

УДК 547.56:541.66:541.68+678.82

DOI: 10.15372/KhUR20180205

Решение алгоритма: фенольные антиоксиданты – путь к улучшению механических свойств полимерных материалов

А. П. КРЫСИН, В. П. ФАДЕЕВА, О. Н. НИКУЛИЧЕВА, А. А. НЕФЕДОВ

*Новосибирский институт органической химии им. Ворожцова Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия**E-mail: kar@nioch.nsc.ru*

(Поступила 23.11.17)

Аннотация

Впервые предложены последовательные стадии решения алгоритма: фенольные антиоксиданты – улучшение механических свойств полимеров, начиная с исследований термокинетических характеристик реакций термоллиза фенольных антиоксидантов с определением их кинетических констант (энергии активации E и предэкспоненты Z). По соотношению этих констант можно вычленить модификаторы из основной группы антиоксидантов. На второй стадии определяется эффект модификации ими полимера, проявляющийся с температурой начала распада модификатора в условиях термической переработки полимера, и параметры увеличения срока службы изделий в экстремальных условиях эксплуатации. Приведены примеры модификации и стабилизации свойств полимерных композиций, полученных на основе различных полимеров.

Ключевые слова: фенольные антиоксиданты, термогравиметрический анализ, полимеры, стабилизаторы, модификаторы, алгоритм “структура – свойства”, стеклонаполненный полиамид, механическая прочность

ВВЕДЕНИЕ

Химия устойчивых состояний материи в нашем кислородсодержащем экстремальном мире и ее длительное нормальное функционирование по времени коренным образом связаны с химией антиоксидантов. Развитие науки о полимерах выявило, что без добавок антиоксидантов продолжительность существования материи в первоначальном состоянии резко сокращается.

В настоящее время стремительно развивается новое направление по созданию и производству долговечных разнообразных по природе графт-полимеров (graft-polymers), содержащих привитые к структуре стабилизирующие фрагменты. Благодаря этому обеспечивается необходимая работоспособность органических изделий в условиях экстремальных воздействий (космос, облучение, высокие

и низкие температуры, механические нагрузки, действие воды и растворителей).

Решение задач химии устойчивого развития применительно к созданию новых полимерных материалов потребовало поиска математических закономерностей, позволяющих вычленить из сотен известных антиоксидантов те, что способны прививаться к полимерам, а также определения условий, обеспечивающих эффективное взаимодействие добавок с полимерами. Особое внимание направлено на исследование химических свойств продуктов, образующихся в термических процессах расщепления антиоксидантов.

ПРОБЛЕМЫ ПРОЧНОСТИ ПОЛИМЕРОВ

Обычно упрочнение пластмасс производится с помощью наполнителей [1]. Наблюдаемую

под их действием модификацию свойств полимеров объясняют изменением химической структуры: сшивкой полимерных цепей с образованием новых связей С–С, а также связыванием отдельных звеньев полимера серой или кислородом [2].

Сохранение во времени механических свойств изделий из полимера – это функция антиоксидантов [3]. Однако о роли антиоксидантов в наполненных полимерах в последние годы сложилось отрицательное мнение: “Они могут оказывать сильное негативное влияние даже на самые лучшие модификаторы свойств полимеров” [1]. Известно, что увеличение прочностных характеристик полимеров обеспечивается радикальной сшивкой его полимерных цепей или их сшивкой с образованием мостиков атомов между цепями. Но антиоксиданты по своей природе “нацелены” на уничтожение радикальной плотности на полимере, принимая ее на себя [3]. В итоге они тормозят протекание реакций, ведущих к упрочнению полимера [1].

В последние годы в материалах российских научных конференций представлены единичные примеры использования антиоксидантов, которые способны не только удлинить срок эксплуатации изделий из полимеров, но и улучшать их механические свойства. Такие свойства выявлены для фосфорорганических соединений, связанных с наноматрицей [4], производных гидразина [5, 6], а также для серосодержащих пространственно-затрудненных фенолов [7, 8]. Причины их многофакторного действия детально не раскрывались.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ

По мнению В. А. Рогинского [9], вопросы стабилизации и прогнозируемое изменение свойств полимерных материалов могут быть сняты путем создания и решения ряда алгоритмов. Важнейшим из них он считал алгоритм, устанавливающий связь между антиоксидантной эффективностью добавки и изменением механической прочности полимера в процессе его старения [9].

Цель нашей работы – создание полимерных материалов с новыми свойствами. В рамках поставленной задачи потребовалось най-

ти подход к ряду теоретических проблем, важнейшим из которых стало решение нового алгоритма: фенольные антиоксиданты – улучшение механических свойств полимеров.

За основу взят предложенный В. А. Рогинским в 1988 г. [9] общий план решения алгоритмов, основанный на: 1) изучении поведения антиоксидантов в полимерах, что связано с исследованиями академика Н. М. Эмануэля и его школы; 2) создании теории с использованием кинетических параметров отдельных реакций термолиза; 3) решении задач материаловедения.

Теория сохранения свойств органической среды фенольными антиоксидантами опирается на основополагающее уравнение Эмануэля: $\text{ArOH} + \text{R}^{\cdot} = \text{ArO}^{\cdot} + \text{RH}$ (1) где фенольный антиоксидант восстанавливает радикал, содержащийся в среде, с образованием малоактивного феноксильного радикала, на котором радикальная плотность ослаблена перераспределением по молекуле [10]. Известно, что энергия разрыва связи О–Н в молекулах фенольных антиоксидантов составляет 82–85 ккал/моль [11].

Для решения алгоритма нами в два этапа получены термокинетические параметры термолиза фенольных антиоксидантов в широком температурном диапазоне.

На первом этапе проводили термический анализ фенольных антиоксидантов с помощью дериватографа Q-1000-D (МОМ, Венгрия) и синхронного термического анализатора STA 409 PC Luxx фирмы Netzsch. Использование этих приборов позволяет одновременно регистрировать изменение массы образца (ТГ и ДТГ), а также определять характеристические температуры и теплоты фазовых переходов (ДТА). Для получения кинетических характеристик термолиза образцы с одинаковой массой нагревали в платиновом тигле в токе гелия от 20 до 500 °С с разной скоростью нагрева (3, 5, 10, 15, 20 °С/мин).

Кинетические характеристики антиоксидантов установлены в ходе их термогравиметрического исследования. Так как процесс термолиза образцов протекает в расплаве, применимо уравнение, описывающее кинетику гомогенных процессов:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(1-\alpha)^n \quad (2)$$

где α – степень превращения вещества; t – время, мин; Z – предэкспоненциальный фактор уравнения Аррениуса; E – энергия активации, кДж/моль; n – порядок реакции; T – температура, К.

Расчеты значений термокинетических параметров образца выполняли по дифференциальным методикам на основе сдвига точки перегиба термогравиметрической кривой (ТГ) при разных скоростях нагрева [12].

По времени исполнения более эффективна принципиально иная методика с использованием разработанной для этого компьютерной программы “ТЕРМОГРАФ” [13]. С ее помощью определены численные значения термокинетических параметров антиоксидантов уравнения (2), которые совпали с расчетами, проведенными по дифференциальному методу.

Эта работа, как вторая стадия решения алгоритма, выполнена для математического описания закономерностей термолитической группы фенольных антиоксидантов [14].

При построении графика зависимости параметров E от $\ln Z$ выявлены две почти параллельные закономерности (рис. 1). Скорость распада при термолитической одной группы антиоксидантов на три порядка превышает таковую для другой группы [14], что указывает на су-

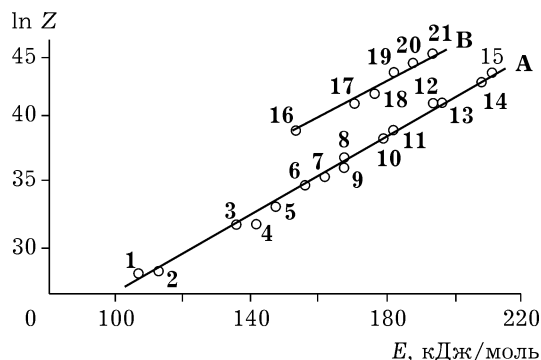


Рис. 1. Зависимости энергии активации E пространственно-затрудненных фенолов групп **A** (1–15) и **B** (16–22) от логарифма предэкспоненты Z .

ществительные различия между химическими процессами, лимитирующими стадию термолитической образцов для каждой из групп **A** и **B** [15, 16].

Группа **A**, наиболее многочисленная, включает фенольные антиоксиданты 1–15, термолитической которых протекает согласно реакциям дезалкилирования и декарбосилирования, сохраняя остов молекулы [16] (схема 1).

В группе соединений **B** (16–22) остов молекулы в процессе термолитической расщепляется с образованием активных частиц, реагирующих с единственным присутствующим в среде антиоксидантом [15].

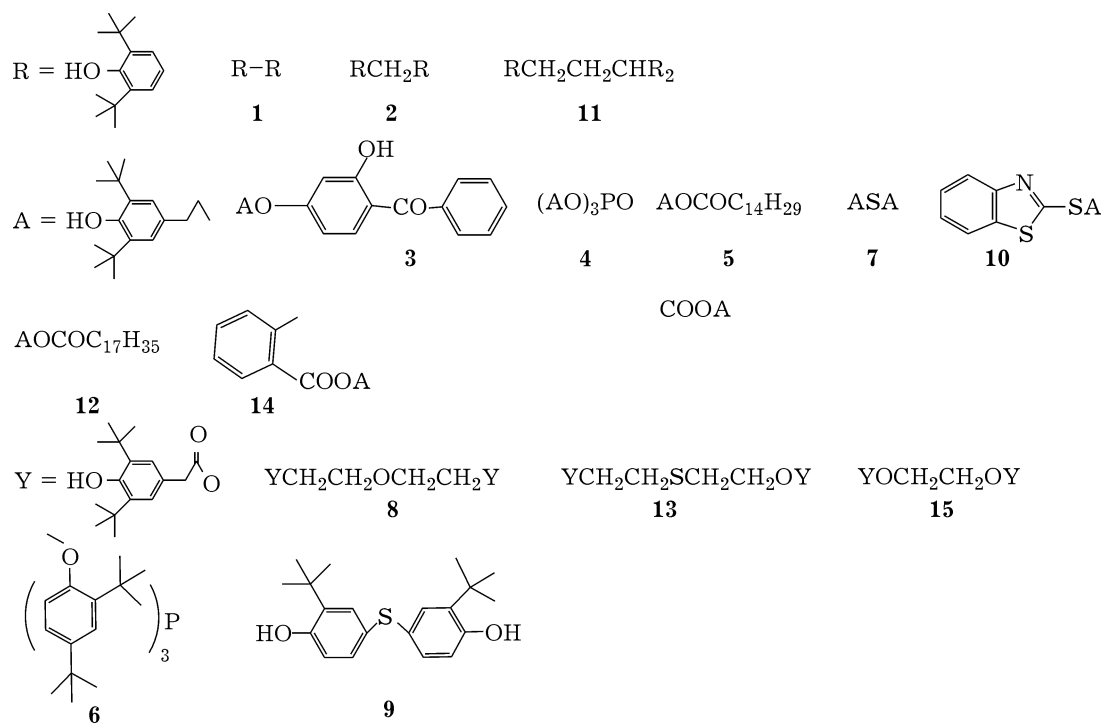


Схема 1.

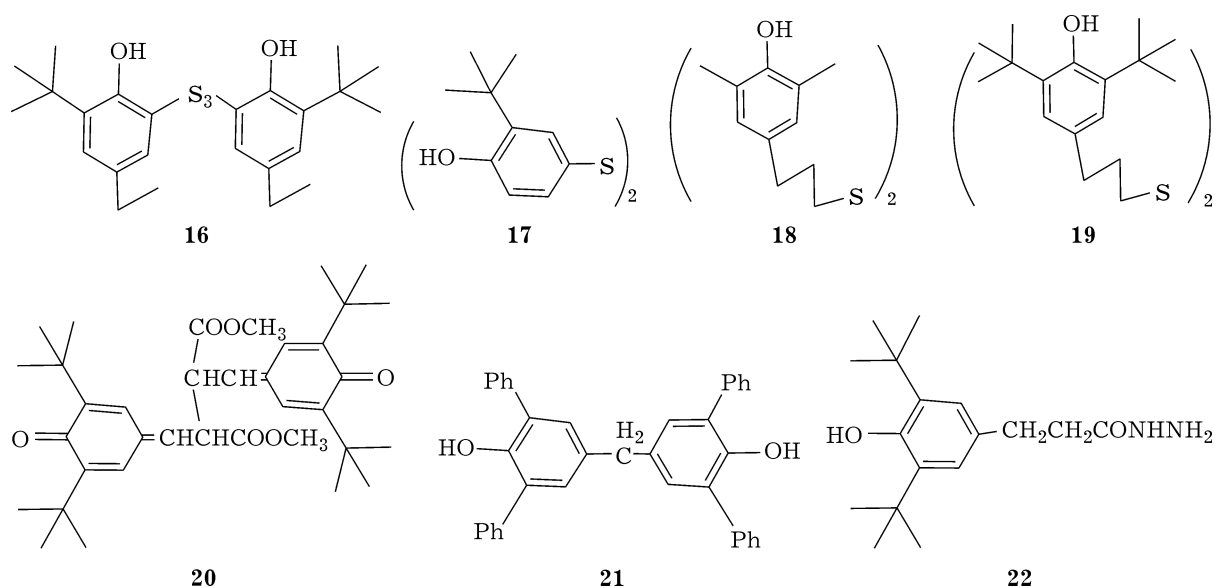


Схема 2.

Термолиз *трет*-бутилированных фенолов группы **A**, как мы ранее показали [16], протекает по правилу Эмануэля и начинается с диссоциации связи ArO–H.

Термическая диссоциация соединений группы **B** протекает как исключение из правила Эмануэля, с образованием радикала в отдаленном месте от гидроксильной группы в структуре термически разорванной молекулы (схема 2).

ХИМИЯ ТЕРМОЛИЗА ФЕНОЛЬНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ

Термолиз метиленфенолов наглядно демонстрирует эти два направления: одно из них с сохранением у молекулы остова, как наблюдается в случае де-*трет*-бутирования 4,4'-метилен-бис-2,6-ди-*трет*-бутилфенола **2** [16]. Но модификатор полиамидов, 4,4'-метилен-бис-2,6-дифенилфенол **21**, термически расщепляется по остову с образованием летучих продуктов: 2,6-дифенилфенола и 4-метил-2,6-дифенилфенола [17].

Образование двух одинаковых радикалов зафиксировано при расщеплении нагреванием соединения **20** [18] уже при температуре 60 °С. Известными модификаторами свойств каучука являются гидразиды, полученные на основе 2-(4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилфенил)пропионовой кислоты **22** [6, 19].

Две разные схемы расщепления молекулы по остову наблюдаются при термолизе бис-3,3'-[(4-гидрокси-2,6-гидроксифенил)пропил]-дисульфида **3** с участием связи S–S. На 85 % наблюдается процесс образования двух одинаковых по структуре серосодержащих радикалов и на 15 % происходит разрыв связи C–SSAlk между углеродом и серой [20].

Энергия активации распада связей Alk–S–S–Alk и S–C варьирует в пределах 60–70 ккал/моль. У арилдисульфидов и производных гидразина она ниже: 40–50 ккал/моль [11], что значительно ниже, чем распад связи ArO–H (82–85 ккал/моль) у фенольных антиоксидантов с образованием феноксильных радикалов [9]. Именно образование радикалов химически разной природы определяет необычные свойства модификаторов-антиоксидантов нового типа.

Тонкости взаимодействия частиц, образующихся при термолизе дисульфида **19**, с полиолефинами прослежены на модельной реакции *n*-гексена и гексана с продуктами его термолиза. Идентифицированы продукты пришивки антиоксиданта по двойной связи олефина. По данным [3], химическая пришивка антиоксиданта к полимеру значительно увеличивает срок эксплуатации изготовленных из него изделий (в 3–5 раз по сравнению с использованием антиоксиданта как добавки) (схема 3).

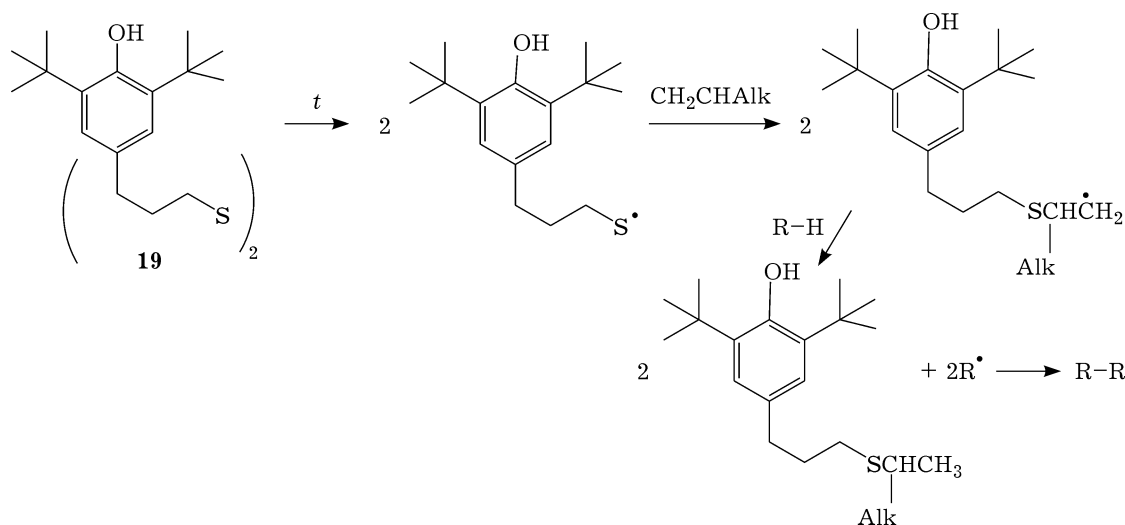


Схема 3.

Параллельно протекают процессы сшивки молекул олефина с образованием связей С–С и С–S–С, которые применительно к полиолефину представляют собой процесс модификации полимера. Процессы восстановления образующихся радикалов фенольным антиоксидантом и состав продуктов его окисления при этом превращении подробно изложены в работе [20].

Заключительный этап практического применения алгоритма осуществляется с использованием стандартного цехового и аналитического оборудования. Он включает изготовление деталей из модифицированных полимеров, перерабатываемых в условиях деструкции выбранного модификатора (или при любой более высокой температуре процесса). Проводится необходимое аналитическое сопровождение процесса по определению показателей механических свойств и времени стабильности полученной полимерной композиции [21].

Выполнение последовательности этапов алгоритма представляется длительным процессом. Однако он значительно упрощается при предоставлении исследователям кривых ТГ, ДТГ и ДТА образца антиоксиданта, полученных с использованием термоанализа. Приемлем и другой путь: заимствование этих данных из литературных источников.

Далее проводится их математическая обработка с использованием программы “ТЕРМОГРАФ”. По результатам ее становится ясно, обладает ли антиоксидант свойством мо-

дификации полимеров в условиях его термического разложения, или нет.

При температуре разложения (140–160 °С) модификатор-антиоксидант с низкой энергией диссоциации связи ArS–SAr (50 ккал/мол) становится универсальным для всех традиционных полимеров, перерабатываемых при этой или более высокой температуре их расплава. К таким универсальным добавкам относится, например, модификатор тиоалкафен Б (ТАБ), в основе которого лежит соединение 17, а также трисульфид 16.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Следует отметить одну особенность полимерных материалов, содержащих изначально модификатор-антиоксидант: при продолжительном нагревании показатель текучести расплава не увеличивается за счет их распада, а наоборот, уменьшается, что легко объяснить сшивкой цепей.

Известно, что обычные антиоксиданты-добавки удаляются из полимера под тем или иным воздействием. Изготовленные детали из модифицированного полимера, в структуре которого содержится пришитый антиоксидант, могут длительно работать без заметной потери свойств: в глубоком вакууме и при повышенных температурах, в воде, в органичес-

ких растворителях, в биосистемах и в других условиях экстремальной эксплуатации. Проблемы пришивки антиоксиданта к полимеру легко решаются в условиях термической переработки полимеров (“химия без растворителей”).

Где могут использоваться новые материалы? Известно, что условия космического воздействия (резкие колебания температур, абсолютный вакуум, космическое излучение, солнечная радиация и плазма) способствуют миграции добавок к поверхности полимера и их испарению с потерей необходимых технических характеристик полимерного изделия. В этих условиях целесообразно применять фенольные стабилизаторы, “пришитые” к полимерным цепям [22].

В плане модификации свойств полиамидов при высокой температуре в процессе их переработки (260 °С) все соединения группы **В** проявили себя как активные компоненты-модификаторы физико-механических свойств стеклонаполненной композиции на основе полиамида [23], что отразилось на увеличении в 1.5 раза срока годности изделий в экстремальных условиях их эксплуатации. Данные по эффективности соединений **16** и **19** представлены в табл. 1.

Как видно, заметное улучшение свойств стеклонаполненного полиамида происходит в случае применения 0.5–1.0 % модификатора. При этом новое качество полимерных изделий достигнуто в стандартных условиях переработки композиции.

В процессе создания на основе эпоксидных смол защитного покрытия для приборов микро-

электроники от внешних воздействий возникла необходимость увеличить количество модификатора ТАБ (смесь ди- и трисульфидов 2-*трет*-бутилфенола и других компонентов) от 0.5 до 2 % [24] для создания надежной адгезии покрытия к токопроводящим элементам устройства [25].

С использованием стабилизатора ТАБ значительно повысилась влагостойкость покрытий из эпоксидных смол [26], он показал отличные результаты как стабилизирующая и модифицирующая добавка к радиационно- и пероксидноштитым пластикам [21].

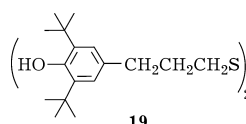
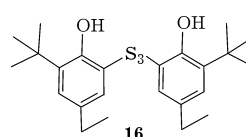
Дисульфиды **18** и **19** проявили себя прекрасными стабилизаторами-модификаторами свойств эввилена, превзойдя по стабильности свойств известный стабилизатор ирганокс 1010 в три раза [27].

Применение антиоксидантов-модификаторов осуществляется с использованием типовой аппаратуры. Как правило, они подбираются по температуре термического распада с учетом термических условий изготовления полимерной композиции и ее переработки. Чем ниже эта температура, тем рельефнее протекают первоначальные стадии химической модификации: распад модификатора с пришивкой его фрагментов к полимеру (как первая стадия) и последующие процессы стабилизации полимера. В целом, это дает положительный результат модификации и стабилизации новых свойств полимера.

Современная прививка антиоксидантов (меркаптанов и эфиров кислот с активированной двойной связью) к каучуку в процессе изготовления бензостойких материалов предполагает механодеструкцию каучука в при-

ТАБЛИЦА 1

Изменение механических свойств и стабильности изделий, изготовленных из стеклонаполненного полиамида, содержащего модификаторы **16** и **19**

Используемый ди- или трисульфид (модификатор)	Содержание модификатора, %	Ударная вязкость, кДж/м ²	Разрушающее напряжение, МПа,		Количество циклов до разрушения образца
			при растяжении	при изгибе	
 19	–	47	225	157	10 645
	0.5	53	242	170	14 900
	1.0	54	244	186	15 800
 16	0.5	53	247	169	15 700
	1.0	54	252	174	16 500

сутствии инициатора свободнорадикальных реакций ROOR'. Механизм и условия такой пришивки известны [22]. Предварительно связи в полимере могут быть также разрушены радиационным облучением, действием озона и другими реагентами. Очевидны сложности такого процесса, как по применяемым реагентам, так и по условиям его осуществления. Предложенный нами принцип модификации основан не на разрушении полимера, а на термоллизе добавки, содержащей фрагмент антиоксиданта, что значительно технологичнее.

В общем случае, для достижения успеха необходимо опережение первоначального разрыва структурных связей модификатора в сравнении с более высокой термической стабильностью связей антиоксидантов структуры ArY–H, где Y = O; NR.

ВЫВОДЫ

1. Предложен подход к получению полимеров с новыми свойствами за счет использования фенольных стабилизаторов-модификаторов.

2. В ходе теоретических исследований найдена группа нового типа: фенольные антиоксиданты-модификаторы полимерных материалов.

3. Установлен механизм их действия. Показано, что свойство модификации каждого из них зависит от энергии разрыва связей в структуре модификатора. Это позволило установить принцип подбора модификатора, согласовав температуру его термоллиза с температурой переработки полимера. Выявлен ряд добавок-модификаторов, пригодных для модификации свойств большинства полимерных композиций в диапазоне температур их переработки 140–250 °С.

4. Представлен порядок действий по выявлению модификаторов из общей группы фенольных антиоксидантов.

5. Найден термический путь пришивки фрагментов антиоксиданта к полимерной матрице, исходя из доступных и малотоксичных дисульфидов пространственно-затрудненных фенолов. Химия получения полимеров с привитыми антиоксидантами без использования растворителей стала частью полимерной технологии.

По этой причине предварительное разрушение связей полимера с целью его модификации окислителями, радиационным воздействием, термоллизом или механической деструкцией уже нецелесообразно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Функциональные наполнители для пластмасс / Под ред. М. Ксантоса. Пер. с англ. под ред. В. Н. Кулязнова. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 462 с.
- 2 Семчиков Д. Высокмолекулярные соединения. М.: Академия, 2003. С. 310–344.
- 3 Гурвич Я. А., Кумок С. Т., Лопатин В. В., Старикова О. Ф. // НИИТЭнефтехим. 1990. № 5. 76 с.
- 4 Шаов А. Х. // Химия материалов, наноструктуры и нанотехнологии. 2007. Т. 2 С. 610–612.
- 5 Liu Mark O., Lin Hong-Fan, Yang Ming-Ching, Lai Mei-Jyun, Chin-Chien, Shiao Po-Ling, Chen in-Mau, Chen Joung-Yei // Mater. Lett. 2007 Vol. 61 (2). P. 457–462.
- 6 Пат. 2 156 003 РФ, 1999.
- 7 Митрофанова С. Е., Башкатова Т. В., Рылова М. В., Хусаинов А. Д., Самуилов Я. Д., Черезова Е. Н. // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2006. № 2. С. 129–137.
- 8 Митрофанова С. Е., Черезова Е. Н. // ЖПХ. 2007. Т. 80, № 6. С. 1013–1016.
- 9 Рогинский В. А. Фенольные антиоксиданты. Реакционная способность и эффективность. М.: Наука. 1988. С. 3–7.
- 10 Эмануэль Н. М. // Усп. химии. 1979. Т. 48. С. 2113–2163.
- 11 Энергия разрыва химических связей химии. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под ред. В. Р. Кондратьева. М.: Наука, 1974. 351 с.
- 12 Крысин А. П., Никуличева О. Н., Фадеева В. П., Чибиряева Е. В. Термический анализ фенольных стабилизаторов полимерных материалов. Препринт НИОХ СО РАН. Новосибирск, 1992. 123с.
- 13 Nikulicheva O. N., Fadeeva V. P., Logvinenko V. A. // J. Thermal. Analysis and Calorimetry. 1996. Vol. 47. P. 1629–1638.
- 14 Nikulicheva O. N., Fadeeva V. P., Logvinenko V. A. // J. Thermal. Analysis and Calorimetry. 1999. Vol. 55. P. 47–56.
- 15 Nikulicheva O. N., Pokrovskiy L. M., Krysin A. P., Fadeeva V. P., Logvinenko V. A. // J. Thermal. Analysis and Calorimetry. 2000. Vol. 60. P. 157.
- 16 Крысин А. П., Егорова Т. Г., Васильев В. Г. // ЖОХ. 2010. Т. 80, Вып. 2 С. 250–258.
- 17 Крысин А. П., Хлебникова Т. Б., Хлебников Б. М., Покровский Л. М., Васильев В. Г. // ЖОХ. 2009. Т. 79. С. 1156–1162.
- 18 Bartelink H. J. M., Beulen J., Bielders G., Cremers L., Duynstee E. F. J., Konijnenberg E. // Chem. Ind. 1978. No. 15. P. 586–590.
- 19 Домнина Н. С., Корнилова У. В., Шагов В. С. // Вестн. Ленинград. ун-та. 1988. Сер. 4 (3). С. 69–73.
- 20 Крысин А. П., Покровский Л. М., Нефедов А. А., Шундрин И. К., Селиванов Б. А. // ЖОХ. 2015. Т. 85. С. 498–505.
- 21 Никуличева О. Н., Крысин А. П., Фадеева В. П. // ЖПХ. 2008. Т. 81, Вып. 9. С. 1517–1522.
- 22 Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров / Пер. с англ. С. А. Маслова, под ред. Г. Е. Заикова. М.: Мир, 1988. С. 174–177.
- 23 А. с. 1387361 СССР, 1987.
- 24 Крысин А. П., Егорова Т. Г., Комарова Н. И., Васильев В. Г. // ЖПХ. 2009. Т. 82, Вып. 11. С. 1817–1821.
- 25 Крысин А. П., Яковлев О. И. // ЖПХ. 2013. Т. 86, Вып. 7. С. 1064–1068.
- 26 А. с. 1657517 СССР. МКИ С 08 63/02; 61/10; С 08 К 5/37. Связующее для стеклопластика.
- 27 Крысин А. П., Хлебникова Т. Б. // ЖОХ. 2011. Т. 81, Вып. 6. С. 966–969.

