

6. Некрасов В. В., Нурмухаметов Р. Н., Шигорин Д. А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 272. № 2. С. 354.
7. Лущейкин Г. А., Сурова В. В., Воробьев В. Д., Доброхотова М. Л., Емельянова Л. И., Шкурова Е. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 2. С. 159.
8. Василенок Ю. И., Давыдов Б. Э., Кренцель Б. А., Сажин Б. И. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 6. № 3. С. 625.
9. Шайхутдинов Ш. К., Шупик А. Н., Фышман Э. А., Чурсунов Х. Т., Трухан Э. М. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 2. С. 257.
10. Драчев А. И., Бубман С. З., Разумовская И. В. // Тез. докл. III конф. научно-учебного центра УДН «Применение физико-химических методов исследования в науке и технике». Ч. I. М., 1990. С. 138.
11. Драчев А. И., Бубман С. З., Разумовская И. В. // Физика твердого тела. 1991. Т. 33. № 4. С. 1304.
12. Jurnhout I. Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets. Amsterdam, 1975. 340 p.

Московский педагогический
государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
29.05.91

УДК 541.64 : 542.943

© 1992 г. Т. А. Богаевская, Н. К. Тюленева,
Ю. А. Шляпников

ОБ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНОМ ДЕЙСТВИИ КАРБОНАТА ДВУЯДЕРНОГО ФЕНОЛА

Полный карбонат антиоксиданта – бисфенола 2,2'-метилен-бис-4-метил-6-трет-бутилфенола, не влияющий на скорость окисления ПЭ, эффективно тормозит окисление ПА-6,6, содержащего окисляющиеся полиметиленовые фрагменты. Эффект объясняется гидролизом карбоната водой, образующейся в ходе окисления. Гидролиз катализируется полярными амидогруппами полимера и в результате образуется антиоксидант – бисфенол.

Основным направлением расходования антиоксиданта в реальных условиях окисления полимера, т. е. в отсутствие специально вносимых в полимер инициаторов, является прямое окисление антиоксиданта ИН молекулярным кислородом, т. е. реакция $\text{IH} + \text{O}_2$, и следующие за этой реакцией вторичные процессы [1, 2]. Одновременно эти процессы инициируют нежелательные реакции в полимере, из-за чего избыток антиоксиданта сверх некоторого минимума одновременно продлевает время действия антиоксиданта (период индукции) и ускоряет деструкцию полимера [3]. Поэтому можно было ожидать, что замена антиоксиданта веществом, устойчивым к действию кислорода, но превращающимся в этот антиоксидант в ходе реакции окисления, приведет к значительному продлению времени действия антиоксиданта без ускорения вредных побочных реакций.

Среди фенолов и ароматических аминов эффективными антиоксидантами являются вещества с двумя или четырьмя активными группами в молекуле – бисфенолы и диамины. Монофенолы и моноамины существенно уступают им по эффективности, а в смесях с бисфенолами и диаминами ведут себя как антагонисты, снижающие эффективность более сильного компонента. Таким образом, желательно использовать в качестве антиоксиданта вещество – предшественник бисфенола или диамина.

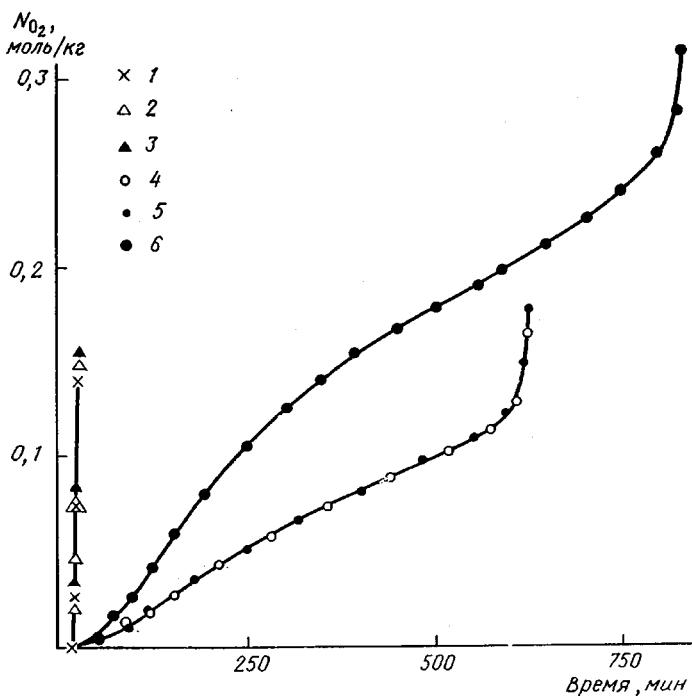


Рис. 1. Поглощение кислорода в ходе окисления ПЭ без добавок (1) и с добавками КБФ в количестве 0,04 (2) и 0,08 моль/кг (3); МБФ в количестве 0,04 моль/кг (4) и смесью МБФ и КБФ в количестве по 0,04 моль/кг (5), а также МБФ в количестве 0,08 моль/кг (6). Время нагревания 10 мин

Известно, что фосфорнокислые эфиры алкилфенолов — довольно эффективные антиоксиданты для полиолефинов [4], что можно объяснить их гидролизом, при котором медленно образуется свободный фенол. Однако фосфиты, как и полные эфиры дикарбоновых кислот, при гидролизе образуют относительно стабильные кислые эфиры, т. е. на первой стадии гидролиза полного фосфита бисфенола образуются монофенолы. Более выгодно было бы использовать карбонаты бисфенолов, так как возможные промежуточные продукты (кислые карбонаты) нестабильны и их быстрый гидролиз приведет к почти одновременному освобождению обоих гидроксилов бисфенола. К тому же фосфиты могут восстанавливать гидропероксидные группы и непосредственно реагировать с радикалами RO_2^{\cdot} , т. е. высвобождение фенольного антиоксиданта является лишь одним из по крайней мере трех путей торможения реакции окисления арилфосфитами [4, 5].

В настоящей работе изучали антиокислительное действие циклического (полного) карбоната фенольного антиоксиданта 2,2'-метилен-бис-4-метил-6-трит-бутилфенола (КБФ) при окислении ПЭ и алифатического ПА-6,6. Действие КБФ сравнивали с действием исходной формы антиоксиданта — бисфенола (МБФ).

Исследовали поглощение кислорода при окислении ПЭВП с $M_w = 2,24 \cdot 10^5$ и ПА-6,6 производства фирмы «Rhone Poulenc» (Франция) с $M_w = 2,45 \cdot 10^4$, содержащего концевые группы COOH и NH_2 (67 и 49 мэкв/кг). Антиоксидант — КБФ, т. пл. 205°, синтезирован той же фирмой. Образцы окисляли в стеклянной вакуумной установке [6], летучие продук-

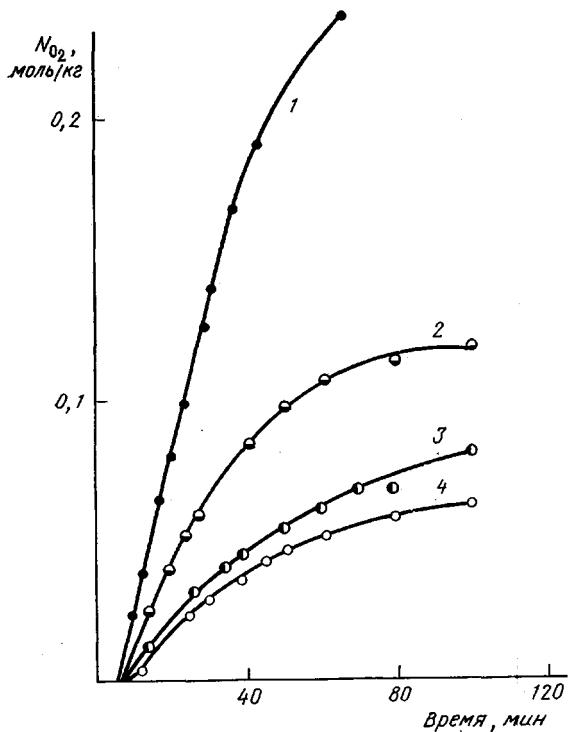


Рис. 2. Поглощение кислорода в ходе окисления ПА-6,6 без добавок (1), с добавками МБФ в количестве 0,08 моль/кг (2); КБФ в количестве 0,08 моль/кг (3) и МБФ и КБФ в количестве по 0,04 моль/кг (4)

ты окисления поглощались твердым KOH. Все опыты проводили при 200°, давление O₂ 300 мм рт. ст.

На рис. 1 приведены кинетические кривые поглощения кислорода при окислении ПЭ в отсутствие добавок, в присутствии КБФ и его смеси с бисфенолом МБФ. Видно, что КБФ никак не влияет на скорость окисления ни в отсутствие, ни в присутствии сильного антиоксиданта, т. е. в среде ПЭ ведет себя, как инертное вещество.

Напротив, в полiamиде-6,6 КБФ является эффективным антиоксидантом, который не просто снижает скорость поглощения кислорода при окислении этого полимера, но заметно превосходит по эффективности МБФ, из которого он был приготовлен (рис. 2). Эквимольная смесь КБФ с МБФ (по 0,04 моль/кг) тормозит окисление даже несколько сильнее, чем индивидуальный КБФ (рис. 2, кривая 4).

Будучи близок по эффективности к ароматическим аминам, КБФ в отличие от них слабо окрашивает защищаемый им ПА-6,6.

Отсутствие заметного эффекта торможения в реакциях окисления неполярного ПЭ при сильном ингибирующем действии в полярном полiamиде свидетельствует о том, что полярные амидогруппы, удерживающие воду, образующуюся в ходе окисления ПЭ, в то же время катализируют реакцию этой воды с молекулами КБФ с освобождением основного антиоксиданта. Из-за более низкой концентрации воды и отсутствия полярных групп в ПЭ эта реакция либо совсем не протекает, либо протекает слишком медленно.

На рис. 3, а приведены УФ-спектры поглощения растворов МБФ в спирте (максимум поглощения при $\lambda=283$ нм, коэффициент экстинкции $\epsilon=4680$ л/моль·см), КБФ (максимумы поглощения при $\lambda_1=268,5$ нм, $\epsilon=$

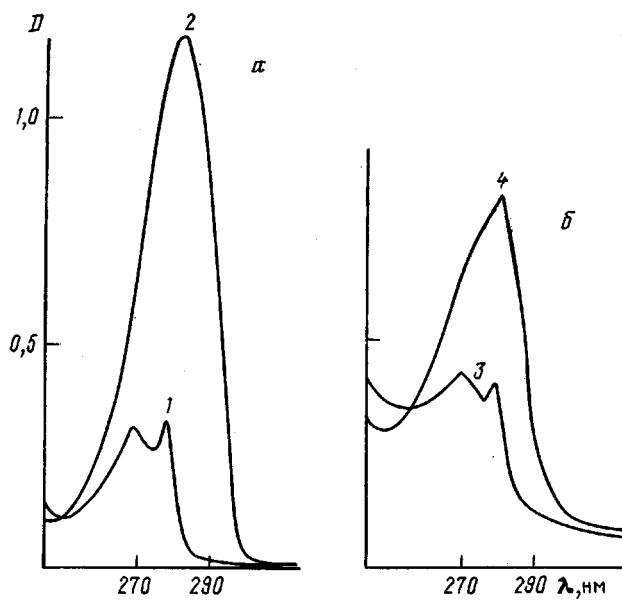


Рис. 3. УФ-спектры поглощения КБФ (1) и МБФ (2) в спирте (по $2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) (а) и спектры продуктов, извлеченных из ПЭ (3) и ПА-6,6 (4), содержащих КБФ (0,08 моль/кг), после окисления в течение 100 мин (б)

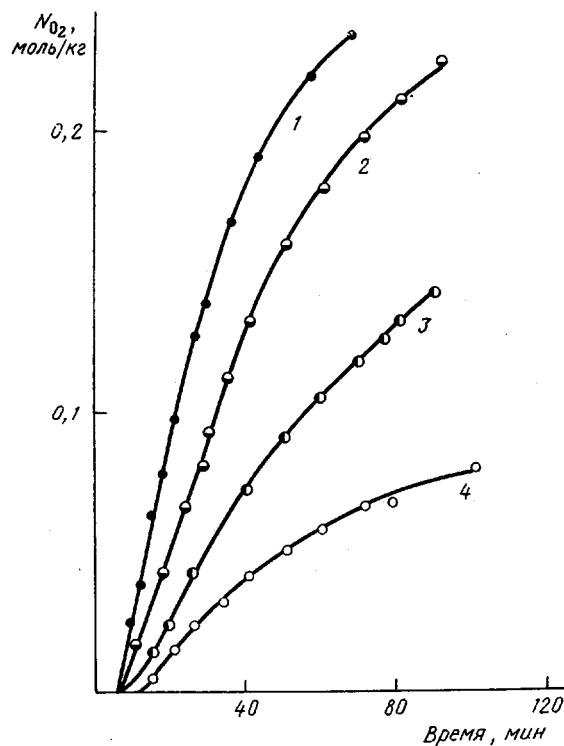


Рис. 4. Поглощение кислорода в ходе окисления ПА-6,6 без добавки (1) и при $c_{KBF} = 0,005$ (2); 0,020 (3) и 0,080 моль/кг (4)

=1180 л/моль·см и $\lambda_2=277$ нм, $\varepsilon=1240$ л/моль·см). На рис. 3, б представлены спектры поглощения продуктов, экстрагированных (при комнатной температуре в течение 100 ч) из ПЭ и ПА, окисленных в течение 100 мин при начальной концентрации КБФ 0,08 моль/кг, (навеска 0,10 г, разбавление до 16 мл в случае ПА и 8 мл – в случае ПЭ). Из рис. 3, б видно, что продукт, экстрагированный из ПЭ, по спектру не отличается от КБФ, тогда как извлеченный из окисленного ПА близок к спектру МБФ, содержащему небольшую примесь карбоната. Аналогично, при нагревании ПА, содержащего КБФ, в парах воды в отсутствие воздуха содержащийся в нем КБФ переходит в вещество, спектр которого аналогичен спектру МБФ. Очевидно, в этих условиях единственной возможной реакцией КБФ является гидролиз до исходного бисфенола.

Можно предполагать, что гидролиз будет саморегулирующимся процессом: при снижении концентрации фенольного антиоксиданта (т. е. МБФ) реакция окисления, а значит, и образование воды ускорится. Это в свою очередь приведет к ускорению гидролиза КБФ и восстановлению прежней концентрации МБФ.

На рис. 4 приведены кинетические кривые поглощения кислорода при окислении ПА в присутствии разных начальных концентраций КБФ, из которых видно, что уже в количестве 0,005 моль/кг этот антиоксидант снижает начальную скорость окисления более чем вдвое.

Таким образом, принцип замены основного антиоксиданта на вещества-предшественник показал свою правильность. Для более широкого использования этого принципа требуются систематические исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kennerly G. W., Patterson W. L. // Industr. and Engng Chem. 1956. V. 48. P. 1917.
2. Shlyapnikov Yu. A., Bogaeuskaya T. A., Torsueva E. S., Tyuleneva N. K. // Europ. Polymer J. 1982. V. 18. № 4. P. 9.
3. Громов Б. А., Миллер В. Б., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. Б. 1967. Т. 9. № 5. С. 352.
4. Победимский Д. Г. // Успехи химии. 1972. Т. 41. № 8. С. 1242.
5. Шляпников Ю. А., Кирюшкин С. Г., Марьин А. П. // Антиокислительная стабилизация полимеров. М. 1986. С. 135.
6. Тюленева Н. К., Кирюшкин С. Г., Шляпников Ю. А. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 279. № 1. С. 145.

Институт химической физики
им. Н. Н. Семенова АН СССР,
Москва

Поступила в редакцию
05.06.91