 моль/кг – через минимум. Увеличение концентрации фенилбензоата в газовой фазе при добавлении госсипола к полимеру может быть обусловлено вытеснением части растворенного в ПП фенилбензоата из центров сорбции. Однако уменьшение концентрации фенилбензоата этим объяснить нельзя. Следует предположить, что под влиянием госсипола происходит перестройка структуры ПП. Необходимо отметить, что максимумы на кривых τ – [InH] и минимумы на сорбционных кривых наблюдаются при концентрации госсипола 0,1 моль/кг.

Количество фенилбензоата, перешедшего в газовую фазу, возрастает также при добавлении к полимеру, содержащему госсипол, 0,05 моль/кг дилаурилтиодипропионата (рис. 5, кривая 5). Эти данные согласуются с наблюдаемым нами аномальным влиянием сульфида на антиокислительную эффективность госсипола. Области снижения периода индукции окисления полимера на рис. 2 практически совпадают с областями повышения упругости паров фенилбензоата на рис. 5. Аналогично большие концентрации сульфида, вызывающие сокращение периода индукции окисления в присутствии госсипола, способствуют повышению упругости паров фенилбензоата, т. е. влияют либо на структуру полимера, либо на распределение в нем других низкомолекулярных веществ.

Как уже указывалось, эффект перераспределения может привести к выделению госсипола из ПП в виде отдельной фазы, диспергированной в образце. Окисление такого диспергированного госсипола будет генерировать свободные радикалы, часть которых может проникать в полимер, од-

нако в обрыве цепи принимает участие только госсипол, растворенный в полимере.

Таким образом, сложные закономерности антиокислительного действия природного антиоксиданта госсипола могут быть объяснены на основе механизма действия антиоксидантов, рассмотренного в работе [3], и специфическими свойствами полимера как растворителя для низкомолекулярных добавок.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Billingham N. C., Calvert P. D., Manke A. S.* J. Appl. Polymer Sci., 1981, v. 26, № 11, p. 3543.
2. *Марьин А. П., Шляпников Ю. А.* Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 8, с. 582.
3. *Шляпников Ю. А.* Успехи химии, 1981, т. 50, № 6, с. 1105.
4. *Маркман А. Л., Ржехин В. П.* Госсипол и его производные. М.: Химия, 1965, с. 188.
5. *Ливанова Н. М., Васильевская Н. С., Муслин Д. В., Миллер В. Б., Шляпников Ю. А.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, № 5, с. 1074.
6. *Горсузева Е. С., Шляпникова И. А., Миллер В. Б., Шляпников Ю. А.* Высокомолек. соед., Б, 1970, т. 12, № 9, с. 666.
7. *Юргелените А. Р., Шляпников Ю. А., Кайкарис П. А., Капачаускене Я. П.* Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, № 9, с. 703.
8. *Марьин А. П., Шляпников Ю. А.* Докл. АН СССР, 1974, т. 219, № 9, с. 1409.
9. *Марьин А. П., Яценко И. В., Аветисян С. Р., Шляпников Ю. А., Акутин М. С.* Докл. АН СССР, 1980, т. 253, № 1, с. 159.
10. *Колесникова Н. Н., Марьин А. П., Шляпников Ю. А.* Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 12, с. 2691.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
24.VI.1983

Ташкентский политехнический
институт

FEATURES OF INHIBITION OF OXIDATION OF POLYPROPYLENE BY ADDITIVES OF NATURAL ANTIOXIDANT GOSSIPOL

*Mametov Ye. S., Mar'in A. P., Fatkhullaev E.,
Dzhaltitov A. T., Shlyapnikov Yu. A.*

Summary

Oxidation of isotactic PP at 180-200° in the presence of gossipol and mixtures containing gossipol has been studied. The maximum on the curve of dependence of induction time on the concentration of gossipol, antagonism between gossipol and organic sulfide in the region of high concentrations, decrease of efficiency of gossipol in the presence of heptadecane and phenylbenzoate not affecting the rate of oxidation in the absence of gossipol were found. Gossipol was shown to change the solubility of phenylbenzoate in PP melt.