

ЭФФЕКТИВНОСТЬ 4,4'-БИС(2,6-ДИ-*трет*-БУТИЛФЕНОЛ)А ПРИ СТАБИЛИЗАЦИИ ИЗОПРЕНОВОГО КАУЧУКА И ПОЛИПРОПИЛЕНА

© Р. М. Ахмадуллин¹, Д. Р. Гатиятуллин², Л. А. Васильев¹, А. Г. Ахмадуллина¹,
Н. А. Мукменёва², Е. Н. Черезова², Мингшу Йанг (Mingshu Yang)³

¹ ИП Ахмадуллина А. Г., Казань

² Казанский национальный исследовательский технологический университет

³ CAS Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing
E-mail: vas-lev@yandex.ru

Поступило в Редакцию 27 апреля 2015 г.

Исследована антиокислительная эффективность пространственно-затрудненного бисфенольного антиоксиданта 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенол)а в модельных реакциях ускоренного старения карбоцепных полимеров: полипропилена и изопренового каучука. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии и методом измерения пластичности по Уоллесу проведен сравнительный анализ 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенол)а с известными промышленными стабилизаторами фенольного и аминного типа. Выявлена высокая эффективность исследуемого антиоксиданта.

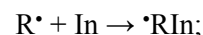
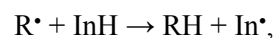
Производство и потребление изделий полимерной промышленности постоянно растет. Тем не менее не всегда спрос на полимеры удовлетворяется предложением, вследствие чего возникает необходимость увеличения срока службы готовых изделий. Наиболее распространенным способом продления времени эксплуатации полимерных изделий является введение стабилизаторов — антиоксидантов (АО).

В практике стабилизации полимеров все более широко используются фенольные антиоксиданты, среди которых следует выделить бисфенольные (БФ), отличающиеся высокой эффективностью действия [1–3]. Ранее [4] путем щелочного окислительного дегидрирования гидрохинона 3,3',5,5'-тетра-трет-бутилдифенохиноном (ДФХ) (II) был синтезирован БФ АО 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенол) (БФ-5) (I). БФ-5 допускается к применению в полимерах медицинского назначения [5–7]. Это в значительной степени обуславливает интерес к данному стабилизатору (I) как с позиции создания эффективных методов его получения, так и при оценке его ингибирующей способности в процессах старения полимеров различной структуры [8].

Важной особенностью БФ-5 является то, что при ингибировании реакции окисления карбоцепных

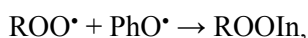
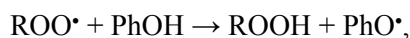
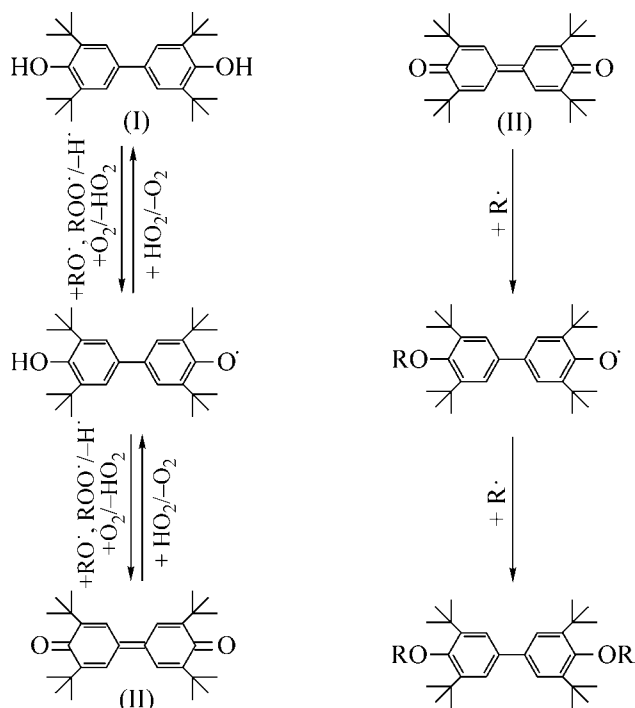
полимеров БФ-5 (I) превращается в 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-4,4'-дифенохинон (II), который может снова восстанавливаться до исходного БФ-5 (I) [8]. Этот циклический процесс имеет место до полного исчерпания стабилизатора. При этом БФ-5 (I) вступает в реакции с пероксидными радикалами ROO• [9] (см. схему), а его окисленная форма — ДФХ (II) является ловушкой алкильных радикалов [8, 10].

С большой долей вероятности можно полагать, что именно такие взаимопревращения обуславливают наличие в системе соединений, способных проявлять синергический АО эффект [11], обеспечивая высокую активность БФ-5 (I) при ингибировании термоокисления полимеров. Обоснованием этому служат механизмы ингибирующего действия БФ-5 (I) и ДФХ (II) в свободнорадикальных процессах окисления карбоцепных полимеров, приведенные в работе [12]: взаимодействие алкильных радикалов (R•) с хинонами, метиленхинонами по реакциям



взаимодействие пероксидных радикалов (ROO•) с пространственно-замещенными фенолами по реакциям

Схема взаимопревращения БФ-5 и ДФХ



С целью более полной характеристики БФ-5 (I) и расширения перспектив его использования в настоящем исследовании проведено сравнительное изучение стабилизирующей эффективности БФ-5 (I) в изопреновом каучуке и в полипропилене. Синхронная оценка эффективности стабилизатора в каучуке и пластмассе актуальна с позиций создания полимерных материалов — термоэластопластов.

Экспериментальная часть

Синтез 4,4'-бис(2,6-ди-*tert*-бутилфенол)а. В автоклав загружали 50.0 мл толуола, 0.0122 моль ДФХ (II), 0.0022–0.0122 моль гидрохинона, водный раствор 0.75 моль·л⁻¹ гидроксида натрия, нагревали до 160°C. Скорость вращения магнитной мешалки составляла 1400 об·мин⁻¹. По мере протекания реакции происходило обесцвечивание реакционной массы.

После окончания реакции реактор охлаждали до 70°C. Реакционная масса представляет собой два слоя: толуольная фракция с растворенным в ней

БФ-5 — верхний слой и водно-щелочная фракция — нижний слой. Из толуольной фракции при комнатной температуре в осадок выпадает БФ-5 (I), который фильтровали и сушили. Получили белый порошок, $T_{\text{пл}} = 184\text{--}185^\circ\text{C}$. Построение кинетических кривых конверсии ДФХ (II) в БФ-5 (I) осуществляли по данным светопоглощения реакционных растворов ДФХ (II) на спектрофотометре Экрос ПЭ5300В ($\lambda = 540$ нм). Анализ компонентного состава реакционной смеси проводили на газовом хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000.

Молекулярную массу полученного продукта определяли методом гелепроникающей хроматографии на жидкостном хроматографе Viscotec GPS Max VE 2001. Элементный анализ продукта проводили на рабочей станции AURIGA Cross Beam (Carl Zeiss), оснащенной спектрометром энергетической дисперсии INCAX-MAX (Oxford Instruments) с разрешением 127 эВ. Структура полученного черного порошка определена с использованием инфракрасного Фурье-спектрометра ИнфралЮМ ФТ-08.

Исследование свойств 4,4'-бис(2,6-ди-*tert*-бутилфенол)а. Эффективность АО действия стабилизатора в синтетическом каучуке СКИ-3 оценивали по индексу сохранения пластичности (ИСП) при тепловом старении (130°C, 40 мин) согласно ISO 2930:2009 (ОАО СНХЗ). Стабилизатор в виде толуольного рас-

творя вводили в полимеризат СКИ-3 и дегазировали в воздушной сушилке при 75°C. Концентрация стабилизатора в каучуке составляла от 0.05 до 0.3 мас%. Образцы полипропилена (ПП) были предоставлены компанией СІВА (Китай).

Эффективность АО действия стабилизаторов в ПП исследовали в ведущей лаборатории инженерии пластмасс Института химии Китайской академии наук (Пекин). Образцы полипропилена готовили как путем введения АО в расплав ПП (Sinopex Yanshan B1101, скорость течения расплава 0.5 г·мин⁻¹), так и с применением АО в двухшнековом экструдере (Haakepolylab OS Rheodrive 7, длина/диаметр 25, диаметр 16 мм) со скоростью вращения шнека 100 об·мин⁻¹. Рабочая температура экструдера по зонам составила 180, 210 и 210°C соответственно. Антиоксиданты вводили в ПП из расчета 0.3 мас%.

После охлаждения в воде экструдаты гранулировали и сушили. Данные индукционных периодов окисления (ИПО) получены с использованием метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью программного обеспечения Perkin-Elmer DSC 7. Индукционный период окисления образцов ПП определяли согласно ISO 11357-1:2009. Образцы полипропилена в течение 5 мин при 60°C продували азотом с расходом 50 мл·мин⁻¹. Далее повышали температуру с 60 до 200°C со скоростью нагрева 20 град·мин⁻¹ и снова продували азотом с таким же расходом 50 мл·мин⁻¹. Затем вместо азота подавали кислород с расходом 50 мл·мин⁻¹. Окисление образцов наблюдали по резкому увеличению теплового эффекта вследствие экзотермической природы реакции окисления. За ИПО принимали значение времени

от момента подачи кислорода до начала выделения тепла образцом ПП в результате экзотермического процесса.

Характеристики БФ-5 (I) приведены в табл. 1, стабилизаторов сравнения — в табл. 2.

Обсуждение результатов

Тестирование АО в условиях старения СКИ-3 показало, что при дозировках 0.1–0.3 мас% БФ-5 обеспечивает более высокий индекс сохранения пластичности каучука в сравнении с таковым при стабилизации полимера Агидолом-2. Вместе с тем при низких концентрациях БФ-5 уступает по эффективности аминному антиоксиданту С-789 (табл. 3).

Индукционные периоды окисления ПП в присутствии БФ-5 и промышленных АО представлены на рис. 1.

Полученные данные показали, что эффективность стабилизирующего действия БФ-5 по сравнению с Irganox 1098 (рис. 1–3, кривые 3) в 3 раза выше. В Irganox 1098 две 2,4-ди-*трет*-бутилфенильные группы связаны линейной цепью, в звене которой два амидных остатка равно отдалены друг от друга.

Такая структура лишает АО способности к обратимому окислению–восстановлению по формуле фенол–хинон. Кроме того, более громоздкий Irganox 1098 обладает меньшей подвижностью, следовательно, вероятность столкновений гидроксильных групп фенола с окисляющим агентом снижается. По-видимому, громоздкий тетрамер Irganox 1010 (рис. 1–3, кривые 5) уступает БФ-5 по АО эффективности более чем в 3 раза по тем же причинам.

Смесевой АО Irganox HP2215 (рис. 1–3, кривые 4) по эффективности уступает БФ-5 в 6 раз. Известно, что разные полифенольные антиоксиданты при дефиците окисляющего реагента конкурируют друг с другом [13]. По всей вероятности, действие полифенолов, входящих в состав Irganox HP2215, может обуславливаться конкурентным ингибированием. Относительное повышение эффективности двухкомпонентного АО Irganox B215 (рис. 1–3, кривые 6), состоящего из Irganox 1010 и Irgafos 168 (в соотношении 1:2), может служить косвенным подтверждением этому. Вместе с тем эффективность Irganox B215 в 5 раз ниже АО эффективности, проявляемой БФ-5.

По-видимому, решающим фактором высокой эффективности АО действия БФ-5 является образование *in situ* синергической смеси фенол–хинон.

Таблица 1

Характеристики 4,4'-бис(2,6-ди-*трет*-бутилфенол)а

Компонент и показатель	Значение
Основное вещество, %	99.89
Алкилфенолы, %:	
монофенол	0.02
2,4-ди- <i>трет</i> -бутилфенол	0.04
неидентифицированные	0.01
Летучие вещества, мас%:	0.050
в том числе влага	0.048
Зольность, мас%	0.01
Температура плавления, °C	184.2–185.3

Таблица 2
Характеристики стабилизаторов сравнения

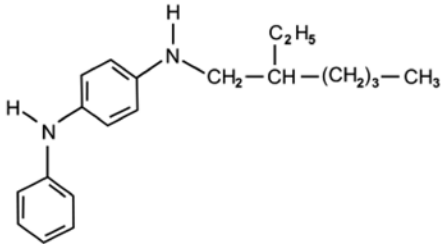
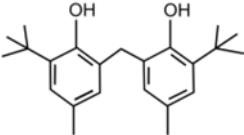
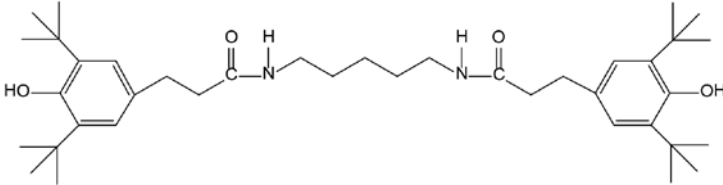
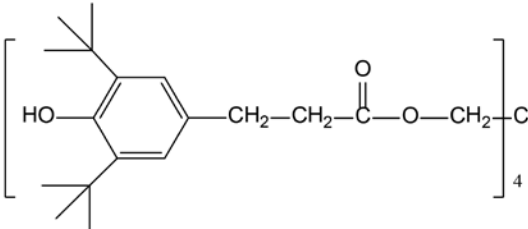
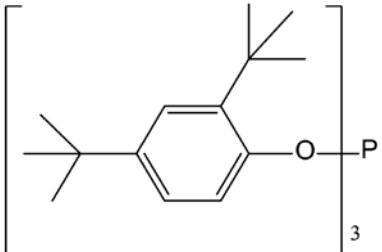
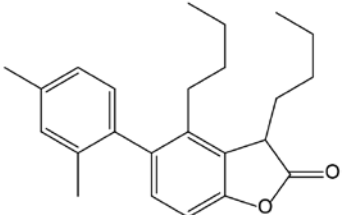
Торговое название	Формула	Нормативный документ (производитель)
С-789		ТУ 2492-465-05763441-20040, ОАО Химпром
Агидол-2		ТУ 2492-433-05742686-98, ОАО СНХЗ
Irganox 1098		CibaCS
Irganox 1010		То же
Irganox B215	<p>Irganox 1010 — 33.3% Irgafos 168 — 66.7%</p> 	» »
Irganox HP2215	<p>Irganox B215 — 85% Irganox HP-136 — 15%</p> 	» »

Таблица 3

Величины индекса сохранения пластичности стабилизированных образцов СКИ-3

Концентрация, мас%	Индекс сохранения пластичности, %		
	БФ-5	Агидол-2	С-789
0.05	30	—	97
0.1	72	55	99
0.2	86	63	99
0.3	91	66	99

Таблица 4

Температуры деструкции образцов стабилизированного полипропилена

Стабилизатор	$T_{5\%}$	$T_{50\%}$	T_{\max}
	°C		
—	247	299	307
БФ-5	270	311	310
Irganox 1098	260	306	310
Irganox HP2215	262	316	323
Irganox 1010	258	301	310
Irganox B215	254	299	306

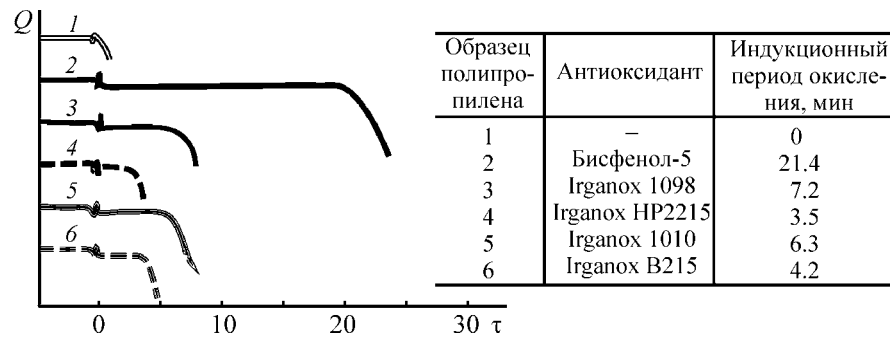


Рис. 1. Индукционные периоды окисления (ИПО) образцов ПП, содержащего различные стабилизаторы ($c_{AO} = 0.3$ мас%).

Q — тепловой эффект (ДСК; мкВ), τ — время (мин).

1 — без АО, 2 — БФ-5, 3 — Irganox 1098, 4 — Irganox HP2215, 5 — Irganox 1010, 6 — Irganox B215; то же для рис. 2, 3.

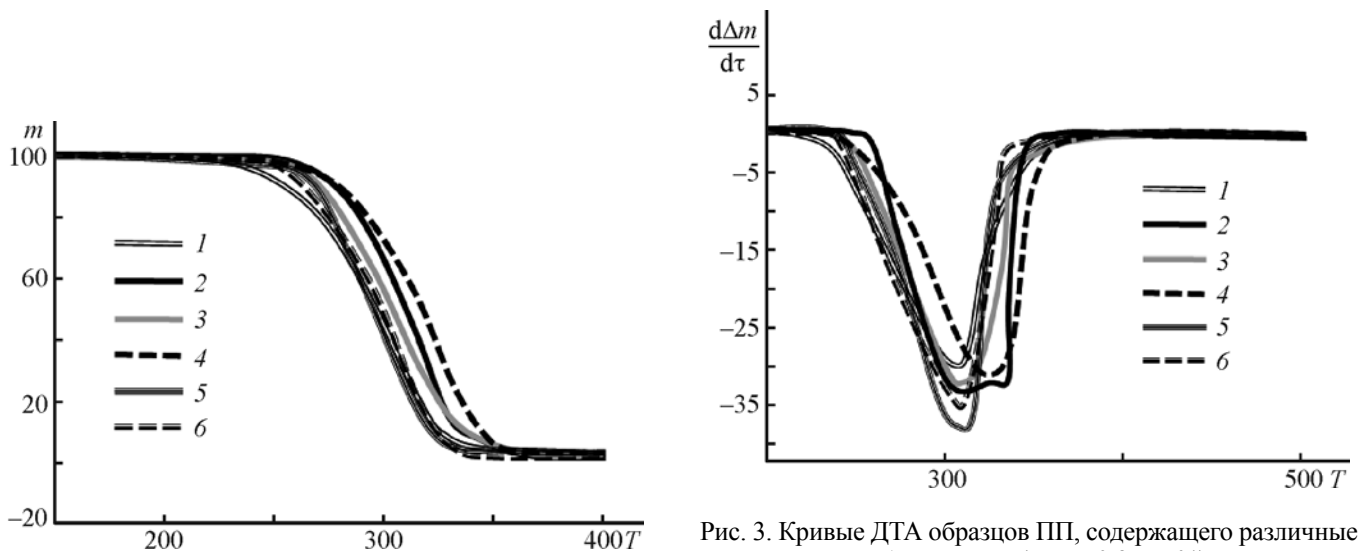


Рис. 2. Кривые ТГ образцов ПП, содержащего различные стабилизаторы ($c_{AO} = 0.3$ мас%).

m — масса (%), T — температура (°C).

Рис. 3. Кривые ДТА образцов ПП, содержащего различные стабилизаторы ($c_{AO} = 0.3$ мас%).

$\frac{d\Delta m}{dt}$ — скорость потери массы (%·мин⁻¹), T — температура (°C).

Из результатов термогравиметрического и дифференциально-термического анализа (рис. 2, 3) следует, что БФ-5 смещает температуры деструкции и начала потери массы ПП в сторону возрастания (табл. 4). Это означает расширение рабочего интервала температур эксплуатации и увеличение срока жизни полимера.

В целом БФ-5 является эффективным перспективным антиоксидантом для широкого круга полимеров и их смесей.

Выводы

1. Показано, что БФ-5 обуславливает высокий индекс сохранения пластичности синтетического каучука СКИ-3 в сравнении с фенольным антиоксидантом Агидолом-2 и сопоставим по эффективности с аминным антиоксидантом С-789.

2. В ряду используемых в практике антиоксидантов при стабилизации полипропилена эффективность исследуемого БФ-5, измеряемая по индукционному периоду окисления, значительно выше других, что позволяет рекомендовать его для изготовления полипропиленовых изделий различного назначения и термоэластопластов с его участием.

Список литературы

- [1] Башкатова Т. В., Мирясова Ф. К., Черезова Е. Н., Бухаров С. В. // ЖПХ. 2005. Т. 78. № 7. С. 1130–1134
- (Bashkatova T. V., Miryasova F. K., Cherezova E. N., Bukharov S. V. // Russ. J. Appl. Chem. 2005. V. 78. N 7. P. 1110–1114).
- [2] Сайгитбаталова С. Ш., Черезова Е. Н., Балабанова Ф. Б. и др. // Бутлеров. сообщ. 2013. Т. 36. №10. С. 60–64.
- [3] Рогинский В. А. Фенольные антиоксиданты. Реакционная способность и эффективность. М.: Наука, 1988. 247 с.
- [4] Akhmadullin R., Gatiyatullin D., Akhmadullina A. et al. // Research J. Pharmaceut., Biolog. a. Chem. Sci. 2014. V. 5. N 6. P. 494–502.
- [5] Wattenberg L. W., Coccia J. B., Lam L. K. T. // Cancer Research. 1980. V. 40. N 8. Pt 1. P. 2820–2823.
- [6] Duong H. T. T., Antao S., Ellis N. A. et al. // Brain Research. 2008. V. 1219. P. 8–18.
- [7] Kim H. B., Shanu A., Wood S. et al. // Free Radical Research. 2011. V. 45. N 9. P. 1000–1012.
- [8] Ахмадуллин Р. М., Нугуманова Г. Н., Мукменева Н. А. и др. // Каучук и резина. 2006. № 10. P. 12–14.
- [9] Shanina E. L., Zaikov G. E., Mukmeneva N. A. // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 87. N 14. P. 2226–2229.
- [10] Görner H. // J. Photochem. a. Photobiol. 2010. V. 86. N 6. P. 1202–1207.
- [11] Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1988. 368 с.
- [12] Denisov E. T., Denisova T. G. // Handbook of antioxidants. New York: CRC Press, 2000. P. 1–289.
- [13] Вершинин В. И., Власова И. В., Цюпко Т. Г. и др. // ЖАХ. 2011. Т. 66. № 7. С. 708–715 (Vershinin I. V., Vlasova I. V., Tsytko T. G. et al. // J. Anal. Chem. 2011. V. 66. N 7. P. 595–602).