

STANISŁAW KUDŁA

Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej Blachownia
ul. Energetyków 9, 47-225 Kędzierzyn-Koźle
e-mail: stankud@icso.com.pl

Technologiczne aspekty oddziaływania przeciwutleniaczy fenolowych z nadtlakiem dikumylu w procesach sieciowania poliolefin

TECHNOLOGICAL ASPECTS OF PHENOLIC ANTIOXIDANTS INTERACTIONS WITH DICUMYL PEROXIDE IN THE PROCESSES OF POLYOLEFINS' CROSSLINKING

Summary — Results of UV/VIS investigations of the interactions between dicumyl peroxide and two commercial phenolic antioxidants (Fig. 1), used in the processes of polyolefins' crosslinking, were presented. It was found that at temperature as low as 90 °C, significantly lower than the temperature of rapid decomposition of peroxide investigated, the reactions between peroxide and phenolic antioxidant proceed. As a result, the colored compounds are formed (Fig. 2) what can be undesirable in some applications of crosslinked polyolefins. These reactions undergo in an air or nitrogen atmosphere. Presence of oxygen intensifies their courses. Results of the work can be useful in practice because disadvantageous phenomena can be minimized by proper selection of parameters of technological process.

Key words: polyolefins, peroxides, antioxidants, interactions, UV/VIS spectrophotometry.

Nowoczesne tworzywa przeznaczone do wytwarzania wyrobów znajdujących zastosowanie w szczególnie trudnych warunkach, na przykład powłok przewodów elektro-energetycznych, mają bardzo złożony skład [1]. Do polimeru podstawowego (zwykle poliolefiny) wprowadza się mianowicie wiele dodatków polepszających takie cechy tworzywa, jak właściwości elektryczne i dielektryczne, odporność na wysoką temperaturę (zwłaszcza w przypadku przewodów wysokich napięć), odporność na działanie szkodliwych czynników atmosferycznych (promieniowanie UV, kwaśne deszcze), destrukcyjne działanie miedzi czy wreszcie zmniejszających palność wyrobów. W efekcie receptury niektórych tworzyw mogą składać się nawet z kilkunastu pozycji. Rodzi to pewien problem na etapie wytwarzania tych tworzyw, gdyż linie przeznaczone do ich produkcji zwykle nie obejmują aż tak dużej liczby dozowników, która umożliwiałaby osobne wprowadzanie każdego z surowców do wylączarki. W praktyce wybrane składniki miesza się ze sobą i wprowadza jednym strumieniem. Powstaje zatem pytanie, czy takie postępowanie nie wywiera wpływu na przebieg procesu technologicznego oraz na właściwości otrzymanego produktu.

Dodatki powszechnie stosowanymi w technologiach wytwarzania powłok kabli elektrycznych są przeciwutleniacze fenolowe, w tym również zawierające

w cząsteczce siarkę [2—6], zapewniające odporność wyrobu na degradację termooksydacyjną, a także nadtlaki, których produkty rozkładu są inicjatorami procesu sieciowania polimeru. W wyniku tego procesu polimer traci cechy termoplastu i dzięki temu może być użytkowany w wyższej temperaturze niż materiał wyjściowy.

W naszym zespole od szeregu lat prowadzimy badania w zakresie degradacji i stabilizacji tworzyw poliolefinowych, w tym również odmian sieciowanych [7—9]. Ostatnio, na przykładzie substancji stosowanych w praktyce przemysłowej zajęliśmy się problemami oddziaływań mogących zachodzić między dwiema wymienionymi wyżej grupami związków chemicznych (przeciwutleniacze fenolowe i nadtlaki).

Wiadomo, że podczas przetwórstwa (wylączania i sieciowania) poliolefin zawierających niektóre przeciwutleniacze fenolowe pojawia się niepożądane zabarwienie [10—14]. Dzieje się tak dlatego, że związki fenolowe bardzo łatwo ulegają utlenianiu; zachodzą wówczas reakcje znane pod nazwą oksydacyjnego sprzęgania fenoli, w wyniku którego tworzą się ugrupowania chromoforowe oraz związki o charakterze oligomerów [15]. Mechanizm sprzęgania fenoli może mieć charakter zarówno rodnikowy, jak i nierodnikowy [16]; powszechnie przyjmuje się, że w przypadku reakcji zachodzących w matrycy polimerowej dominuje pierwszy z nich.

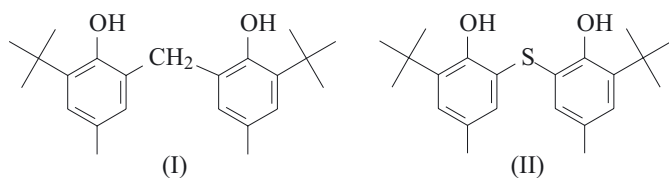
Opisując powyższe reakcje z reguły zakłada się, że pierwszym ich etapem jest termiczny rozkład nadtlenu, zachodzący w przypadku nadtlenu dikumylu w temperaturze przekraczającej 125 °C. W praktyce — zarówno laboratoryjnej, jak i przemysłowej — za najwyższą, bezpieczną temperaturę przetworstwa tworzyw w obecności tego nadtlenu przyjmuje się przedział 120—125 °C. Yamazaki i Seguchi dzięki badaniom prowadzonym metodą ESR stwierdzili, że rodniki w polietylenie zawierającym nadtlenek dikumylu pojawiają się dopiero po przekroczeniu temp. 120 °C [17]. Z drugiej jednak strony, obserwowali oni rodniki fenoksyłowe w próbkach polietylenu zawierających nadtlenek dikumylu i przeciwutleniacz fenolowy już w temp. 50 °C [18].

W naszych badaniach stwierdziliśmy, że reakcje między nadtlakiem dikumylu a stosowanymi przez nas przeciwutleniaczami zachodzą również w stosunkowo niskiej temperaturze, znacznie niższej niż temperatura szybkiego rozkładu nadtlenu, również w atmosferze gazu obojętnego (azotu). Prowadzone przez nas późniejsze prace miały w związku z tym dwa zasadnicze cele: pierwszy z nich obejmował poznanie wybranych aspektów oddziaływań zachodzących między przeciwutleniaczami fenolowymi a nadtlakami w temperaturze niższej niż temperatura szybkiego rozkładu nadtlenu, drugi zaś stwierdzenie, czy badane reakcje wywierają wpływ na właściwości sieciowanych poliolefin. W tej publikacji zajmujemy się pierwszym z tych celów.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

— 2,2'-Metylenobis(6-*t*-butylo-4-metylofenol) (CAS 119-47-1) o wzorze (I), produkt firmy Great Lakes Chemical Corp. o nazwie handlowej „Lowinox 22M46” (ciężar cząsteczkowy 341, temperatura topnienia 127—129 °C);



— sulfid di[(3-*t*-butylo-2-hydrokso-5-metylo)fenolu] okreśłany również jako 6,6'-di-*t*-butylo-2,2'-tiodi-*p*-krezol (CAS 90-66-4) o wzorze (II), produkt firmy Ciba Specialty Chemicals o nazwie handlowej „Irganox 1081” (ciężar cząsteczkowy 358,5, temperatura topnienia 81—86 °C);

— nadtlenek dikumylu — produkt firmy Peroxid-Chemie GmbH o nazwie handlowej „Interox DCUP-1” (ciężar cząsteczkowy 270,4, temperatura topnienia 35—40 °C, czas połowicznego rozkładu w temp. 136 °C — 1 h, w temp. 116 °C — 10 h;

— ksylene cz. (mieszanina izomerów), produkt firmy POCh SA;

— etanol, cz.d.a.;

— azot techniczny — zawartość azotu 99,9 % obj., zawartość tlenu <1000 ppm, produkt firmy Praxair Polska sp. z o.o.

Ze względu na technologiczny charakter pracy stosowane surowce nie były oczyszczane przed użyciem. Jak to wynika ze wzorów (I) i (II), obydwie użyte przez nas przeciwutleniacze mają bardzo zbliżoną budowę chemiczną.

Metodyka badań

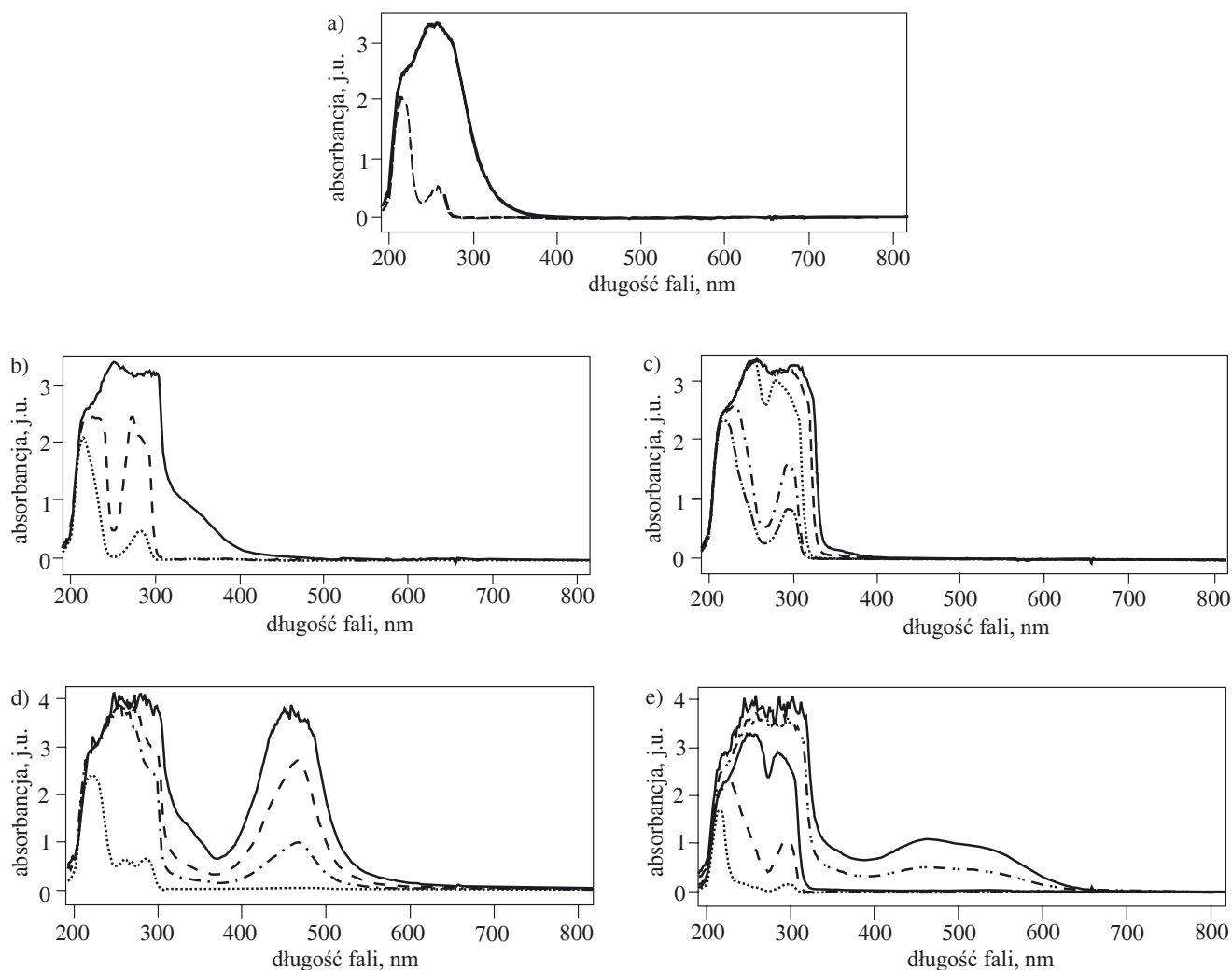
Badania reakcji zachodzących między nadtlakiem dikumylu a dwoma wytypowanymi przeciwutleniaczami fenolowymi prowadzono w temp. 90—110 °C w ciągu 10 do 70 minut, w atmosferze powietrza lub azotu. Stosunek molowy nadtlenek:przeciwutleniacz mieścił się w przedziale 1:1—9:1. Nie używano żadnego rozpuszczalnika, ponieważ nadtlenek dikumylu topi się w niskiej temperaturze (ok. 38 °C), a stosowane przeciwutleniacze dobrze się w nim rozpuszczają. Po zakończeniu reakcji produkty chłodzono i rozpuszczano w etanolu bądź w ksylenie, po czym analizowano metodą UV/VIS.

Analiza spektrofotometryczna

W oznaczeniach analitycznych wykonywanych metodą spektrofotometrii UV/VIS stosowano spektrofotometrię: UV-Vis Diode Array 8452A firmy Hewlett-Packard o zakresie długości fali 190—820 nm oraz Helios ε produkcji firmy Unicam Ltd. o zakresie długości fali 325—1100 nm, siatka 1200 linii/mm. Jako rozpuszczalnik stosowano: w zakresie UV — etanol, zaś w zakresie widzialnym — ksylene.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Na rysunku 1 przedstawiono widma UV/VIS dla etanolowych roztworów nadtlenu dikumylu, badanych przeciwutleniaczy oraz produktów reakcji nadtlenu z każdym z przeciwutleniaczy (prowadzonych w warunkach podanych w podpisie pod rysunkiem). W widmach produktów reakcji można zaobserwować pojawienie się nowych pasm: w przypadku „Lowinoxu 22M46” z maksimum przy długości fali 470 nm (rys. 1d), zaś w odniesieniu do „Irganoxu 1081” z maksimum przy długości fali 466 nm; w tym drugim przypadku pojawiło się również drugie pasmo, z maksimum przy 540 nm (rys. 1e). O ile pasmo w zakresie długości fal 466—470 nm jest charakterystyczne dla chinometanów, o tyle występowanie drugiego pików w obszarze większych długości fali jest prawdopodobnie skutkiem obecności chromoforowej, sprzężonej grupy S=O. Tak więc w przypadku obu układów nadtlenek — przeciwutleniacz potwierdziliśmy, że między badanymi związkami



Rys. 1. Widma UV/VIS etanolowych roztworów badanych substancji: a) — nadtlenek dikumylu, b) — „Lowinox 22M46”, c) — „Irganox 1081”, d) — produkty reakcji nadtlenu dikumylu z „Lowinoxem 22M46”, e) — produkty reakcji nadtlenu dikumylu z „Irganoxem 1081”. Widma d) oraz e) dotyczą reakcji prowadzonej w atmosferze powietrza, w temp. 110 °C, w ciągu 30 minut; stosunek molowy nadtlenu:przeciwutleniacz wynosił 9:1. Widma rejestrowano w temperaturze pokojowej, stosując różne stężenia badanych substancji

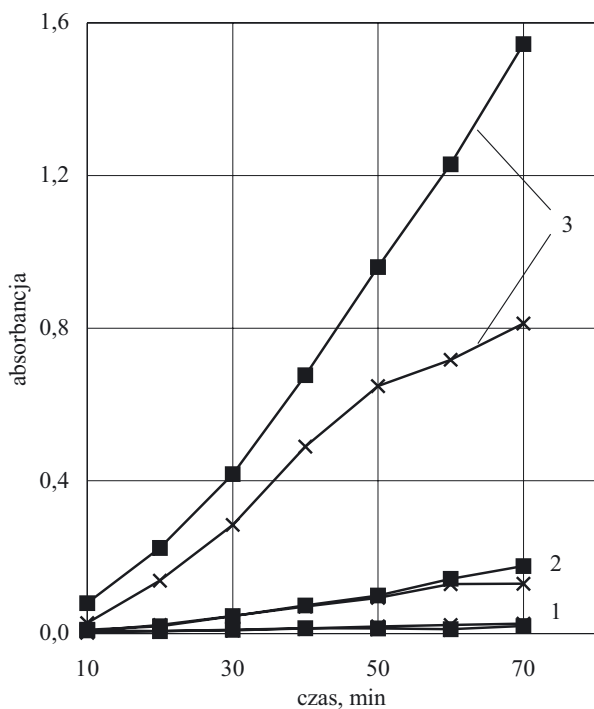
Fig. 1. UV/VIS spectra of ethanol solutions of the substances investigated: a) dicumyl peroxide, b) Lowinox 22M46, c) Irganox 1081, d) products of the reaction of dicumyl peroxide with Lowinox 22M46, e) products of the reaction of dicumyl peroxide with Irganox 1081. Spectra d) and e) concern the reactions in an air atmosphere at temp. 110 °C and time of 30 min. Peroxide: antioxidant molar ratio was equal 9:1. Spectra were recorded at room temperature, for various concentrations of the substances investigated

dochodzi do reakcji w temperaturze niższej niż temperatura szybkiego rozkładu nadtlenu.

Celem dalszych badań było określenie najniższej temperatury, w której, w stosunkowo krótkim czasie, tworzą się jeszcze barwne produkty reakcji między nadtlenu dikumylu a wybranymi przeciwutleniaczami. Pomiary absorbancji prowadzono przy tym jedynie w odniesieniu do wytypowanych długości fali, mianowicie 470 nm w przypadku układów z udziałem „Lowinoxu 22M46” oraz 466 i 540 nm w badaniu układów z udziałem „Irganoxu 1081”. Jako rozpuszczalnik posłużył ksylen. Jak wynika z rys. 2, barwne produkty reakcji między nadtlenu dikumylu a omawianymi przeciwutleniaczami fenolowymi pojawiały się już po 10 minu-

tach nawet w reakcji prowadzonej w temp. 90 °C. Ich stężenie zwiększało się wraz z czasem trwania reakcji oraz wzrostem temperatury. Podwyższenie temperatury z 90 °C do 100 °C, powodowało — po 30 minutach trwania reakcji — wzrost wartości absorbancji: w przypadku „Lowinoxu 22M46” 4,7-krotny, a w przypadku „Irganoxu 1081” 5,8-krotny. Odpowiednie wartości wywołane podwyższeniem temperatury od 100 do 110 °C wynosiły 9,2 oraz 6,1.

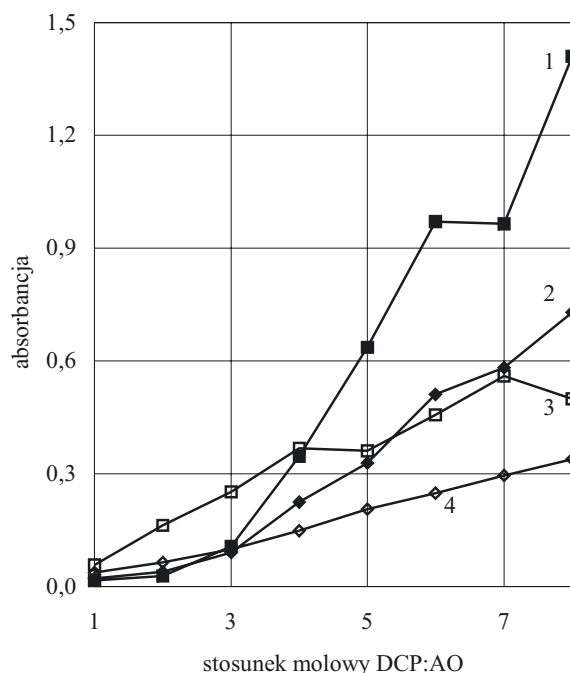
Określiliśmy także wpływ stężenia tlenu na badane procesy, mierząc absorbancję produktów reakcji zachodzących bądź w atmosferze powietrza, bądź też azotu technicznego (stężenie tlenu <1000 ppm). Pomiary te wykonano stosując różne stosunki molowe nadtle-



Rys. 2. Zmiany w funkcji czasu absorpcji ksylenowych roztworów produktów reakcji między nadtlenkiem dikumylu i „Lowinoxem 22M46” (■) bądź „Irganoxem 1081” (×), temperatura reakcji: 90 °C — krzywe 1, 100 °C — krzywe 2, 110 °C — krzywe 3. Stosunek molowy nadtlenek:przeciwutleniacz = 5:1, atmosfera powietrza. Oznaczano absorpcję roztworu o stężeniu 1,14 % m/m; długość fali: układy z „Lowinoxem 22M46” — 470 nm, układy z „Irganoxem 1081” — 466 nm

Fig. 2. Time dependence of absorbance of xylene solutions of the products of the reaction of dicumyl peroxide with Lowinox 22M46 (■) or with Irganox 1081 (×). Reaction temperature: 90 °C — curves 1, 100 °C — curves 2, 110 °C — curves 3. Peroxide: antioxidant molar ratio was equal 5:1, air atmosphere. Absorbance has been determined for the solution concentration equal 1.14 % m/m at wavelength 470 nm for the systems with Lowinox 22M46 and 466 nm for the systems with Irganox 1081

nek:przeciwutleniacz, w zakresie od 1:1 do 8:1; ich wyniki zawiera rys. 3. Widać, że wzrost zawartości nadtlenu w mieszaninie reakcyjnej sprzyja tworzeniu się coraz większej ilości grup chromoforowych. O ile w obszarze małych (<3) wartości stosunku molowego nadtlenu:przeciwutleniacz słabiej zabarwione są produkty reakcji z udziałem „Lowinoxu 22M46”, o tyle w przypadku większych wartości tego stosunku sytuacja ulega odwróceniu. Radykalne zmniejszenie stężenia tlenu w środowisku reakcyjnym poprzez zastąpienie powietrza azotem gwarantuje jedynie częściowe zmniejszenie intensywności zabarwienia produktów omawianej reakcji między nadtlenkiem dikumylu a badanymi przeciwutleniaczami. Najbardziej monotoniczny przebieg wykazuje krzywa 4 obrazująca zmiany wartości absorpcji w układzie nadtlenek dikumylu/„Irganox 1081” podda-



Rys. 3. Wpływ stosunku molowego nadtlenek dikumylu:przeciwutleniacz (DCP:AO) oraz obecności tlenu w środowisku reakcyjnym na absorpcję ksylenowych roztworów produktów ich reakcji (prowadzonej w temp. 110 °C przez 60 min) o stężeniu 0,57 % m/m; długość fali jak na rys. 2, 1 — DCP + „Lowinox 22M46” w atmosferze powietrza, 2 — DCP + „Lowinox 22M46” w atmosferze azotu, 3 — DCP + „Irganox 1081” w atmosferze powietrza, 4 — DCP + „Irganox 1081” w atmosferze azotu

Fig. 3. Effects of dicumyl peroxide:antioxidant molar ratio (DCP:AO) and oxygen presence in the reaction medium on absorbance of xylene solutions of the products of DCP and AO reaction carried out at temp. 110 °C for time of 60 min. Solution concentration was 0.57 % m/m, wavelengths as in Fig. 2. 1 — DCP + Lowinox 22M46 in an air atmosphere, 2 — DCP + Lowinox 22M46 in nitrogen atmosphere, 3 — DCP + Irganox 1081 in an air atmosphere, 4 — DCP + Irganox 1081 in nitrogen atmosphere

nym reakcji w atmosferze azotu; charakter zmian opisywanych przez pozostałe krzywe jest dość nieregularny.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Zbadaliśmy reakcje nadtlenu dikumylu z każdym z dwóch wybranych przeciwutleniaczy fenolowych w obszarze temperatury niższej niż temperatura szybkiego rozkładu tego nadtlenu. Określiliśmy przy tym wpływ temperatury, stosunku molowego reagentów, czasu oraz obecności tlenu atmosferycznego na tworzenie się barwnych produktów tych reakcji. Badania te zaplanowano pod kątem możliwości wykorzystania ich wyników w celach technologicznych.

Stwierdziliśmy, że między nadtlenkiem dikumylu a badanymi przeciwutleniaczami fenolowymi w przedziale temp. 90—110 °C zachodzą reakcje prowadzące

do powstania barwnych produktów. Prawdopodobnymi inicjatorami tych reakcji są rodniki powstałe w toku powolnego rozkładu nadtlenu w niskiej temperaturze, również w toku długotrwałego magazynowania. Pewną rolę odgrywać mogą również rodniki pochodzące z cząsteczek przeciwutleniacza.

Zjawisko tworzenia się barwnych produktów reakcji między nadtlentem dikumylu a badanymi przeciwutleniaczami można zminimalizować dzięki odpowiedniemu dobraniu parametrów technologicznych procesu, takich jak rodzaj użytego przeciwutleniacza, stosunek molowy nadtlenek:przeciwutleniacz, temperatura, czas kontaktu bądź wreszcie usuwanie tlenu z atmosfery reakcyjnej.

W następnej publikacji przedstawimy wpływ produktów reakcji nadtlenu dikumylu z badanymi przeciwutleniaczami (przebiegających w temperaturze niższej niż temperatura szybkiego rozkładu nadtlenu) na właściwości sieciowanych poliolefin.

Pani dr Wioletcie Herzog dziękuję za wykonanie i interpretację widm w zakresie UV/VIS.

LITERATURA

1. Gustafsson B., Boström J.-O., Dammert R. C.: *Angew. Makromol. Chem.* 1998, **261/262**, 93.
2. Günther A., König T., Habicher W., Schwetlick K.: *Polym. Degrad. Stab.* 1997, **55**, 209.
3. Yamazaki T., Seguchi T.: *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.* 1997, **35**, 2431.
4. Günther A., König T., Habicher W., Schwetlick K.: *Polym. Degrad. Stab.* 1998, **60**, 385.
5. Günther A., König T., Habicher W. D., Schwetlick K.: *Polym. Degrad. Stab.* 1999, **64**, 115.
6. Pospíšil J., Habicher W., Al-Malaika S., Zweifel H., Nešpůrek S.: *Macromol. Symp.* 2001, **176**, 55.
7. Uhnat M., Kudła S.: *Polym. Degrad. Stab.* 2001, **71**, 69.
8. Uhnat M., Sudoł M., Kudła S.: *Polym. Degrad. Stab.* 2001, **71**, 75.
9. Uhnat M., Kudła S., Dziwiński E., Sudoł M.: *Polym. Degrad. Stab.* 2001, **71**, 83.
10. Pospíšil J., Nešpůrek S., Zweifel H.: *Polym. Degrad. Stab.* 1996, **54**, 7.
11. Pospíšil J., Nešpůrek S., Zweifel H.: *Polym. Degrad. Stab.* 1996, **54**, 15.
12. Pospíšil J., Nešpůrek S., Zweifel H., Kuthan J.: *Polym. Degrad. Stab.* 2002, **78**, 251.
13. Pospíšil J., Habicher W.-D., Pilař J., Nešpůrek S., Kuthan J., Piringer G.-O., Zweifel H.: *Polym. Degrad. Stab.* 2002, **77**, 531.
14. Pospíšil J., Habicher W., Zweifel H., Pilař J., Nešpůrek S., Piringer O.: *Polym. Polym. Compos.* 2002, **10**, 37.
15. Materiały informacyjne firmy Ciba Specialty Chemicals.
16. McDonald P. D., Hamilton G. A.: „Oxidation in Organic Chemistry”, Academic Press, Nowy Jork 1973.
17. Yamazaki T., Seguchi T.: *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.* 1997, **35**, 279.
18. Yamazaki T.: informacja niepublikowana, kwiecień 2003.

Otrzymano 5 I 2004 r.