

О МЕХАНИЗМЕ АНТАГОНИЗМА МЕЖДУ ФЕНОЛЬНЫМ АНТИОКСИДАНТОМ И ОРГАНИЧЕСКОЙ КИСЛОТОЙ

Марьин А. П., Махкамов А. Ж., Маметов Е. С.,
Джалилов А. Т., Шляпников Ю. А.

Высшие органические кислоты и их производные могут присутствовать в полимерном веществе по разным причинам: стеарат кальция вносят в полимер с целью облегчения его переработки методом экструзии, карбоновые кислоты образуются при окислении полимера, а также присутствуют в некоторых природных смесевых антиоксидантах (госсиполовая смола). Роль высших карбоновых кислот при окислении полиолефинов до настоящего времени не изучалась.

Известно [1, 2], что среди фенольных антиоксидантов наиболее эффективно тормозят реакции окисления полимеров двуядерные двугидроксильные фенолы. В смесях этих фенолов с одногидроксильными аналогами наблюдается антагонизм: смесь тормозит реакцию окисления слабее, чем наиболее активный компонент смеси, взятый в отдельности. Это объясняется разным характером участия моно- и бифенолов в побочных реакциях, протекающих при ингибионном окислении [2].

В настоящей работе исследовали влияние высшей карбоновой кислоты (стеариновой) на эффективность модельного антиоксиданта бифенола 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенола) при окислении расплава изотактического ПП.

В работе использовали изотактический ПП отечественного производства, антиоксидант 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенол) (МБФ), очищенный перекристаллизацией из спирта и гептана. Окисление изучали с помощью стеклянной вакуумной установки типа описанной в [3], летучие продукты окисления поглощали твердой KOH. За ходом реакции следили по изменению давления кислорода. Для анализа МБФ в полимере его извлекали отгонкой в вакууме в относительно мягких условиях (160° , 30 мин), при этом из образца извлекалось около 90% содержащегося в нем МБФ, тогда как более тяжелые продукты, включая стеараты МБФ, оставались в образце. Образцы ПП с МБФ готовили либо в виде порошка, либо в виде толстых пленок (0,02 см). Реакцию окисления изучали при 200° и стандартном давлении кислорода 300 мм рт. ст.

Время медленной стадии реакции окисления ПП (период индукции) в присутствии МБФ заметно снижается при добавлении в полимер стеариновой кислоты (рис. 1). Таким образом, наблюдается отчетливый антагонизм: эффективность МБФ при одной и той же концентрации заметно снижается в присутствии кислоты. При этом увеличивается неработающая (критическая) концентрация МБФ. Интересно, что в координатах $\tau - \lg i$ правые части кривых зависимости периода индукции τ от начальной концентрации МБФ трансформируются в прямые линии с близкими наклонами, т. е. зависимость подчиняется формуле [1]

$$\tau = \tau_{kp} + 1/k_{eff} \ln i_0/i_{kp}, \quad (1)$$

где k_{eff} — эффективная константа скорости расходования МБФ, i_0 и i_{kp} — начальная и критическая концентрации МБФ, $\tau = \tau_{kp}$ при $i_0 = i_{kp}$.

Как видно из рис. 1, критическая концентрация МБФ возрастает от $1,2 \cdot 10^{-3}$ в отсутствие кислоты до $5,3 \cdot 10^{-3}$ моль/кг в присутствии 0,06 моль/кг стеариновой кислоты. Соответственно эффективная константа скорости расходования МБФ, вычисленная из наклонов кривых в координатах $\tau - \lg i_0$ по формуле (1), увеличивается от $1,9 \cdot 10^{-4}$ до $2,4 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹.

Можно предположить, что в присутствии кислоты часть антиоксиданта связывается в какие-то комплексы или соединения, не участвующие в торможении процесса окисления, что приводит к увеличению критиче-

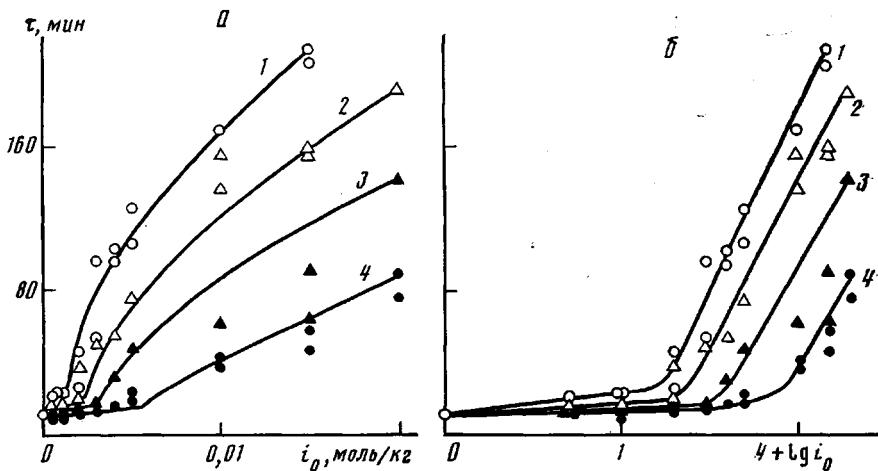


Рис. 1. Зависимость периода индукции окисления ПП в обычных (а) и полулогарифмических (б) координатах от концентрации антиоксиданта МБФ в отсутствие (1) и в присутствии 0,015 (2); 0,03 (3) и 0,06 моль/кг (4) стеариновой кислоты. $T=200^\circ$, $p_{O_2}=300$ мм рт. ст.

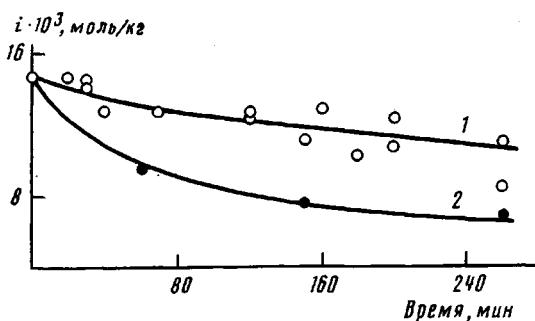


Рис. 2. Кинетика расходования МБФ в реакции со стеариновой кислотой при 200° . Начальная концентрация кислоты 0,03 (1) и 0,06 моль/кг (2)

ской, т. е. не работающей концентрации, тогда как поведение оставшейся части антиоксиданта практически не изменяется.

Для выяснения причины снижения эффективности антиоксиданта мы изучили кинетику реакции между МБФ и стеариновой кислотой при 200° в среде ПП в отсутствие кислорода. Реакцию проводили в запаянных ампулах; для удаления выделяющейся в реакции воды использовали KOH, не контактируя с полимером.

Как видно из рис. 2, МБФ относительно медленно расходуется в присутствии разных концентраций кислоты, при этом кажущаяся константа взаимодействия k_b , рассчитанная по уравнению второго порядка ($w_b = -k_b i [A]$, где i и $[A]$ — текущие концентрации фенола и кислоты), слабо зависит от концентрации кислоты и равна $6,4 \cdot 10^{-4}$ и $7,8 \cdot 10^{-4}$ кг/моль·с для начальных концентраций кислоты 0,03 и 0,06 моль/кг соответственно.

При малой глубине превращения можно считать, что

$$w_b = k_b i_0 [A]_0$$

Общая скорость расходования МБФ равна сумме скоростей его расходования в реакции торможения окисления ($w_1 = k_{\text{ок}}' i$) и в реакции с кислотой (w_b). Полагая, что $k_{\text{ок}}' > k_b$, мы можем пренебречь расходованием кислоты в ходе окисления, т. е. считать, что $[A] = [A]_0$. В этом случае

$$w = w_1 + w_b = (k_{\text{ок}}' + k_b [A]_0) i,$$

а эффективная константа скорости расходования МБФ в присутствии кислоты равна

$$k_{\text{еф}} = k_{\text{еф}'} + k_{\text{в}} [A]_0 \quad (2)$$

Подставляя в выражение (2) значения констант скоростей $k_{\text{еф}}$ и $k_{\text{в}}$, находим, что в присутствии кислоты в концентрациях 0,03 и 0,06 моль/кг $k_{\text{еф}'}$ равна соответственно $2,1 \cdot 10^{-4}$ и $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, что практически совпадает со значением $k_{\text{еф}}$ в отсутствие кислоты ($1,9 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$).

Таким образом, расходованием МБФ в реакции с кислотой можно объяснить только некоторое увеличение эффективной константы скорости, а не резкое снижение периода индукции и критической концентрации антиоксиданта.

Наблюдаемые закономерности можно, однако, объяснить схемой, включающей быстрый обратимый процесс образования комплекса между фенолом ИН и органической кислотой и медленную реакцию между этими веществами, приводящую к образованию сложного эфира (реакция этерификации), которая вносит вклад лишь на глубоких стадиях процесса



О возможности образования комплексов между МБФ и стеариновой кислотой свидетельствуют данные, полученные нами при изучении ИК-спектров растворов этих веществ в четыреххлористом углероде: при смешении растворов МБФ и стеариновой кислоты наблюдается снижение интенсивности пиков, отвечающих поглощению одиночных групп ОН МБФ (3640 см^{-1}) и групп ОН, связанных связью $\text{OH} \dots \pi$ с ядром (3520 см^{-1}) и несколько изменяется поглощение в одиночных группах ОН кислоты (3540 см^{-1}).

Снижение эффективности МБФ за счет образования комплекса может быть объяснено как уменьшением подвижности его молекул из-за существенно более высокой молекулярной массы комплекса, так и участием активных групп фенола в образовании комплекса с кислотой.

Таким образом, основной причиной антагонизма между фенольным антиоксидантом и органической кислотой является образование комплекса кислоты с фенолом, а реакция этерификации фенола вследствие низкой скорости вносит заметный вклад лишь на глубоких стадиях процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шляпников Ю. А., Кирюшин С. Г., Марьин А. П. // Антиокислительная стабилизация полимеров. М., 1986. С. 170.
2. Шляпников Ю. А., Миллер В. Б., Нейман М. Б., Торсуева Е. С. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 8. С. 1228; 1963. Т. 5. № 10. С. 1507.
3. Маметов Е. С., Марьин А. П., Фатхулаев Э., Джалилов А. Т., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 1. С. 168.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
26.VIII.1988