

## Изучение влияния гидроксильных групп госсипола на антиокислительную активность полиолефинов

### Study of the influence of gossypol hydroxyl group on the anti-oxidative activity of polyolefins

З.З. МИРВАЛИЕВ, А.Т. ДЖАЛИЛОВ

Z.Z. MIRVALIEV, A.T. DJALILOV

Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии, г.Ташкент, Узбекистан

Tashkent scientific research institute of chemical technology, Tashkent, Uzbekistan

z\_mirvaliev@mail.ru

В статье рассматривается влияние гидроксильных групп госсипола на антиокислительную активность полиолефинов. Показано, что с увеличением степени замещения гидроксильных групп ингибирующая активность производных госсипола уменьшается. Установлено, что гексаметиловый эфир госсипола и гексаметиловый эфир апогоссипола проявляют себя абсолютно инертными веществами по критерию ингибирования при окислении полимера.

*Ключевые слова:* полиолефин, ПП, ПЭ, госсипол, гексаметиловый эфир госсипола, апогоссипол, антиокислительная активность, гидроксильная группа, ингибитор, индукционный период, поглощение кислорода

The effect of gossypol hydroxyl groups on the antioxidant activity of polyolefins is discussed. It is shown that the inhibitory activity of gossypol derivatives decreases with the increase in the degree of substitution of hydroxyl groups. It was found that gossypol hexamethyl ether and apogossypol hexamethyl ether are completely inert substances according to the inhibition criterion for polymer oxidation.

*Keywords:* polyolefin, PP, PE, gossypol, gossypol hexamethyl ether, apogossypol, anti-oxidative activity, hydroxyl group, inhibitor, induction period, oxygen absorption

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-06-43-45

В конце 60-х годов XX века проводились исследования антиокислительной активности производных госсипола различного строения [1]. Ингибирующая активность производных госсипола для высокомолекулярных соединений имеет фундаментальное и прикладное значение.

Для моделирования реакции окисления в качестве объекта исследования был выбран этилбензол, представляющий собой низкомолекулярное органическое вещество.

Проведенные исследования в области стабилизации таких высокомолекулярных соединений, как термопластичные полимеры – ПЭ, ПП, ПВХ, ПВФ, а также эластомеры – СКИ, СКН, СКМС, СКФ показали [2–6], что госсипол является сильным ингибитором свободнорадикального окисления и превосходит по эффективности известные синтетические ингибиторы. Высокая эффективность госсипола связана с характерными особенностями его химического строения – симметричностью молекул и наличием шести гидроксильных групп, участвующих в ингибировании радикальной реакции.

Авторами работ под руководством научной школы д.х.н., академика А.Т. Джалилова продолжены исследования и получен ряд олигомерных антиоксидантов на основе госсипола. В том числе, исследованы реакции взаимодействия госсипола с эпихлоргидрином и аллилгалогенидами, а также реакции взаимодействия госсипола с аллиламином и аллилтиомочевинной [7–14].

Работа в области стабилизации высокомолекулярных соединений госсиполом и его производными в определенной степени была осуществлена, однако исследования закономерности связи ингибирующей активности со строением и влиянием отдельных функциональных групп госсипола не были проведены.

Данное исследование направлено на изучение влияния типа функциональных групп производных госсипола на антиокислительную активность полимера. Для исследования выбран достаточно изученный с точки зрения ингибирования госсиполом изотактический полипропилен (ПП).

Для установления зависимости антиокислительной активности производных госсипола от их строения в качестве антиоксиданта полимеров Институтом биоорганической химии АН Узбекистана

им. акад. А. Садыкова были предоставлены образцы производных госсипола, синтезированные научными сотрудниками лаборатории Полифенольных соединений под руководством профессора А. Исмаилова.

Целью исследований является выявление функциональных групп госсипола, влияющих на антиокислительную активность, вопросы замещения гидроксильных групп госсипола, а также диметил-, тетраметил-, гексаметиловые эфиры, гексаметиловый эфир апогоссипола, имеющий блокированные альдегидные группы госсипола.

Сравнительный и сопоставительный анализ производных госсипола, различающихся степенью замещения гидроксильных групп, показал, что метиловые эфиры (ди-, тетраметиловый эфиры) менее активны, чем исследуемый исходный госсипол. Наблюдается, что замещение гидроксильных групп приводит к снижению активности почти в пропорциональной зависимости, т.е. чем больше степень замещения, тем меньше антиокислительная активность к ПП.

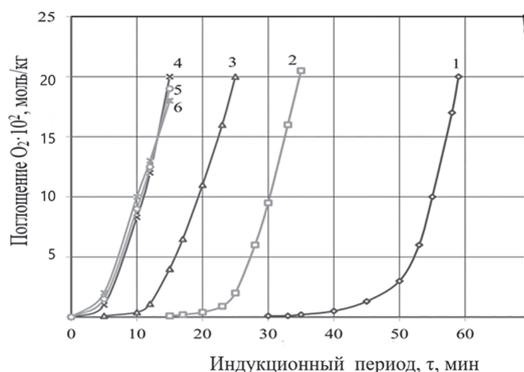
Результаты исследования показали, что с увеличением степени замещения гидроксильных групп ингибирующая активность производных госсипола в отношении ПП уменьшается.

На рис. 1 представлены кинетические зависимости процесса поглощения кислорода при окислении исходного и стабилизированного ПП с госсиполом, а также его замещенными производными при 200°C,  $P_{O_2} = 300$  тор. Кинетика поглощения кислорода при окислении исходного и термостабилизированного ПП (рис. 1) показывает, что для госсипола наблюдается высокая антиокислительная эффективность. При концентрации  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/кг госсипола в ПП наблюдается увеличение периода индукции окисления с 4–5 до 38 мин, сопровождаемое повышением скорости поглощения кислорода.

При сравнении стабилизирующей активности метиленовых эфиров госсипола можно наблюдать реакционную способность отдельных гидроксильных групп, находящихся в положениях 1, 1<sup>1</sup>, 6, 6<sup>1</sup>, 7, 7<sup>1</sup> и обеспечивающих суммарный стабилизирующий эффект для полимера.

В случае замещения гидроксильных групп госсипола в положении 7, 7<sup>1</sup> индукционный период окисления ПП уменьшается примерно в 2,1 раза и составляет 18 мин (рис. 1, кривая 2). При

замещении гидроксильных групп госсипола в положении 1, 1<sup>1</sup>, индукционный период окисления полимера составляет 10 мин. В последнем случае полученный путем замещения 6, 6<sup>1</sup> гидроксильных групп госсипола гексаметиловый эфир госсипола, не имеющий свободных гидроксильных групп, показал себя неактивным по ингибирующим свойствам, и кривая поглощения кислорода для стабилизированного ПП почти совпадает с кривой для нестабилизированного (кривые 4 и 6).



**Рис. 1.** Кинетика поглощения кислорода при окислении исходного (6) и термостабилизированного ПП (1–5) при 200°C, P<sub>02</sub> = 300 тор. 1 – госсипол; 2 – диметиловый эфир госсипола; 3 – тетраметиловый эфир госсипола; 4 – гексаметиловый эфир госсипола; 5 – гексаметиловый эфир апогоссипола. Содержание термостабилизатора 1·10<sup>-2</sup> моль/кг.

Результаты эксперимента показали, что гексаметиловый эфир апогоссипола, не имеющий в молекуле альдегидных и гидроксильных групп и метиленовых групп, полностью блокирующих ингибирование, проявляет себя абсолютно инертным по критерию ингибирования при окислении ПП. Сопоставительный анализ результатов исследования показал, что альдегидная группа госсипола не влияет на антиокислительную активность полимера, доказательством чего являются кривые 5 и 6 на рисунке 1, где кривые практически совпадают.

**Таблица 1.** Стабилизирующая активность госсипола и его производных при термоокислении полиолефинов при 200°C, P<sub>02</sub> = 300.

№ п/п	Антиоксиданты	Химическая формула	Количество ОН-групп в молекуле	Индукционный период окисления, τ мин	
				ПП	ПЭ
1.	Без антиоксиданта	—	0	4–5	1–2
2.	Госсипол		6	38	165
3.	Диметиловый эфир госсипола		4	18	42
4.	Тетраметиловый эфир госсипола		2	10	15
5.	Гексаметиловый эфир госсипола		0	4–5	1–2
6.	Гексаметиловый эфир апогоссипола		0	4–5	1–2

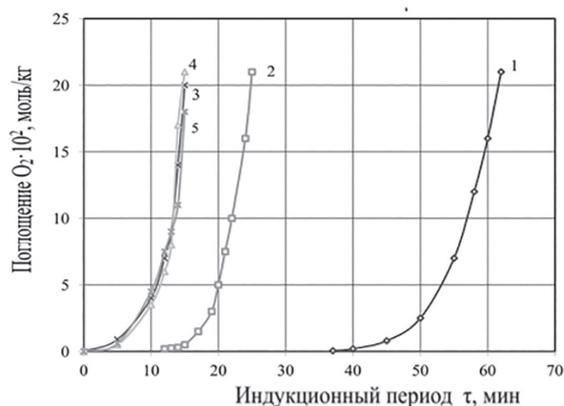
Исследования ингибирующей способности изучаемых соединений относительно термоокислительной деструкции ПП показали, что уменьшение количества гидроксильных групп госсипола от шести до четырех приводит к уменьшению антиокислительной активности изучаемых соединений (табл. 1). Однако наблюдается, что не все гидроксильные группы проявляют определенную степень ингибирования окислительной активности ПП. Причем при замещении двух гидроксильных групп госсипола на метиловые эфиры, т.е. на 33,3%, индукционный период окисления ПП снижается в два раза по сравнению с использованием госсипола, а при замещении четырех гидроксильных групп, т.е. на 66,6%, индукционный период снижается почти в 4 раза, что доказывает непропорциональность эффекта ингибирования по отношению к концентрации ответственных за него гидроксильных групп.

Для изучения влияния отдельных гидроксильных групп госсипола на антиокислительную активность проводили исследования с полиэтиленом (ПЭ) (табл.1). Сопоставительный анализ результатов исследования с ПП показал, что с госсиполом, ди- и тетраметиловым эфиром госсипола наблюдается эффект антиокислительной стабилизации, подтверждаемый продолжительностью индукционного периода окисления, равной соответственно 165, 42 и 15 мин.

В ПЭ образцах, в отличие от образцов ПП, наблюдается увеличение индукционного периода окисления с 1,5 до 4,8 раза (рис. 2 и 3). Относительно высокие значения этого показателя объясняются, по-видимому, строением макромолекулы, молекулярной массой и физико-химическими свойствами полимера. Кроме того, эффективность госсипола и его метиловых эфиров зависит от природы полимера, и для ПЭ она ниже, чем для ПП. Причинами этого различия могут быть разные значения константы скорости продолжения (k<sub>2</sub>) и константы скорости обрыва цепи (k<sub>3</sub>) в этих полимерах, которые хорошо согласуются с результатами исследований, приведенных в работе [1].

Однако закономерности и кинетические кривые поглощения кислорода при окислении полимеров в присутствии соединений, содержащих гидроксильные группы, замещенные на метиловые эфиры, идентичны кинетическим кривым полимеров без стабилизатора. Гексаметиловый эфир госсипола и гексаметиловый эфир апогоссипола, не имеющие свободных гидроксильных групп, проявляют себя как инертные вещества при термоокислении полиэтилена.

Сравнительный анализ ингибирующей активности термоокислительной деструкции ПЭ в присутствии исследуемых соединений позволяет утверждать, что наибольшую активность имеют гидроксильные группы в положениях 7, 7<sup>1</sup>, тогда как гидроксильная группа в положении 1,1<sup>1</sup> не проявляет ингибирующего действия относительно термоокислительной деструкции ПЭ, что согласуется с результатами исследований, приведенными в работе [8].



**Рис. 2.** Кинетика поглощения кислорода при окислении исходного (5) и термостабилизированного ПЭ (1–4) при 200°C, P<sub>02</sub> = 300 тор. 1 – диметиловый эфир госсипола; 2 – тетраметиловый эфир госсипола; 3 – гексаметиловый эфир госсипола; 4 – гексаметиловый эфир апогоссипола. Содержание термостабилизатора 1·10<sup>-2</sup> моль/кг.

С целью выявления ингибирующей эффективности гидроксильных групп госсипола построена зависимость индукционного периода окисления стабилизированных полиолефинов от количества гидроксильных групп в молекуле госсипола (рис. 4).

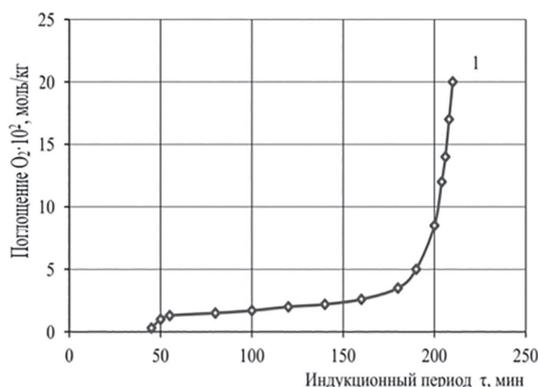


Рис. 3. Кинетика поглощения кислорода при окислении ПЭ, содержащего  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/кг госсипола при  $200^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 300$  тор.

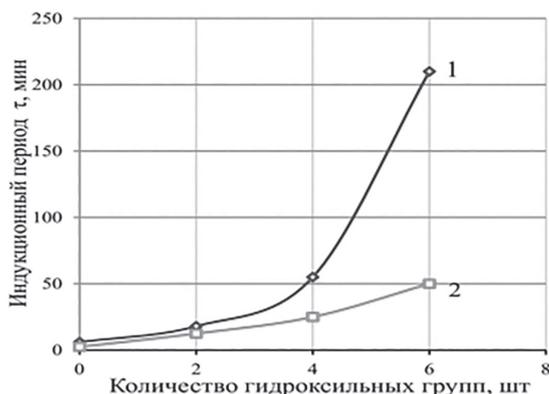


Рис. 4. Зависимость индукционного периода окисления ПЭ (1) ПП (2) при  $200^\circ\text{C}$  и  $P_{\text{O}_2} = 300$  тор. от количества гидроксильных групп госсипола. Содержание производных госсипола  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/кг.

Для ПЭ, содержащего  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/кг разных производных госсипола (рис. 4, кривая 1), ярко выражена высокая активность гидроксильных групп в положениях 7, 7<sup>1</sup>. При уменьшении числа ингибирующих групп от шести до четырех наблюдается существенное (примерно в 3,8 раза) снижение индукционного периода окисления ПЭ. Дальнейшее замещение гидроксильных групп на метиленовые не приводит к существенному изменению ингибирующего эффекта термоокислительной деструкции полимера.

Сравнительные исследования производных госсипола, различающихся степенью замещения гидроксильных групп, показали, что диметиловые эфиры в процессе ингибирования термоокислительной деструкции полиолефинов активны, но в меньшей степени, чем госсипол. Дальнейшее замещение гидроксильных групп приводит к резкому нелинейному снижению ингибирующей активности и, в конечном итоге, чем больше степень замещения, тем менее активно ингибируется термоокислительная деструкция полиолефинов.

Таким образом, исследование производных госсипола в качестве ингибиторов термоокислительной деструкции полимеров показало возможность целенаправленного применения разработанных эффективных термостабилизаторов и антиоксидантов, а также получения при их введении термостойких полимерных материалов, эксплуатирующихся в условиях Центральной Азии.

### Литература

1. Захарова Н.А., Богданов Г.Н., Круглякова К.Е., Эмануэль Н.М., Исмаилов А.И., Биктимиров Л., Исаков Н.И. Зависимость антиокислительной активности производных госсипола от их строения // Вестник ТашГУ. 1968. Вып. 341. – С. 90–94.

- Абдуллин М.И., Рахимов И., Минскер К.С. Термодеструкция поливинилхлорида в присутствии 2,2-ди-1,6,7-триокси-3-метил-5-изопропил-8-альдегидонафта // Высокомолекул. соед., 1983. серия А, №4. – С. 708–713.
- Мирвалиев З.З., Хакимов Р., Джалилов А.Т., Асамов М.К., Фатхуллаев Э. Термостабилизация фторкаучука СКФ-32 // Пласт. массы. 1990. №4. – С. 71–73.
- Мирвалиев З.З., Джалилов А.Т., Асамов М.К., Цагарева Н.А., Исмаилов А.И., Биктимиров Л. Термостабилизация фторкаучука СКФ-32 госсиполом и его производными // Пласт. массы. 1996. №3. – С. 31–32.
- Бекназаров Х.С., Асамов М.К., Джалилов А.Т., Мирвалиев З.З. Изучение кинетики термодеструкции стабилизированного полиэтилена производными госсипола // Химия и химическая технология. 2008. №1. – С. 62–65.
- Маметов Е.С., Марин А.П., Джалилов А.Т., Шляпников Ю.А. Особенности торможения окисления полипропилена добавками природного антиоксиданта госсипола // Высокомолекул. соед., 1985. серия А, №1. – С. 168–172.
- Патент РУз: № IAP 04208 Способ получения олигомерного антиоксиданта // Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т., Жураев Т.Т., Султанов А.С., Останов У.Ю. Бюл. №8. 31.08.2010.
- Бекназаров Х.С. Synthesis of oligomeric antioxidants and research of kinetics of thermooxidizing destruction initial and stabilized samples of PE the DTA and TGA methods // J. European applied sciences. 2013. Germany. Stuttgart. – P. 67–71.
- Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Синтез олигомерных производных госсипола и изучение их антиокислительных свойств // Пласт. массы. 2015, №2. – С. 27–31.
- Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Изучение реакции госсипола с алилгалогенидами // Материалы республиканской научно-практической конференции «Актуальные проблемы химической технологии», Бухара. 2014. – С. 157–158.
- Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т., Ибодуллоева М.И., Қораев Ш. Влияние соотношения реагентов на синтез олигомерного антиоксиданта реакцией взаимодействия госсипола с алиламином. Материалы IV Республиканской научно-практической конференции «Актуальные проблемы аналитической химии», Термез. 2014. – С. 314–315.
- Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Сравнительная оценка эффективности антиоксидантов на основе олигомерных производных госсипола и «Ирганокс-1010» при стабилизации полиэтилена // Композиционные материалы. 2013. №2. – С. 69–73.
- Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т., Пармонова С.А. Қораев Ш. Изучение физико-механических свойств олигомерных производных госсипола и «Ирганокс-1010» при стабилизации полиэтилена. Материалы IV Республиканской научно-практической конференции «Актуальные проблемы аналитической химии», Термез. 2014. Том 1. – С. 312–313.
- Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Определение энергии активации синтезированного олигомерного антиоксиданта при стабилизации полиэтилена. Материалы IV Республиканской научно-практической конференции «Актуальные проблемы аналитической химии», Термез. 2014. Том 2. – С. 57–59.
- Сборник научных трудов «Проблемы и перспективы развития химии природных и физиологически активных веществ» / Под ред. А.А. Абдувахובה. Ташкент: Фан. 1988. – 293 с.