

**ОСОБЕННОСТИ СТАБИЛИЗИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ФЕНОЛЬНОГО
АНТИОКСИДАНТА 4,4'-БИС(2,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛФЕНОЛ)
В ПРОЦЕССЕ СТАРЕНИЯ КАУЧУКОВ**

**Stabilizing Peculiarities of phenol antioxidant 4,4'-bis(2,6-di-tert-butylphenol)
during the aging of synthetic rubber**

**Ахмадуллин Р.М.*, Нугуманова Г.Н.*, Мукменева Н.А.*, Бухаров С.В.*,
Евтишина Н.М.**, Софронова О.В.**, Борейко Н.Л.****

**Казанский Государственный Технологический Университет*,
ОАО «Нижекамскнефтехим»****

4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенол) – Аг-5 вызывает большой интерес ученых и практиков благодаря высокой стабилизирующей эффективности в процессах старения карбоцепных полимеров и, прежде всего, эластомеров.

С большой степенью вероятности можно полагать, что высокий потенциал стабилизирующего действия Аг-5 связан с его способностью легко окисляться до 3,3',5,5'-тетра-третбути-4,4'-дифенохинона (ДФХ) в условиях термоокисления полимеров с формированием равновесной системы и с дальнейшим участием продуктов превращения в ингибировании термоокислительной деструкции полимеров.

В соответствии с этим представляло интерес сравнительное изучение антиокислительной активности Аг-5 и продукта его превращения – ДФХ, а также модельных смесей на основе Аг-5 и ДФХ в условиях старения каучуков. Исследования проводились в стандартных условиях, принятых в заводской практике ОАО «Нижекамскнефтехим». Образцы каучуков БК, СКИ-3 и СКД-Н, заправленные исследуемыми и промышленными антиоксидантами, подвергались окислению в твердом состоянии в потоке горячего воздуха при

140⁰С в течение 90 мин - для СКИ-3 и 120 мин - для СКД-Н и БК.

Основным показателем сохранения свойств каучука являлось эластическое восстановление, характеризующее вязкость по Муни через 60 сек после останова ротора вязкозиметра. Определение вязкости по Муни проводилось на вязкозиметре Муни Monsanto MV 2000E в соответствии с ГОСТ 10722-76 Каучуки и резиновые смеси.

Испытание образцов БК до и после старения показало (табл.1), что в этом каучуке наибольшую эффективность проявил Аг-5, который по своим стабилизирующим свойствам превосходит промышленный антиоксидант 2,2-метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенол) - Аг-2, используемый в настоящее время на ОАО «Нижекамскнефтехим».

Таблица 1. Физико-механические показатели бутилкаучука до и после старения (140⁰С, 120 мин) в присутствии антиоксидантов

Антиоксидант, 0,1 % масс	До старения		После старения	
	Вязкость по Муни МБ2+8(125 ⁰), ед.	Эластическое восстановление по Муни	Вязкость по Муни МБ2+8(125 ⁰), ед.	Эластическое восстановление по Муни
Аг-2	53,7	0,6	51,5	1,4
Аг-5	54,1	0,8	54,7	1,6
ДФХ	54,1	1,2	39,7	1,1

Как видно из данных табл.1, ДФХ заметно уступает антиоксидантам Аг-5 и Аг-2 в стабилизации физико-механических свойств БК.

Данные испытаний заправленных антиоксидантами образцов СКИ-3 до и после старения показали (табл.2), что в этом каучуке эффективно применение как Аг-5, так и ДФХ, а также смесей на их основе, которые обеспечивают сохранение физико-механических свойств СКИ-3 на уровне широко применяемого в промышленности аминного антиоксиданта Дусантокс-Л и существенно превосходят по стабилизирующим свойствам фенольный АО Аг-2.

Значения показателей вязкости по Муни и коэффициентов релаксации

образцов СКИ-3 после старения в течение 30 минут в присутствии Дусантокс-Л, Аг-5, ДФХ и в присутствии смесей Аг-5 с ДФХ сохраняются практически на исходном уровне - около 73 и 10, соответственно (табл.2). В присутствии Аг-2 значения этих показателей через 30 минут снижаются до 65.2 и 6.8, соответственно. Различие в эффективности исследуемых антиоксидантов проявляется наиболее ощутимо после старения образцов СКИ-3 в течение 90 минут. В присутствии амина и исследуемых фенольных АО вязкость по Муни остается на уровне 60-68, а коэффициент релаксации – на уровне 5-7, против 18.5 и 0.5, соответственно – в присутствии Аг-2 (табл.2).

Таблица 2. Физико-механические показатели каучука СКИ-3 до и после старения (140⁰С, 30 мин., 90 мин) в присутствии антиоксидантов

№ П/ П	Антиоксидант (АО), 0,25 % масс	До старения		После старения				
		Вяз- кость по Муни МБ1+4 (100 ⁰), ед.	Эласти- ческое восста- новле- ние по Муни	Вяз-ость	Эласти- ческое	Вяз- кость по	Эласти- ческое	ΔМ
				по Му- ни МБ1+4 (100 ⁰), ед. 30 мин.	восста- новление по Муни 30 мин	Муни МБ1+4 (100 ⁰), ед. 90 мин.	восста- новле- ние по Муни 90 мин	
1	Дусантокс	73,2	10,0	73,1	10,1	64,0	5,1	6,0
2	Аг-2	73,0	10,0	65,2	6,8	18,5	0,5	12,5
3	Аг-5	73,1	10,0	73,3	10,2	66,7	6,8	6,5
4	Аг-5-80%, ДФХ-20%	73,8	10,3	73,2	9,8	68,5	7,3	5,5
5	Аг-5-60%, ДФХ-40%	73,8	10,5	72,4	9,7	65,1	6,5	5,0
6	Аг-5-40%, ДФХ-60%	73,4	10,9	73,1	9,6	64,9	6,4	5,0
7	Аг-5-20%, ДФХ-80%	73,0	10,2	-	-	60,4	5,0	5,0
8	ДФХ	73,2	10,4	71,8	9,0	64,5	6,3	6,0

При оценке стабилизирующих свойств антиоксидантов существенный интерес представляет также использование показателя дельта Муни:

$\Delta ML = ML_{\max} - ML$ (ML_{\max} - начальная вязкость по Муни, ML – вязкость по Муни через заданное количество времени), характеризующего перепад вязкости в течение заданного времени от начала вращения ротора. Известно, что уменьшение значения ΔML характеризует увеличение антиокислительной стабильности каучука.[1]

Судя по значениям дельта Муни, можно констатировать (табл.2), что стабилизирующие свойства как индивидуальных Аг-5 и ДФХ, так и их смесей в СКИ-3 находятся примерно на одном уровне ($\Delta ML=5-6.5$) с таковыми у промышленного аминного АО Дусантокс- L ($\Delta ML=6$). Фенольный антиоксидант Аг-2 проявил себя в СКИ-3 значительно хуже ($\Delta ML=12.5$), по сравнению с ДФХ, Аг-5 и их композициями и по этому показателю.

Физико-механические испытания СКД-Н также показали высокую эффективность исследуемых АО (табл.3). Значения вязкости образцов СКД-Н по Муни, стабилизированных Аг-5 и его композициями с ДФХ, после двух часового старения при $140^{\circ}C$ возросли всего на 3-8 единиц (с 54-56 до 59-63).

Таблица 3. Физико-механические показатели каучука СКД-Н до и после старения ($140^{\circ}C$, 120 мин.) в присутствии антиоксидантов

№ П/П	Антиоксидант (АО), 0,5 % масс	До старения			После старения			ΔМ
		Вязкость по Муни МБ1+4 (100^0), ед.	Эластическое восстановление по Муни		Вязкость по Муни МБ1+4 (100^0), ед.	Эластическое восстановление по Муни		
			d1 1 мин	d2 2 мин		d1 1 мин	d2 2 мин	
1	Аг-2	54,3	2,4	1,7	85,7	13,7	-	13
2	Аг-5	56,0	2,8	1,9	59,1	4,6	3,4	11
3	Аг-5-80%, ДФХ-20%	54,7	-	1,8	59,8	6,6	4,9	9
4	Аг-5-60%, ДФХ-40%	55,8	2,7	1,8	63,9	7,3	5,4	8
5	Аг-5-40%, ДФХ-60%	55,8	2,7	1,9	60,5	7,4	5,6	7

6	Аг-5-20%, ДФХ-80%	56,4	2,9	2,1	60,3	7,3	5,5	6
7	ДФХ	57,5	2,9	2,0	57,3	7,4	5,6	6

В присутствии индивидуального ДФХ значение показателя вязкости СКД-Н в этих условиях практически совсем не изменилось (было 57.5, стало 57.3). Промышленный Аг-2 оказался значительно менее эффективным при стабилизации СКД-Н, чем ДФХ, Аг-5 или их смеси. В его присутствии значение вязкости СКД-Н возросло более чем на 30 единиц и составило 85.7, что свидетельствует о достаточно глубоком структурировании образцов СКД-Н, стабилизированного Аг-2, в условиях испытаний.

Из данных табл.3 по дельта Муни видно, что в СКД-Н максимальную антиокислительную активность проявляет индивидуальный ДФХ ($\Delta ML=6$), значительно превосходя по этому показателю Аг-5 ($\Delta ML=11$). Показатель дельта Муни СКД-Н в присутствии композиций ДФХ с Аг-5 снижается пропорционально увеличению доли ДФХ в смеси с Аг-5 (с 11 до 6).

Данные дифференциально-термического анализа (ДТА) подтвердили высокую стабилизирующую эффективность Аг-5, ДФХ и их смесей при стабилизации каучуков СКИ-3 и СКД-Н (табл.4, 5).

Таблица 4. Результаты дифференциально-термического анализа СКД-Н, стабилизированного антиоксидантами в количестве 0,5% масс.

№ П/П	Антиоксидант	Т-ра начала окисления, °С	Площадь экзотермического пика	
			см ²	% отн
1	Аг-2	295	2,00	100,0
2	Аг-5	310	0,80	40,0
3	Аг-5-80%, ДФХ-20%	310	0,75	37,5
4	Аг-5-60%, ДФХ-40%	315	1,20	60,0
5	Аг-5-40%, ДФХ-60%	310	0,90	45,0
6	Аг-5-20%, ДФХ-80%	315	1,00	50,0
7	ДФХ	310	1,20	60,0

Как видно из табл. 4, стабилизаторы Аг-5 и ДФХ, а также композиции на их основе сдвигают температуру начала окисления СКД-Н в сторону более высоких значений на 15-20°С и примерно вдвое уменьшают интенсивность протекания в нем окислительных процессов, оцениваемую по величине площади экзотермического пика окисления каучука, по сравнению с промышленно используемым антиоксидантом Аг-2.

В СКИ-3 испытуемые ДФХ и Аг-5, по данным ДТА, обеспечивают примерно одинаковую с аминным антиоксидантом Дусантокс-Л температуру начала окисления каучука (табл. 5).

Таблица 5. Результаты ДТА образцов каучука СКИ-3, стабилизированных антиоксидантами в количестве 0,2%масс.

№ П/П	Антиоксидант	Т-ра начала окисления, °С	Площадь экзотермического пика	
			см ²	% отн
1	Дусантокс-Л	230	2,25	100,0
2	Аг-5	230	4,50	200,0
3	ДФХ	230	2,40	106,7

При этом оказалось, что Аг-5 и ДФХ заметно отличаются друг от друга по величине экзотермического пика термоокислительной деструкции СКИ-3, которая в присутствии ДФХ находится примерно на одном уровне с промышленно используемым аминным антиоксидантом Дусантокс-Л (2.40 и 2.25 см², соответственно). В присутствии Аг-5 величина экзотермического пика окисления СКИ-3 оказалась примерно вдвое выше (4.5см²), чем в присутствии ДФХ и аминного АО (табл.5), что может свидетельствовать о преимущественном образовании в условиях испытаний алкильных радикалов, в отношении которых более активен ДФХ, нежели Аг-5.

В целом, анализ данных по физико-механическим испытаниям СКИ-3 и СКД-Н и результатов ДТА показывает достаточно высокую эффективность как Аг-5, так ДФХ и смесей на их основе при ингибировании термоокисли-

тельного старения эластомеров (табл.1-5). Более того, установлено, что ДФХ по ряду показателей превосходит фенольный антиоксидант Аг-5.

Опираясь на совокупность полученных нами данных и сведений, опубликованных в литературе [2-4], можно предположить циклический механизм стабилизирующего действия Аг-5 и ДФХ, включающий их взаимные превращения в процессе ингибирования термоокислительной деструкции полимеров по схеме:

Библиографический список

1. Новаков И.А., Новопольцева О.М., Кракшин М.А. Методы оценки и регулирования пластоэластических и вулканизационных свойств эластомеров и композиций на их основе. Москва, «Химия», 2000г.
2. Шанина Е.Л., Заиков Г.Е., Мукменева Н.А. Некоторые проявления синергизма антиоксидантов при окислении полипропилена // Деструкция и стабилизация полимеров: Тез. Докл. IX конференции. – М., 2001. С. 216-217.
3. Фазлиева Л.К. Использование 3,3',5,5'-тетрара-трет-бутил-4,4'-дифенохинона в качестве дегидрирующего агента для получения химических добавок к полимерным материалам: Дис... канд. хим. наук: 02.00.03 – Казань, 2000г.
4. Бухаров С.В. Новые методы синтеза и свойства пространственно затрудненных фенольных стабилизаторов: Дис... докт. хим. наук: 02.00.03 - Казань, 2003г.

Аннотация

Работа посвящена изучению стабилизирующего действия фенольного антиоксиданта 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенола)- Ag-5 и продукта его окисления 3,3',5,5'-тетра-третбутил-4,4'-дифенохинона (ДФХ) в процессе стабилизации промышленных каучуков: бутилкаучука, СКИ-3 и СКД-Н. Впервые были получены результаты о высокой стабилизирующей способности ДФХ.

Annotation

The scientific research was directed to study the stabilizing effect of phenol antioxidant 4,4'-bis(2,6-di-tert-butylphenol) – Ag-5 and product of its transformation 3,3',5,5'-tetra-tertbutyl-4,4'-diphenoquinone (DPQ) during the stabilizing of industrial synthetic rubbers: butyl rubber, SKI-3, SKD-N. For the first time were gained the results for high stabilizing effect of DPQ.