

УДК 678.762.2:542.943+678.048

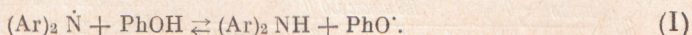
ХИМИЯ

К. Б. ПИОТРОВСКИЙ, А. П. ИВАНОВ, М. П. РОНИНА

ИНГИБИРОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИБУТАДИЕНА СИНЕРГИЧЕСКИМИ СИСТЕМАМИ ФЕНИЛ-β-НАФТИЛ-АМИН — ФЕНОЛЫ

(Представлено академиком Б. А. Долгопловым 26 IV 1971)

При изучении ингибированного окисления углеводов в жидкой фазе было показано (¹), что ингибиторы, относящиеся к классу вторичных аминов в смеси с ингибиторами, относящимися к классу пространственно затрудненных фенолов, проявляют эффект синергизма. Авторы считают, что причиной синергизма этих ингибиторов является взаимодействие по схеме (I), которое приводит к регенерации более сильного компонента синергической смеси:



В ряде других работ отмечалось, что эффект синергизма наблюдается в том случае, если компоненты смеси тормозят окисление по различным механизмам (²⁻⁵); если же они ингибируют процесс путем линейного обрыва перекисных радикалов, то они не могут проявлять эффекта синергизма.

С целью более подробного исследования синергического действия смесей стабилизаторов, относящихся к моноаминам и фенолам, было изучено ингибированное окисление 1,4-полибутадиена, стабилизированного смесями моноамин и фенолов различной атомности.

Для исключения влияния примесей металлов переменной валентности на процесс окисления, в качестве объекта исследования был выбран 1,4-полибутадиен, синтезированный с применением литий-алкилов, так как в этом случае обеспечивается минимальное содержание в полимере примесей металлов переменной валентности.

В качестве аминного компонента синергической смеси был выбран фенил-β-нафтиламин (неозон Д). В качестве фенольных компонентов были исследованы фенолы различной атомности, являющиеся производными 2,6-дитрет.-бутилфенола: 2,6-дитрет.-бутил - 4 - метилфенол — стабилизатор «Ионол»; 4,4'-метилден-бис-(2,6-дитрет.-бутилфенол) — стабилизатор «МБ-1»; 1,3,5-триметил-2,4,6-три-(3,5-дитрет.-бутил-4-гидроксibenзил)-бензол — стабилизатор «Ионокс-330»; полный эфир пентоэритрита и 3,5-дитрет.-бутил-4-оксифенилпропионовой кислоты — стабилизатор «Ирганокс-1010».

Применяемые в работе стабилизаторы характеризовались по температуре плавления, а в случае необходимости подвергались дополнительной перекристаллизации. Суммарная дозировка стабилизаторов в синергической смеси составляла $4,5 \cdot 10^{-4}$ мол. на 100 г полимера, что соответствует 0,1 вес. % в пересчете на неозон Д.

Для оценки эффекта синергизма изученных систем стабилизаторов определялись:

1. Индукционный период окисления 1,4-полибутадиена, стабилизированного каждым из исследованных стабилизаторов при их концентрации от 0 до $4,5 \cdot 10^{-4}$ мол. на 100 г полимера.

2. Индукционный период окисления полимера при применении смесей стабилизаторов в различных их соотношениях, но при постоянной суммарной концентрации.

3. Скорость изменения характеристической вязкости (молекулярного веса) полимера в индукционном периоде его окисления при применении смеси стабилизаторов ⁽⁶⁾. В случаях применения индивидуальных стабилизаторов этот показатель оказалось возможным определить только для МБ-1, Ионокса-330 и Ирганокса-1010.

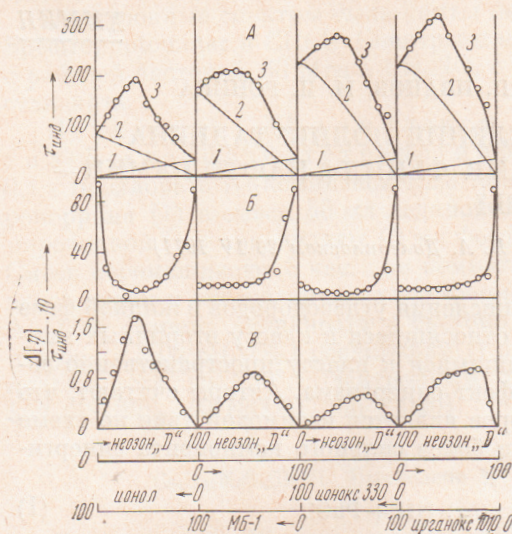


Рис. 1. Зависимость величины индукционного периода окисления 1,4-полибутадиена от концентрации неозона Д (1), фенола (2) и молярного состава их смеси (3) (А), скорости изменения характеристической вязкости полимера в индукционном периоде окисления (Б) и эффекта синергизма (Б') от молярного состава смеси компонентов

состав смеси стабилизаторов максимум находится практически в одной и той же области молярных концентраций фенола (соответствующих примерно 60 мол. % в смеси).

На диаграмме скорость изменения характеристической вязкости — состав смеси положение минимума зависит от атомности фенола, и сам минимум по величине постоянен для сравнительно широкого соотношения смеси стабилизаторов. Однако после достижения стехиометрического соотношения амин : фенол (с учетом атомности фенола) скорость изменения характеристической вязкости в индукционном периоде начинает возрастать в области высоких концентраций амина. Таким образом, используя диаграммы индукционный период окисления — состав смеси ^(2, 4), нельзя достаточно достоверно количественно оценить эффект синергизма и определить оптимальный состав смеси стабилизаторов.

Эффект синергизма смеси двух стабилизаторов (ингибиторов) в общем виде может быть оценен применением следующей формулы:

$$S = [A - (a + b)] / (a + b), \quad (II)$$

где S — эффект синергизма; A — величина, характеризующая эффективность синергической смеси; a и b — величины, характеризующие эффективность каждого компонента смеси.

В случае оценки эффекта синергизма по величине индукционного периода окисления полимера ⁽⁹⁾ формула (II) примет вид:

$$S = [\tau_{см} - (\tau_1 + \tau_2)] / (\tau_1 + \tau_2), \quad (III)$$

где $\tau_{\text{см}}$, τ_1 , τ_2 — индукционные периоды окисления полимеров, стабилизированных смесью стабилизаторов, только фенолом и только неозоном Д соответственно.

По формуле (III) был рассчитан эффект синергизма для изученных смесей и построены диаграммы эффект синергизма — состав смеси. Как видно из рис. 1В такая диаграмма дает более правильную и более ценную информацию, чем ранее предложенный графический метод (², ⁴). Следует отметить, что во всех случаях максимум эффекта синергизма соответствует стехиометрическому соотношению аминных и фенольных групп. Исходя из этого, для данной системы стабилизаторов достаточно определить индукционный период окисления, именно, для стехиометрического соотношения смеси моноамин — фенол, без определения большего числа точек, необходимых для построения всей диаграммы состав — свойства.

Для изученных систем неозон Д — фенол максимальный эффект синергизма отвечают условию $\tau_1 / (\tau_1 + \tau_2) \cong 0,75$ (или $\tau_2 / (\tau_1 + \tau_2) \cong 0,25$). Одновременно максимум синергизма, определенный по диаграмме эффект синергизма (по индукционному периоду) — состав смеси, коррелируется со стабильностью полимера, оцениваемой по скорости изменения характеристической вязкости в индукционном периоде окисления полимера. Таким образом, предлагаемый метод оценки эффекта синергизма, в отличие от ранее предложенного (², ⁴), позволяет определить состав синергической смеси стабилизаторов, обеспечивающий наиболее высокую стабильность полимера.

Естественно, что конкретные закономерности, установленные при изучении синергической системы амин — фенол, нельзя перенести на любую синергическую систему без получения дополнительных экспериментальных данных и установления специфических закономерностей для этой системы.

Полученный экспериментальный материал показывает, что эффект синергизма системы стабилизаторов моноамин — фенол не возрастает пропорционально атомности фенола.

Для исследованных фенолов эффект синергизма убывает в ряду: монофенол $\gg$ тетрафенол $>$ бифенол $>$ трифенол.

Максимальный эффект синергизма, как уже отмечалось, достигается при стехиометрическом соотношении аминных и фенольных групп в смеси стабилизаторов. Это обстоятельство, по-видимому, указывает на то, что синергизм в рассматриваемых системах связан с реакциями, протекающими в комплексе амин (основание) — фенол (кислота). В этих условиях облегчается переход от образовавшегося в первой стадии ингибирования радикала $(Ar)_2N$ к PhO-радикалу.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева
Ленинград

Поступило
16 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. В. Карпухина, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, 160, 158 (1965).
² П. И. Левин, А. Ф. Луковников и др., Высокомолек. соед., 3, 1243 (1961).
³ П. И. Левин, Сборн. Синтез и исследования эффективности стабилизаторов для полимерных материалов, Воронеж, 1964, стр. 43. ⁴ М. Б. Нейман, В. В. Миллер, Журн. Всесоюз. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, 11, № 3, 254 (1966). ⁵ П. И. Левин, В. В. Михайлов, Усп. хим., 39, 1687 (1970). ⁶ К. Б. Пиотровский, А. П. Иванов, Ю. С. Сухотина, Сборн. Синтез и исследования эффективных химикатов для полимерных материалов, Тамбов, 1970, стр. 244. ⁷ А. Б. Ганицкий, М. Б. Ганицкий и др., Каучук и резина, 27, № 12, 44 (1968). ⁸ Н. М. Эмануэль, Ю. Н. Ляскова, Торможение процессов окисления жиров, М., 1961, стр. 224. ⁹ G. Scott, Atmospheric Oxidation and Antioxidants, Amsterdam — London — N. Y., 1965, p. 203.