

Г. И. Халилова, Е. Н. Черезова, С. Ш. Сайгитбаталова

ИЗУЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ КОНДЕНСАЦИИ ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНОЛОВ И ФОРМАЛЬДЕГИДА В КАЧЕСТВЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПОЛИМЕРОВ В РЕАКЦИЯХ ЖИДКОФАЗНОГО ТЕРМООКИСЛЕНИЯ

Ключевые слова: стабилизаторы, замещенные бисфенолы, формальдегид, термоокисление.

Изучена эффективность стабилизирующего действия бисфенолов, полученных, путем взаимодействия замещенных фенолов с формальдегидом в реакциях жидкофазного окисления. С использованием метода ИК-спектроскопии и дилатометрии выявлено увеличение стабилизирующей активности конденсированных алкилфенольных стабилизаторов в сравнении с монофенолами.

Keywords: stabilizers, substituted bisphenols, formaldehyde, thermal oxidation.

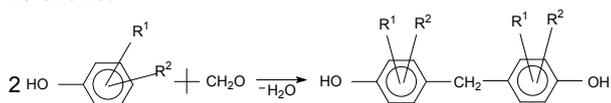
The stabilizing activity effectiveness of bisphenol, obtained by reaction of various substituted phenols with formaldehyde, is studied by the accumulation of carbonyl groups in IR-spectroscopy and by the induction period prior to the thermal polymerization of styrene. An increase in the antioxidant activity of condensed alkylphenol stabilizers is obtained.

Введение

Наиболее востребованными на рынке стабилизаторов для полимеров являются замещенные фенолы и ароматические амины, доля которых превышает 60% от всех выпускаемых классов стабилизаторов. При этом доля фенольных стабилизаторов (ФС) постоянно увеличивается в связи с возрастающими требованиями к безопасности полимерного продукта.

Одним из важных требований, предъявляемых к стабилизаторам, наряду с высокой эффективностью действия, является их низкая летучесть. Это условие обусловлено тем, что в процессе переработки и выделения полимеры испытывают воздействие высоких температур. Кроме того, стабилизаторы с низкими молекулярными массами легко мигрируют на поверхность материала и вымываются, загрязняя окружающую среду. Одним из путей предотвращения миграции является повышение молекулярной массы ФС. Это достигается путем введения «тяжелого» заместителя в ароматическое ядро фенола, а также использованием замещенных бис-, трис- и полифенолов [1, 2].

Бис- и полифенолы могут быть получены по реакции конденсации моно- и ди- замещенных фенолов с формальдегидом в присутствии кислотных либо щелочных катализаторов. Реакция протекает по схеме:



В литературе имеется описание данного процесса [3], однако он использован на ограниченном круге замещенных фенолов. Для расширения ассортимента ФС и выработки научных подходов к установлению влияния структуры полифенолов на их стабилизирующую эффективность необходимо охватить максимально широкий по структуре круг замещенных фенолов.

В данной работе изучена эффективность стабилизирующего действия конденсированных по реакции с формальдегидом замещенных фенолов, имеющих алкильные $-\text{C}_9\text{H}_{18}$ и арильные $-\text{CH}_2(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{H}_5$ заместители.

Экспериментальная часть

Характеристики исходных замещенных фенолов и стабилизаторов сравнения приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Характеристики исходных замещенных фенолов

№	Условное обозначение	Состав	
		Компонент	Содержание, %мас.
1	Метил-бензил-фенолы (МБФ)	2,- 4-МБФ	21
		2,4-,2,6-ди-МБФ	16
		2,4,6-три-МБФ	20
		Полистирол	3
2	Алкил-фенолы (АФ)	Тримеры пропилен	0,05
		Фенол	0,01
		орто-моноалкилфенолы	4,09
		пара-нонилфенол	95,60
		динонилфенолы	0,26
3	Агидол 1	2,6-ди-трет.-бутил-4-метилфенол	99,1
4	Агидол 2	бис(2-окси-5-метил-3-трет-бутилфенил)-метан	98,3

Условия синтеза исследуемых бисфенольных стабилизаторов приведены в табл. 2. При синтезе бис-ФС использован синтетический подход конден-

сации фенолов с формальдегидом с использованием в качестве катализатора *para*-толуолсульфокислоты (*n*-ТСК) [2].

Таблица 2– Условия проведения синтеза бисфенолов

№ ингибитора	Исходные ингредиенты		<i>n</i> -ТСК, % мас. от ФС	Температура реакции, °С	Время реакции, ч
	Исходное ФС (моль)	Формальдегид, моль			
5	АФ (1)	1	5	115	3
6	АФ (2)	1	5	115	3
7	АФ (2)	1,1	5	115	3
8	МБФ (1)	0,8	5	120	2

Окисляемые среды: стирол (ГОСТ 1003-93); вазелиновое масло (парафин жидкий) (ГОСТ 3164-78).

ИК-спектры снимали на приборе UR-75.

Содержание термополимера в стироле определяли dilatометрическим методом [4], расчет вели по формуле [5]:

$$m (\% \text{вес}) = \frac{\Delta V \times d_t \times 100}{V \times \rho \times k}$$

где ΔV – изменение объема стирола, мл; ρ – плотность стирола при комнатной температуре, $\rho=0,9060$ г/см³; V – объема стирола в dilatометре, $V=8$ мл; d_t – плотность стирола при температуре опыта, $d_t = 0,8186$ г/см³; k – коэффициент концентрации стирола при температуре опыта, $k = 0,2$.

Обсуждение результатов

В лабораторных условиях для выявления стабилизирующей эффективности соединений используют ряд методов исследования, среди которых наиболее распространенными являются метод ИК-спектроскопии, позволяющий оценить скорость накопления >C=O групп, а также метод ингибированной термополимеризации жидких углеводородов, в частности, стирола [6]. Выше указанные методы были использованы в ходе выполнения работы.

Известно, что термоокисление полимеров происходит по радикально-цепному механизму. Радикальный механизм реализуется также при полимеризации стирола. Это представление положено в основу применения метода термополимеризации для оценки ингибирующей способности стабилизаторов: чем медленнее накапливается термополимер, тем более эффективно введенный ингибитор обрывает радикальные цепи. Таким образом, продолжительность индукционного периода до начала накопления термополимера может служить относительной характеристикой эффективности его действия.

Использование данного метода позволяет одновременно выявить эффективные структуры, позволяющие в перспективе использовать их не только в качестве антиокислительных добавок, но и

в качестве ингибиторов полимеризации различных мономеров при их ректификации и хранении.

Для наблюдения за ходом термополимеризации стирола использован метод dilatометрии. Исследование эффективности действия ингибиторов проводилось при температуре 120°С. Концентрация исследуемых ингибиторов варьировалась от 0,0125% до 0,05% от массы стирола. Концентрация ингибитора и температура были выбраны в ходе анализа публикаций по теме [7]. За индукционный период приняты время достижения массы термополимера равной 2%. В качестве стабилизаторов сравнения использованы промышленные стабилизаторы Агидол-1, Агидол-2.

Полученные в ходе исследования кинетические кривые представлены на рис.1. Определенные на их основе индукционные периоды приведены в таблице 3.

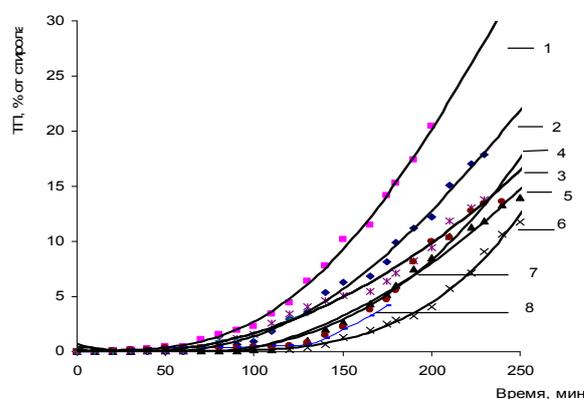


Рис. 1- Зависимость количества образовавшегося термополимера стирола (ТП) от времени проведения процесса в присутствии различных ингибиторов (Т=120°С, $C_{\text{инг}}=0,025\%$ мас.): 1 - алкилированные фенолы (2); 2- продукт (5); 3- Агидол-1 (3); 4- Агидол-2 (4); 5- продукт (6); 6- продукт (7); 7 – МБФ (1); 8 – продукт (8)

Как видно из экспериментальных данных продукты (5, 6, 7), полученные взаимодействием АФ (2) с формальдегидом (кривые 2, 5, 6) проявили более высокую ингибирующую активность по сравнению с действием исходного АФ (2) (кривая 1): продолжительность периода индукции возрастет практически в 2 раза. Стоит отметить, что продукт (7) (кривая 6), полученный при соотношении реагентов АФ : формальдегид = 2:1,1, проявляет наиболее высокую ингибирующую способность - ему соответствует индукционный период до интенсивного нарастания массы термополимера равный 160 мин ($C_{\text{инг}2}=0,025\%$ мас.). Эффект действия такого стабилизатора не ниже промышленных стабилизаторов Агидола 2 (4) и Агидола 1 (3).

Как видно из рисунка 1, конденсация МБФ с формальдегидом не привела к значительному увеличению его стабилизирующего действия. Индукционный период в присутствии МБФ (1) и продукта конденсации МБФ с CH_2O (8), составляет 120 и 145 мин ($C_{\text{инг}2}=0,025\%$ мас.) соответственно.

Таблица 3 - Индукционные периоды процесса ингибированной термополимеризации стирола продуктов конденсации замещенных фенолов (T=120 °C)

№ ингибитора	$C_{инг1} = 0,05\%$ мас.	$C_{инг2} = 0,025\%$ мас.	$C_{инг3} = 0,0125\%$ мас.
	Индукционный период, мин		
(1)		120	
(2)	200	90	90
(3)	125	105	95
(4)	240	150	100
(5)	210	115	105
(6)	220	140	110
(7)	230	160	150
(8)		145	

Варьирование концентрации выше рассмотренных ингибиторов (табл. 3) показало, что индукционный период при изменении концентрации стабилизатора от 0,0125 % мас. до 0,025 % мас. изменяется незначительно, по мере дальнейшего увеличения концентрации ингибитора до 0,05 % мас. наблюдается заметный рост периода индукции.

Таким образом, экспериментальные данные свидетельствуют, что продукты взаимодействия замещенных фенолов с формальдегидом обладают более высокой ингибирующей способностью, чем исходные замещенные монофенолы.

Далее термоантиокислительную способность синтезированных конденсированных фенолов оценили методом ИК-спектроскопии.

Термоокисление вазелинового масла в присутствии 0,3 % мас. синтезированных добавок проводили при температуре 180-190°C при барботировании через окисляемую среду воздуха.

Через каждый час отбирали пробы исследуемых образцов для снятия ИК-спектров. Об эффективности стабилизатора судили по времени до начала появления пика карбонильных групп и скорости их накопления в ходе термоокисления. В качестве аналитической использована полоса поглощения 1721 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям группы $>C=O$. В качестве внутреннего стандарта использовали полосу 1075 см^{-1} , вызванную деформационными колебаниями $-CH_3-$ и $-CH_2-$ групп. Степень окисления каучука при заданном времени оценивали отношением оптических плотностей в точках 1721 и 1075 см^{-1} (D_{1720}/D_{21075}). Экспериментальные данные приведены на рис. 2.

При окислении нестабилизированного вазелинового масла появление карбонильной группы наблюдается уже через 5 часов. Исходный АФ (2), согласно полученным данным, проявляет невысокую антиокислительную активность, ему соответствует индукционный период (рис.2) равный 9 час (кривая 1). Более продолжительный индукционный

период обеспечивают образцы, полученные конденсацией АФ с формальдегидом (7) – максимально 17 часов (кривая 4).

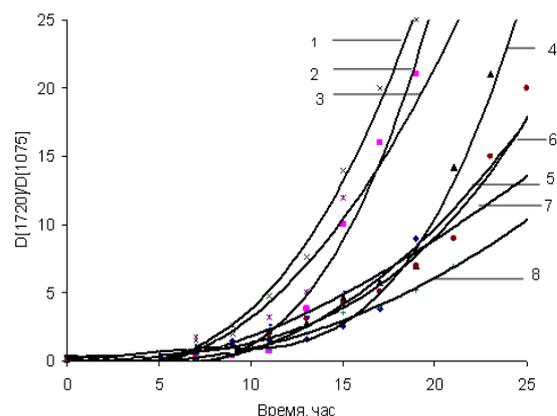


Рис. 2 - Зависимость отношения оптических плотностей (D_{1720}/D_{21075}) от времени: 1- АФ (2); 2 – продукт (6); 3- продукт (5); 4- продукт (7); 5- продукт (8); 6- Агидол - 1 (3); 7-МБФ (1); 8- Агидол – 2 (4)

В отличие от стабилизаторов, полученных на основе АФ, взаимодействие МБФ с формальдегидом не привело к значительному увеличению его антиокислительной способности. Время до появления карбонильных групп для продуктов МБФ (1) и (8), составляет 8 и 11 часов соответственно.

Заключение

В целом, полученные в работе данные подтверждают возможность усиления стабилизирующего действия монофенолов путем взаимодействия с формальдегидом. Однако в случае использования в качестве исходных компонентов для синтеза смеси фенолов различного строения данная возможность практически теряется. Этот факт может быть связан с нарушением эффекта синергизма в системе смеси ФС.

Литература

1. Я. А. Гурвич, Л. К. Золотаревская, С. Т. Кумок, Фенольные стабилизаторы, ЦНИИТЭнефтехим, Москва, 1978. 80 с.
2. Т. А. Барсукова, М. Н. Соден, Н. А. Мукменева, Г. Н. Нугуманова, С. В. Бухаров, Э. М. Касымова, А. Р. Бурилов, М. А. Пудовик, Вестник Казанского технологического университета, № 3-4, 50-55 (2007).
3. Б.Н. Горбунов, Я.А. Гурвич, И.П. Маслова, Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов, Химия, Москва, 1981. 368 с.
4. Г. В. Одабашян, В. Ф. Швец, Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза: учеб. пособие для вузов, Химия, Москва, 1992. 240с.
5. Ю.О. Аверко-Антонович, Лабораторный практикум по химии и физике высокомолекулярных соединений: методические указания, КНИТУ, Казань, 2001. 60 с.
6. Д. П. Шальминова, А. Я. Самуилов, Е. Н. Черезова, А. Д. Хусаинов, А. Г. Лиакумович, Вестник Казанского технологического университета, № 5, 49-55 (2007).
7. Пат. РФ 2075468 (1997).