

Влияние азометинов госсипола на термоокислительную деструкцию полипропилена

Influence of gossypol azomethines on thermal-oxidative degradation of polypropylene

3.3. МИРВАЛИЕВ, А.Т. ДЖАЛИЛОВ

Z.Z. MIRVALIEV, A.T. DJALILOV

Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии, Узбекистан

Tashkent scientific research institute of chemical technology, Uzbekistan

z_mirvaliev@mail.ru

В статье рассматриваются вопросы влияния азометинов госсипола на антиокислительную активность полипропилена (ПП) и индукционный период окисления полимера. В результате исследований показано наличие термостабилизирующей активности исследуемых соединений при термоокислении ПП, установлены ингибирующие группы, которые участвуют в процессе ингибирования термоокислительной деструкции полимера при высоких температурах.

Ключевые слова: полипропилен, антиоксидант, термоокислительная деструкция, индукционный период, госсипол, азометины госсипола, термостабилизирующая активность

The article discusses the influence of gossypol azomethines on the antioxidant activity of polypropylene (PP) and the induction period of polymer oxidation. Thermostabilizing activity of the studied compounds during the thermal oxidation of PP was determined and the inhibiting groups that are involved in the inhibition of the thermal-oxidative degradation of the polymer at high temperatures were identified.

Keywords: polyolefin, polypropylene, antioxidant, thermooxidative degradation, induction period, gossypol, gossypol azomethines, thermostabilizing activity

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-7-8-41-43

Термоокислительная деструкция является результатом одновременного действия тепла и кислорода, которое приводит к быстрому выходу полимерных изделий из строя. В наших исследованиях изучено влияние азометинов госсипола на термоокислительную деструкцию полипропилена.

Результаты исследования показали, что ингибирование процесса термоокисления полиолефинов госсиполом объясняется характерными особенностями его химического строения – симметрией молекулы и наличием шести гидроксильных групп (четырех в положении 6,6¹ и 7,7¹ и двух в положении 1,1¹). Гидроксильные группы госсипола в положении 1,1¹ малоактивны, а четыре гидроксильные группы в положении 6,6¹ и 7,7¹ участвуют в ингибировании радикальной реакции [1], способствуют блокированию пероксидов, значительно снижая вклад окисления при термоокислительной деструкции полимера. В связи с этим синтез новых видов ингибиторов окисления на базе доступного госсипола проведен без блокирования активности гидроксильных групп в положении 6,6¹ и 7,7¹.

Анализ результатов проведенных исследований показал пассивность альдегидных групп госсипола в ингибировании окисления, что подтверждается исследованиями, проведенными в работе [2].

Однако альдегидные группы госсипола за счет поляризации связей проявляют большую активность и являются реакционно-способными по отношению к первичным аминам. Посредством присоединения к альдегидной группе возможен синтез соединений различного строения с ингибирующими группами, а именно антиоксидантов, термостабилизаторов, фотостабилизаторов и других ингредиентов для полимерных композиционных материалов. В настоящее время синтезу и производству азометинов госсипола как компонентов многоцелевого назначения для полимерных материалов не уделено внимание со стороны исследователей, эта тема является перспективной для более глубокого изучения.

Исследования, проведенные в предыдущих работах, показали, что азометины госсипола обладают более высокой антиокислительной активностью, чем исходный госсипол, что доказано методом хемилюминесценции при окислительной реакции азометинов госсипола с этилбензолом [1] и другими соединениями [3, 4].

Однако систематических исследований активности азометинов госсипола на термоокислительную деструкцию полимеров до настоящего времени не проводилось.

Авторами работ научной школы под руководством д.х.н., академика А.Т. Джалилова продолжены систематические исследования по синтезу олигомерных антиоксидантов – продуктов взаимодействия госсипола с эпихлоргидрином и аллилгалогенидами, госсипола с аллиламином и аллилтйомочевинной [5–12].

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

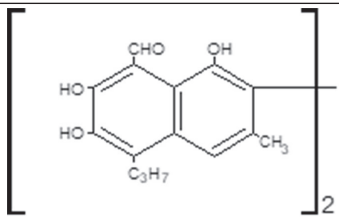
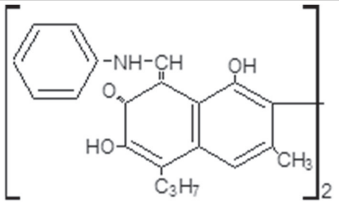
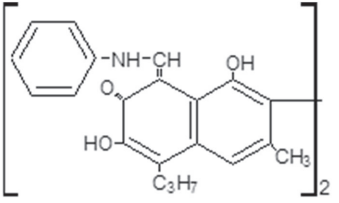
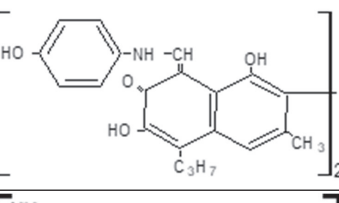
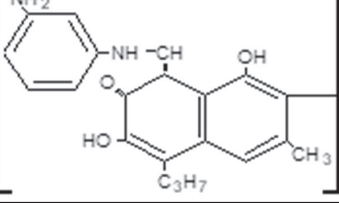
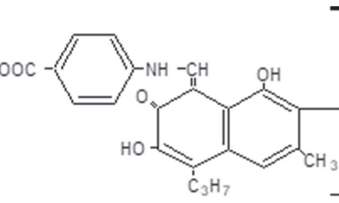
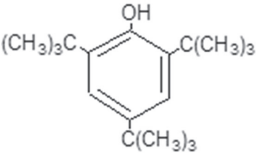
Данное исследование направлено на изучение влияния азометинов госсипола и их функциональных групп на антиокислительную активность полимера. Для исследования выбраны достаточно изученные с точки зрения ингибирования госсипол и изотактический полипропилен (ПП).

Для установления зависимости антиокислительной активности азометинов госсипола от их строения в качестве антиоксиданта полимеров Институтом биорганической химии Академии наук Республики Узбекистан были предоставлены образцы производных госсипола, синтезированные научными сотрудниками Лаборатории полифенольных соединений.

Целью данных исследований является изучение влияния азометинов госсипола, а также их функциональных групп, на антиокислительную активность, вопросы замещения альдегидных групп госсипола, а также и их количественная корреляция, влияющая на индукционный период окисления полимера.

Исследованные азометины госсипола в качестве термостабилизаторов проявляют активное ингибирующее действие при термоокислительной деструкции ПП (табл. 1). Выявлено, что производные госсипола обеспечивают больший индукционный период окисления ПП по сравнению с госсиполом. При этом использование ди-(*o*-оксифенилимино)госсипола и ди-(*n*-оксифенилимино)госсипола позволяет увеличить индукционный период окисления до

Таблица. Термостабилизирующая активность азометинов госсипола при термоокислении ПП при 200°C, $P_{O_2} = 300$ тор.

№ п.п.	Антиоксиданты	Химическая формула	Количество ингибирующих групп в молекуле			Индукционный период окисления, τ , мин
			-OH	O=	=CH-NH-	
1.	Без антиоксиданта	—	—	—	—	4–5
2.	Госсипол		6	—	—	38
3.	Ди-(фенилимино) госсипол (ДАГ)		4	2	2	50
4.	Ди-(о-оксифенилимино) госсипол (ДОФГ-1)		6	2	2	65
5	Ди-(п-оксифенилимино) госсипол (ДОФГ-2)		6	2	2	62
6.	Ди-(м-аминофенил имино) госсипол (ДАФГ)		6	2	2	50
7.	Ди-(п-карбоксифенил имино) госсипол (Антранилат госсипол)		4	2	—	46
8.	2,4,6-три-трет-бутилфенол (Алкофен Б)		1	—	—	16

65 и 62 мин, соответственно, в то время как для госсипола он составляет 38 мин (таблица).

Для сравнения эффективности предлагаемых в качестве термостабилизаторов ПП производных госсипола и промышленного антиоксиданта Алкофен Б (2,4,6-три-трет-бутилфенол), используемого под торговой маркой Антиоксидант П 23, в таблице приведены составы ингибирующих групп термостабилизаторов, их количество и время индукционного периода окисления при концентрации $1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг полимера. Выявлено, что при введении в ПП Алкофена Б индукционный период окисления составляет 16 мин.

Результаты исследования, представленные на рисунке, показали, что для поглощения кислорода при окислении исходного ПП и термостабилизированного полимера, содержащего $1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг госсипола или его азометинов, кинетические кривые поглощения не отличаются. Наблюдается только изменение показателя индукционного периода окисления. У нестабилизированного ПП при температуре $T = 200^\circ\text{C}$ и давлении кислорода $P_{O_2} = 300$ торр на начальном этапе (4 мин) проявляется ускорение процесса термоокисления. При одинаковых условиях исследования термостабилизации ПП с госсиполом индукционный период окисления составляет 38 мин, содержащего ДОФГ-1 – 65 мин, что в 1,7 раза эффектив-

ней термостабилизации госсиполом. В остальных образцах, содержащих азометины госсипола, индукционный период окисления лежит в пределах от 46 до 62 мин.

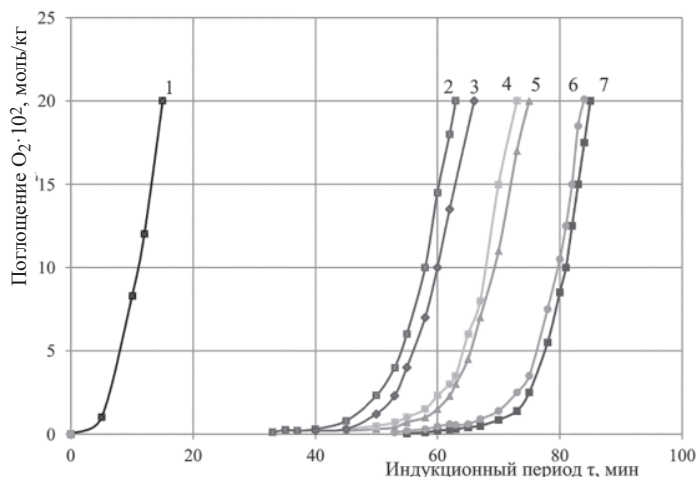
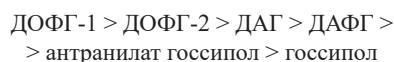


Рис. 1 Кинетика поглощения кислорода при окислении исходного (1) и термостабилизированного ПП (2–7) при 200°C, $P_{O_2} = 300$ торр: 1 – исходный ПП; 2 – ПП + госсипол; 3 – ПП + антранилат госсипол; 4 – ПП + ДАФГ; 5 – ПП + ДАГ; 6 – ПП + ДОФГ-2; 7 – ПП + ДОФГ-1. Содержание термостабилизатора $1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг

На основании сопоставительного анализа результатов исследования по термостабилизирующей активности при термоокислении ПП госсипол и его азометины можно расположить в следующий ряд:



Как видно из последовательности исследованных соединений на основе азометинов госсипола, высокий термостабилизирующий эффект наблюдается у ДОФГ-1 и ДОФГ-2, что объясняется наличием шести ингибирующих групп $-\text{OH}$, двух $=\text{O}$ и двух $=\text{CH}-\text{NH}-$, участвующих в процессе ингибирования термоокислительной деструкции ПП при высоких температурах.

Таким образом, результаты исследования показали, что в сравнении с исходным госсиполом его азометины обладают более высоким эффектом термостабилизации при термоокислительной деструкции ПП. Объясняется это тем, что внутримолекулярная водородная связь ($-\text{OH} \cdots \text{O}=\text{C}<$) у азометинов госсипола слабее, чем у госсипола. Термостабилизирующая активность азометинов госсипола также зависит от заместителя функциональных групп аминного компонента вследствие удлинения цепи резонансного сопряжения и возможной компленарности нафталиновых и бензольных колец, что согласуется с данными исследований, приведенных в работе [13].

Литература

1. Мирвалиев З.З. Изучение влияния функциональных групп госсипола на антиокислительную активность полипропилена. IX – Конференция по деструкции и стабилизации полимеров. Москва, 2001 г., 14–19 апрель, с.125.

2. Захарова Н.А., Богданов Г.Н., Круглякова К.Е., Эмануэль Н.М., Исмаилов А.И., Биктимиров Л., Исхаков Н.И. Зависимость антиокислительной активности производных госсипола от их строения. Вестник ТашГУ. 1968. Вып. 341. – С. 90–94.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. Beknazarov H. 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.
7. Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Синтез олигомерных производных госсипола и изучение их антиокислительных свойств // Пласт. массы. 2015. №1/2. – С. 27–31.
8. Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Изучение реакции госсипола с аллилгалогенидами // Материалы республиканской научно-практической конференции «Актуальные проблемы химической технологии». Бухара. 2014. – С. 157–158.
9. Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т., Ибодуллоева М.И., Кораев Ш. Влияние соотношения реагентов на синтез олигомерного антиоксиданта реакцией взаимодействия госсипола с аллиламином // IV Республиканская научно-практическая конференция «Актуальные проблемы аналитической химии». Термез. 2014. – С. 314–315.
10. Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Сравнительная оценка эффективности антиоксидантов на основе олигомерных производных госсипола и «Ирганок-1010» при стабилизации полиэтилена // Композиционные материалы. 2013. №2. – С. 69–73.
11. Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т., Пармонова С.А. Кораев Ш. Изучение физико-механических свойств олигомерных производных госсипола и «Ирганокс-1010» при стабилизации полиэтилена // IV Республиканская научно-практическая конференция «Актуальные проблемы аналитической химии» Термез. 2014. Том 1. – С. 312–313.
12. Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Определение энергии активации синтезированного олигомерного антиоксиданта при стабилизации полиэтилена // IV Республиканская научно-практическая конференция «Актуальные проблемы аналитической химии» Термез. 2014. Том 2. – С. 57–59.
13. Сборник научных трудов «Проблемы и перспективы развития химии природных и физиологически активных веществ». / Под ред. А.А. Абдувахובה. Фан: Ташкент. 1988. – 293 с.