

Środek zwiększający stabilność oksydacyjną materiałów wrażliwych na utlenianie oraz sposób zwiększania stabilności oksydacyjnej materiałów wrażliwych na utlenianie

Wynalazek dotyczy substancji zwiększającej stabilność oksydacyjną materiałów wrażliwych na utlenianie, takich jak smary, polimery oraz tworzywa sztuczne. Wynalazek dotyczy również sposobu zwiększania stabilności oksydacyjnej materiałów łatwo ulegających utlenieniu.

Materiały pochodzenia organicznego takie jak lipidy, a zwłaszcza wchodzące w ich skład nienasycone kwasy tłuszczowe, łatwo ulegają procesowi autooksydacji (proces zachodzący samorzutnie pod wpływem tlenu atmosferycznego), co ma negatywny wpływ na ich trwałość. Proces oksydacji dotyczy również węglowodorów nasyconych oraz polimerów zawierających grupy funkcyjne. Podczas utleniania tworzą się cząsteczki o małej masie molowej zawierające tlen lub powstają grupy funkcyjne (hydroksylowe, karbonylowe, nadtlennkowe) wzdłuż łańcucha polimerowego oraz na jego końcach. Proces ten (o mechanizmie rodnikowym, gdzie mediatorami są rodniki nadtlennkowe ROO^{\bullet} , alkilowe RO^{\bullet} i hydroksylowe HO^{\bullet}) następuje w szczególności w materiałach narażonych na kontakt z tlenem. Bezpośrednia reakcja tlenu z węglowodorami oraz polimerami jest bardzo powolna lecz pod wpływem czynników fizykochemicznych szybkość reakcji autooksydacji ulega znacznemu przyspieszeniu. Inicjowanie reakcji może następować przykładowo poprzez rozerwanie wiązań chemicznych pod wpływem światła, temperatury lub w wyniku oddziaływania substancji z powierzchnią metalową lub szklaną. Jony metali przejściowych takich jak żelazo, nikiel, miedź również katalizują reakcję tworzenia rodników.

Aby zapobiec utracie użytkowych właściwości przez polimery i smary, są do nich dodawane przeciwutleniacze. Są to związki, których mała ilość obecna w substancji, hamuje lub opóźnia jej utlenianie. Działanie ochronne antyoksydantów polega na redukcji rodników. Same antyoksydanty dzielimy zaś na hamujące proces autooksydacji na etapie inicjacji (antyoksydanty prewentywne) oraz eliminujące rodniki propagujące łańcuch kinetyczny (antyoksydanty interwentywne). Skuteczność przeciwutleniaczy zależy od mechanizmu inhibicji, rodzaju stabilizowanego materiału, warunków eksploatacji oraz od zawartości przeciwutleniacza w polimerze lub smarze.

Do najczęściej używanych substancji zwiększających trwałość polimerów, tworzyw sztucznych, żywic oraz smarów należą pochodne fenolowe, aminowe oraz siarkoorganiczne. Liczną grupę przeciwutleniaczy stosowanych zarówno w przemyśle spożywczym, maszynowym, jak i tworzyw sztucznych stanowią pochodne fenolu: 2,6-di-*tert*-butylo-4-metylofenolu (BHT), 3-*tert*-butylo-4-hydroksyanizol (BHA) czy galusan propylu. Stabilizatory aminowe również są dobrymi antyutleniaczami stosowanymi powszechnie w przemyśle gumowym oraz poliuretanowym (US 3351608 A, US 3497457 A).

Jednak produkty powstające w wyniku procesu utleniania małych cząsteczkowych antyoksydantów (siarkowych, aminowych oraz fenolowych) mogą stanowić źródło ponownego

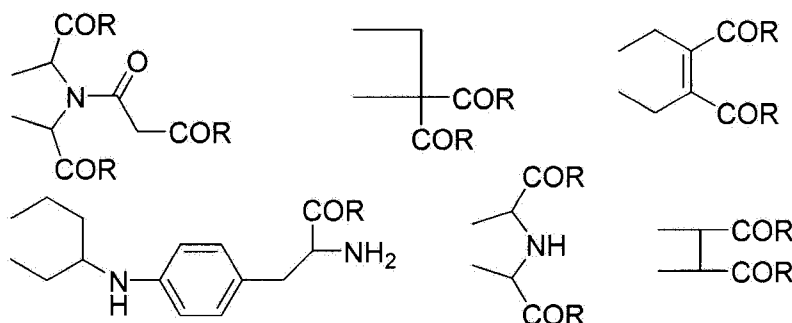
inicjowania procesu autooksydacji przykładowo w momencie, gdy propagujący rodnik (a nawet rodnik tokoferoksylowy) jest - przez względnie długi czas, izolowany przez cząsteczki rozpuszczalnika, może on reagować z lipidem reinicjując proces autooksydacji (Bowry W., Ingold K., Stocker R., *J. Biochem*, **1992**, 288, 341). W wyniku utleniania związków siarkoorganicznych i amin powstają tlenki siarki oraz azotu, które powodują korozję metalowych części urządzeń. Ponadto większość antyoksydantów charakteryzuje się względnie dużą lotnością, co utrudnia ich stosowanie w temperaturach powyżej 100°C. Negatywnym efektem jest również możliwość migracji cząsteczek antyoksydantów dodawanych w trakcie produkcji pojemników, przykładowo butelek do przechowywanych w nich roztworów, co jest szczególnie niekorzystne, gdy produkty stabilizowane antyoksydantami są używane do przechowywania żywności, napojów lub leków.

Fulereny to zamknięte, sferyczne struktury zbudowane z parzystej liczby atomów węgla. Najczęściej występującą formą fulerenów jest cząsteczka składająca się z 60 atomów węgla tworzących dwanaście pierścieni pentagonalnych i trzydzieści heksagonalnych (*Nature*, **1985**, 318, 162). W literaturze naukowej istnieją doniesienia o możliwości zastosowania zarówno fulerenu C₆₀ jak i jego pochodnych w charakterze antyoksydantów.

Znane jest zastosowanie niepodstawionego fulerenu C₆₀ do ochrony oleju z łososia przed utlenianiem (WO 2007/001188). Niepodstawiony fuleren można również stosować jako środek zwiększający stabilność oksydacyjną kwasu stearynowego (*Carbon*, **2012**, 50, 3943). Znana jest zdolność pochodnych fulerenu C₈₄ do wyłapywania rodników (WO 2005/058752). Znane są pochodne fulerenu o wzorze ogólnym C₈₄>C(X)(Z), gdzie X i Z (niezależnie) = grupy liofilowe, hydrofilowe lub amfifilowe. Opisano użycie hydroksy- i karboksyfulerenów C₆₀ - C₄₀₀ do ochrony komórek przed rodnikami (WO 2015/106289).

Znane jest zastosowanie pochodnych fulerenów C₆₀ jako dodatków o działaniu przeciwutleniającym w układach biologicznych (US 2006/0040938, WO 2005/035441, EP 1787987). Znane są m.in. pochodne fulerenu o ogólnym wzorze:

- C₆₀(>CX₁X₂)_n, gdzie n=1-6, X₁ X₂ (niezależnie) = -H; -COOH; -CONH₂; -CONHR; -CONR₂; -COOR; -CHO; -(CH₂)_dOH; -R; -RCOOH; -RCONH₂; -RCONHR; -RCONR₂; -RCOOR; -RCHO; -R(CH₂)_dOH; -OH; -NH₂; -grupy cukrowe; -grupy peptydowe;
- C₆₀-N⁺(R₁)(R₂)(R₃), gdzie R₁, R₂, R₃ (niezależnie) = -H; -(CH₂)_dCH₃; -(CH₂)_dPO₄⁻; -(CH₂)_dCOO⁻; -COOH; -CHO; -(CH₂)OH; -grupy peptydowe;
- C₆₀ z przyłączonymi grupami:



W literaturze naukowej jest niewiele informacji na temat zastosowania pochodnych fenolowych fulerenu C₆₀ jako przeciwutleniaczy. W 2006 roku ukazała się publikacja (*Chem. Eur. J.*, 2006, 12, 4646), w której dokonano połączenia C₆₀ z BHT. Stwierdzono wówczas, że fuleren nie jest efektywnym antyoksydantem, a otrzymana pochodna wykazuje właściwości typowe dla cząsteczki BHT, jednak nie wzięto pod uwagę możliwości reakcji z rodnikami innymi niż nadtlenkowe, a ponadto zbadano proces przebiegający w układzie homogenicznym (kumen/chlorobenzen).

Istnieje potrzeba opracowania sposobu zwiększania stabilności oksydacyjnej polimerów, smarów oraz żywic za pomocą substancji, które posiadają właściwości antyoksydacyjne, są nietlone oraz nie wydzielają tlenków siarki i azotu, przez co nie powodują korozji. Substancja oraz sposób według wynalazku usuwa niedogodności znane ze stanu techniki.

Środek zwiększający stabilność oksydacyjną materiałów wrażliwych na utlenianie, zawierający fuleren C₆₀, według wynalazku charakteryzuje się tym, że zawiera fuleren C₆₀ zawierający pochodną fenolu jako podstawnik.

Zgodnie z wynalazkiem fuleren C₆₀ jest bezpośrednio połączony z podstawnikiem fenolowym, korzystnie więcej niż jednym, korzystnie z pięcioma podstawnikami fenolowymi. Korzystnym podstawnikiem fenolowym połączonym bezpośrednio z fulerem jest 2,4-ksylenol lub fenol.

Zgodnie z wynalazkiem fuleren C₆₀ jest połączony z podstawnikiem fenolowym przy pomocy pierścienia pirolidynowego. Korzystnie podstawnikiem fenolowym jest grupa 4-hydroksy-3-metoksybenzaldehydowa lub 4-hydroksy-3-metoksycynamonowa.

Sposób stabilizacji materiałów wrażliwych na utlenianie, według wynalazku charakteryzuje się tym, że do materiału wrażliwego na utlenianie dodaje się domieszkę środka zwiększającego stabilność oksydacyjną materiałów wrażliwych na utlenianie, korzystnie środka zawierającego fuleren z podstawnikami fenolowymi.

Zgodnie z wynalazkiem jako środek zwiększający stabilność oksydacyjną materiałów wrażliwych na utlenianie stosuje się środek zawierający fuleren C₆₀ bezpośrednio połączony z podstawnikiem fenolowym, korzystnie z pięcioma podstawnikami fenolowymi. Korzystnym podstawnikiem fenolowym połączonym bezpośrednio z fulerem jest 2,4-ksylenol lub fenol.

Zgodnie z wynalazkiem jako środek zwiększający stabilność oksydacyjną materiałów wrażliwych na utlenianie stosuje się środek zawierający fuleren C₆₀ połączony z podstawnikiem fenolowym przy pomocy pierścienia pirolidynowego. Podstawnikiem fenolowym jest grupa 4-hydroksy-3-metoksybenzaldehydowa lub 4-hydroksy-3-metoksycynamonowa.

Zgodnie z wynalazkiem zawartość domieszki środka zwiększającego stabilność oksydacyjną materiałów wrażliwych na utlenianie w próbce materiału wrażliwego na utlenianie wynosi 0,01–5,0% wag., korzystnie 0,06–1,0% wag.

Korzystnie do materiału wrażliwego na utlenianie dodaje się dodatkowo środki o działaniu antykorozyjnym, polepszającym lepkość, przeciwdziałające zużyciu, emulgatory lub detergenty.

Zgodnie z wynalazkiem materiałem wrażliwym na utlenianie jest materiał polimerowy, korzystnie polimer syntetyczny, modyfikowany polimer pochodzenia naturalnego, tworzywo sztuczne lub kompozyt polimerowy. Korzystnie materiał polimer należy do poliolefin, korzystnie jest to polietylen lub polipropylen.

Zgodnie z wynalazkiem materiałem wrażliwym na utlenianie jest również materiał smarny, korzystnie olej bazowy, korzystnie olej smarowy lub smar. Jako olej smarowy lub smar stosuje się zwłaszcza tłuszcz roślinny, kwas tłuszczowy lub jego ester, alkohol tłuszczowy lub jego ester lub eter polifenolowy.

Korzystnie stosuje się dodatki uszlachetniające do oleju bazowego, zwłaszcza modyfikatory struktury, stabilizatory, inhibitory korozji i ewentualnie zagęszczacze.

Środek według wynalazku jest opisany poniżej w przykładach wykonania z odniesieniem do załączonego rysunku, na którym:

fig. 1 przedstawia wykres zależności temperatury ekstrapolowanego początku utleniania w funkcji stężenia środka I według wynalazku, w kompozycji polimerowej dla szybkości ogrzewania 2,5 K/min;

fig. 2 przedstawia wykres zależności temperatury ekstrapolowanego początku utleniania w funkcji stężenia środka II według wynalazku, w kompozycji polimerowej dla szybkości ogrzewania 2,5 K/min;

fig. 3 przedstawia wykres zależności temperatury ekstrapolowanego początku utleniania w funkcji stężenia środka III według wynalazku, w kompozycji polimerowej dla szybkości ogrzewania 2,5 K/min;

fig. 4 przedstawia wykres zależności temperatury ekstrapolowanego początku utleniania w funkcji stężenia środka IV według wynalazku, w kompozycji polimerowej dla szybkości ogrzewania 2,5 K/min;

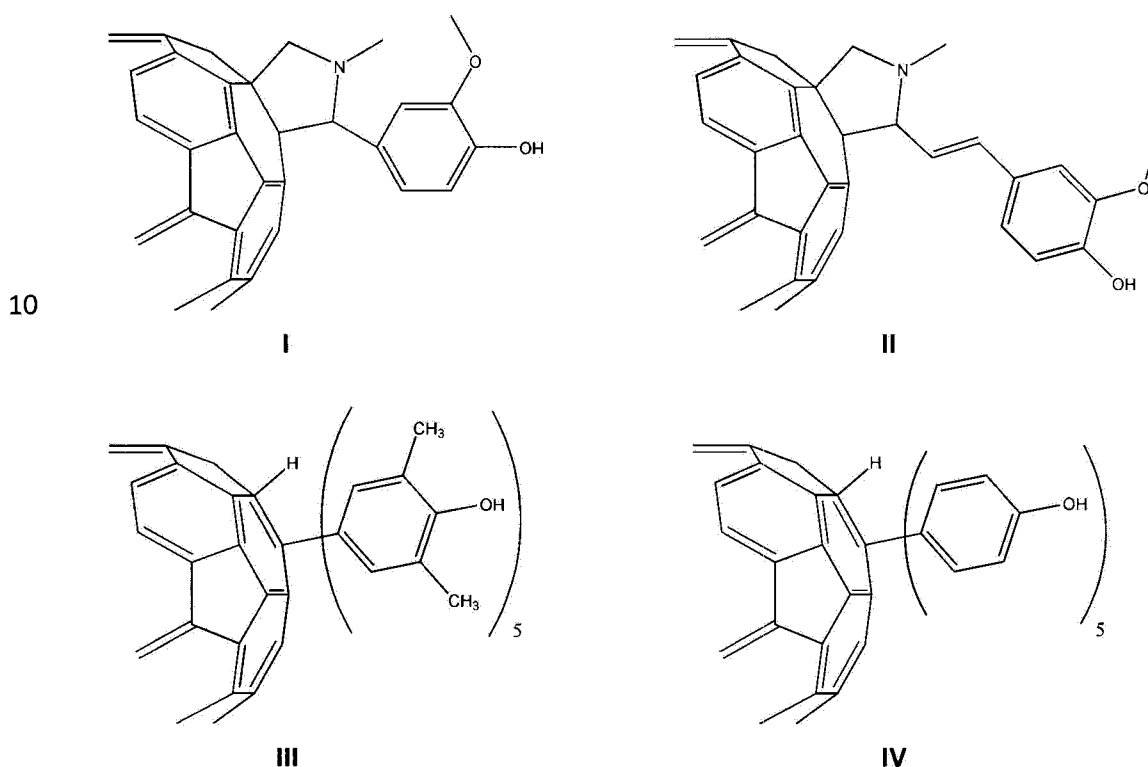
fig. 5 przedstawia wartości temperatury początku utleniania badanych próbek kwasu stearynowego oraz kwasu stearynowego zawierającego domieszki środków I-IV dla szybkości ogrzewania 2,5 K/min;

fig. 6 przedstawia wartości temperatury początku utleniania badanych próbek kwasu linolenowego oraz kwasu stearynowego zawierającego domieszki środków I-IV dla szybkości ogrzewania 2,5 K/min;

fig. 7 krzywe termogravimetryczne zarejestrowane dla środków I-IV: *N*-metylo-2-[4-hydroksy-3-metoksy]-3,4-[60]fuleronopirolidyny (I), *N*-metylo-2-[4-hydroksy-3-metoksy-styreno]-3,4-[60]fuleronopirolidyny (II), *tetra*-2,6-ksyleno-[60]-monohydrofulereny (III), *penta*-(hydroksyfenilo)[60]fulereny (IV), oraz czynników: 2,6-di-*tert*-butylo-4-metylofenolu (BHT) i 2,2,5,7,8-pentametylo-6-chromanolu (PMHC). Pomiar wykonano w atmosferze azotu przy szybkości ogrzewania 5 K/min dla próbek o masie 5-5,5 mg.

Szczegółowy opis wynalazku

Dodatek wybranych fenolowych pochodnych fulerenu C_{60} wywiera działanie przeciwutleniające, leżące u podłoża niniejszego wynalazku. Pożądane działanie przeciwutleniające wykazują pochodne fulerenu, przykładowo: *N*-metylo-2-[4-hydroksy-3-metoksy]-3,4-[60]fuleronopirolidyna (I), *N*-metylo-2-[4-hydroksy-3-metoksy-styreno]-3,4-[60]fuleronopirolidyna (II), *tetra*-2,6-ksyleno-[60]-monohydrofuleren (III), *penta*-(hydroksyfenilo)[60]fuleren (IV). Poniżej przedstawiono fenolowe i polifenolowe pochodne fulerenu do stosowania zgodnie z wynalazkiem jako środek zwiększający stabilność oksydacyjną materiałów wrażliwych na utlenianie:



Fenolowe pochodne fulerenu przedstawione powyżej zostały otrzymane z wykorzystaniem trzech metod. Związki I oraz II zostały otrzymane w reakcji 1,3-dipolarnej cykloaddycji ylidów azometinowych do wiązania [6,6] (reakcja Prato). Ylidy azometinowe tworzą się w wyniku reakcji odpowiedniego aldehydu i *N*-metyloglicyny (*J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 9798). Związek III został zsyntezowany w wyniku addycji elektrofilowej w obecności mocnego kwasu Lewisa jak np. $AlCl_3$. Katalizator ten zwiększa elektrofilowość fulerenu i umożliwia reakcję z 2,6-ksylenolem (*J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 9385). Związek IV został otrzymany przy użyciu związków magnezoorganicznych (związki Grignarda) zgodnie z metodą opisaną przez Matsuo Y. i Nakamura E. (*Chem. Rev.*, **2008**, *108*, 3016).

Zastosowanie środka zwiększającego stabilność oksydacyjną materiałów wrażliwych na utlenianie zwiększa stabilność i odporność termiczną materiałów wrażliwych na utlenianie, którymi mogą być polimery lub substancje smarne.

25

Wp

Materiałem polimerowym mogą być syntetyczne polimery i modyfikowane polimery pochodzenia naturalnego jako takie, oraz zawierające je tworzywa sztuczne i kompozyty polimerowe. Polimerami syntetycznymi, do stabilizacji których stosuje się środek zgodny z wynalazkiem mogą być związki wielkocząsteczkowe, które są produktami reakcji polikondensacji, polimeryzacji lub poliaddycji różnych rodzajów monomerów. Do związków wielkocząsteczkowych zaliczane są zgodnie z obecnym wynalazkiem polimery olefin takie jak polietylen, polipropylen, poliizobutylen, polibutadien, poliizobutadien i ich wzajemne kopolimery oraz kopolimery z innymi monomerami takimi jak: octan winylu, chlorek winylu, styren, α -metylostyren, p-winyłotoluen; polimery i kopolimery bezwodnika maleinowego lub imidów kwasu maleinowego; polimery i kopolimery estrów cyklicznych (tlenek etylenu, tlenek propylenu); oraz ich mieszanki (blendy). Do polimerów naturalnych zaliczyć można kauczuk naturalny i jego pochodne takie jak guma i ebonit oraz pochodne celulozy.

Polimery, dla których uzyskuje się najlepszy efekt stabilizacji wynikający ze stosowania środka według wynalazku, stanowią związki wielkocząsteczkowe przetwarzane i wykorzystywane w wysokich temperaturach, zwłaszcza liniowe i usieciowane polimery etylenu i propylenu (polietylen niskiej gęstości (LDPE), polietylen średniej gęstości (MDPE), polietylen wysokiej gęstości (HDPE) oraz ich kopolimery wzajemne i kopolimery z innymi monomerami).

Materiałami smarnymi mogą być kwasy tłuszczowe lub ich estry, tłuszcze roślinne, alkohole tłuszczowe.

Środek według wynalazku obejmuje fenolowe pochodne fulerenu C_{60} (przykładowo I, II, III, IV) do zwiększania stabilności oksydacyjnej materiałów smarnych pracujących w wysokich temperaturach, przykładowo smarów i olejów smarujących (kompozycji oleju bazowego i dodatków uszlachetniających). Głównym zadaniem tych materiałów jest zmniejszenie tarcia między powierzchniami stykających się ze sobą ruchomych części mechanizmów oraz ich ochrona przed zużyciem i korozją. Typowe oleje mineralne używane jako oleje bazowe to oleje pochodzące z przerobu ropy naftowej lub oleje syntetyczne, takie jak olej węglowodorowy oraz oleje poliglikolowe, fenylowe, estrowe i silikonowe. Poddawane stabilizacji materiały smarne oprócz pochodnej fenolowej fulerenu C_{60} mogą zawierać inne środki uszlachetniające o działaniu antykorozyjnym, modyfikującym lepkość, strukturę i inne cechy.

Zgodnie z treścią wynalazku, do materiału wrażliwego na utlenianie dodaje się odpowiednią ilość fenolowej pochodnej fulerenu C_{60} (przykładowo I, II, III, IV). Wartości temperatur ekstrapolowanego początku utleniania wzrastają wraz ze wzrostem zawartości procentowej środka według wynalazku. Istnieje wyraźna korelacja między zawartością pochodnej fulerenu przedstawionej stabilnością oksydacyjną polimeru. Najlepsze efekty otrzymuje się przy zawartości 0,06 do 1% wag. fenolowej pochodnej fulerenu C_{60} w stosunku do masy materiału wrażliwego na utlenianie. Działanie domieszki obserwuje się również w szerszym zakresie stężeń 0,01–5% wag. Jest to ilość nie wpływająca niekorzystnie na podstawowe właściwości i parametry materiału, a zapewniająca skuteczną stabilność

w warunkach jego eksploatacji oraz podczas przechowywania, zapobiegając jego degradacji oksydacyjnej. Sugerowana ilość odnosi się do masy polimeru lub materiału smarnego bez uwzględnienia pozostałych substancji modyfikujących i/lub pomocniczych tradycyjnie dodawanych do tego rodzaju materiałów.

5 Według wynalazku środek zawierający jedną lub więcej liczbę fenolowych pochodnych fulerenu C_{60} wywiera swoje działanie antyoksydacyjne niezależnie od tego, czy jest wprowadzany do materiału wrażliwego na utlenianie na etapie otrzymywania polimeru czy na etapie ostatecznego formowania materiału zawierającego polimer lub materiał smarny.

10 Środek według wynalazku zawierający fenolowe pochodne fulerenu C_{60} (przykładowo I, II, III, IV) pozwala uzyskać stabilność oksydacyjną w szerokim zakresie temperatur. Środek charakteryzuje się wysoką skutecznością przeciwutleniającą i może być z powodzeniem stosowany do zwiększania stabilności oksydacyjnej materiałów składających się z polimerów oraz materiałów smarnych w szerokim zakresie temperatur (100–250°C).

15 Praca naukowo-badawcza poświęcona tym kwestiom była finansowana ze środków budżetowych na naukę w latach 2013–2015, nr projektu IP 2012 009772.

Skuteczność wynalazku w zwiększaniu stabilności materiałów ulegających utlenieniu badano metodami analizy termicznej.

20 W pierwszej grupie przykładów realizacji wynalazku środki (I–IV) mieszano się z jednym lub większą liczbą polimerów w postaci stopu lub granulatu, do utworzenia jednorodnej mieszanki, którą razem z pozostałymi substancjami modyfikującymi oraz pomocniczymi poddaje się przetwarzaniu metodą odpowiednią dla danego polimeru celem uzyskania wyrobu z tworzywa sztucznego lub kompozytu polimerowego.

25 W drugiej grupie przykładów realizacji wynalazku środki (I–IV) rozprowadzono równomiernie w oleju bazowym, lub w obecności środków dyspergujących, do utworzenia jednorodnej dyspersji lub cieczy, którą następnie, razem z pozostałymi substancjami modyfikującymi oraz ewentualnie zagęszczaczami, poddano procesowi obróbki celem uzyskania smaru lub oleju smarującego.

30 Przykład 1. Sporządzono mieszanki polietylenu ($0,96 \text{ g/cm}^3$, temp. topn. 132–134°C) zawierające odpowiednio 0,065%, 0,125%, 0,25%, 0,5% i 1% *N*-metylo-2-[4-hydroksy-3-metoksy]-3,4-[60]fuleronopirolidyny (I). Próbki mieszanki o masie 3,0-3,4 mg poddano pomiarom za pomocą skaningowego kalorymetru różnicowego (DSC) w przepływie tlenu $6 \text{ dm}^3/\text{h}$. Wyznaczono wpływ zawartości środka (I) na temperaturę ekstrapolowanego początku
35 utleniania (T_{on}) ogrzewając próbki z szybkością $2,5 \text{ K/min}$. Wyznaczono wartości stałych szybkości reakcji pierwszego rzędu (k , s^{-1}) procesu utleniania próbek w temperaturach 150°C, 200°C i 250°C podczas ogrzewania w zakresie temperatur 100°C do 250°C ze stałą liniową szybkością: 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0; 17,5; 20,0°C/min.

Wyniki wskazują na antyoksydacyjne właściwości środka (I). Wraz ze wzrastającym stężeniem środka (I) obserwuje się wzrost wartości energii aktywacji procesu utleniania z wyraźnym maksimum w stężeniu 0,25% wag. Wartości stałych szybkości utleniania polimeru potwierdzają silnie inhibicyjne właściwości środka (I). Kompozycja polimerowa zawierająca domieszkę środka (I) wykazuje większą stabilność oksydacyjną w porównaniu z czystym polimerem. Wyniki przedstawiono w Tabeli 1 oraz na rysunku Fig. 1.

Tabela 1. Wyniki badań dla próbek polietylenu z 0,065%, 0,125%, 0,25%, 0,5% i 1% (C) dodatkiem N-metylo-2-[4-hydroksy-3-metoksy]-3,4-[60]fuleronirolidyny (I): wartości T_{on} utleniania (2,5 K/min); parametry kinetyczne: energia aktywacji (E_a), czynnik przedwykładniczy (Z , s^{-1}), stałe szybkości nieizotermicznego utleniania kompozycji polimerowych (k , min^{-1}) w 150°C, 200°C, 250°C (2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0; 17,5; 20,0 K/min).

C [% wag.]	T_{on} [°C]	E_a [kJ/mol] ^a	Z [s^{-1}]	$k(150^\circ C)$ [min^{-1}]	$k(200^\circ C)$ [min^{-1}]	$k(250^\circ C)$ [min^{-1}]
0,000	182	129 ± 7	$1,11 \times 10^{14}$	$1,47 \times 10^{-2}$	0,702	16,0
0,065	192	141 ± 5	$1,20 \times 10^{15}$	$5,20 \times 10^{-3}$	0,355	10,8
0,125	198	142 ± 8	$1,09 \times 10^{15}$	$3,47 \times 10^{-3}$	0,245	7,67
0,250	204	154 ± 4	$1,36 \times 10^{16}$	$1,44 \times 10^{-3}$	0,145	6,07
0,500	208	143 ± 4	$6,15 \times 10^{14}$	$1,41 \times 10^{-3}$	0,103	3,32
1,000	211	142 ± 7	$4,49 \times 10^{14}$	$1,14 \times 10^{-3}$	0,082	2,64

^a Błąd obliczony na podstawie odchylenia standardowego nachylenia prostej $\log \beta = a/T_{on} + b$, poziom ufności 90%.

Przykład 2. Sporządzono mieszanki polietylenu (0,96 g/cm³, temp. topn. 132–34°C) zawierające odpowiednio 0,065%, 0,125%, 0,25%, 0,5% i 1% N-metylo-2-[4-hydroksy-3-metoksy-styreno]-3,4-[60]fuleronirolidyny (II). Próbkę mieszanki o masie 3,0–3,4 mg poddano pomiarom jak w przykładzie 1.

Wyniki wskazują na antyoksydacyjne właściwości środka (II). Wraz ze wzrastającym stężeniem środka (II) obserwuje się wzrost wartości energii aktywacji procesu utleniania z wyraźnym maksimum w stężeniu 0,065% wag. Wartości stałych szybkości utleniania polimeru potwierdzają silnie inhibicyjne właściwości środka (II). Kompozycja polimerowa zawierająca domieszkę środka (II) wykazuje większą stabilność oksydacyjną w porównaniu z czystym polimerem. Wyniki przedstawiono w Tabeli 2 oraz na rysunku Fig. 2.

Tabela 1. Wyniki badań dla próbek polietylenu z 0,065%, 0,125%, 0,25%, 0,5% i 1% (C) dodatkiem N-metylo-2-[4-hydroksy-3-metoksy-styreno]-3,4-[60]fuleronirolidyny (II): wartości T_{on} utleniania (2,5 K/min); parametry kinetyczne: energia aktywacji (E_a), czynnik przedwykładniczy (Z , s^{-1}), stałe szybkości nieizotermicznego utleniania kompozycji polimerowych (k , min^{-1}) w 150°C, 200°C, 250°C (2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0; 17,5; 20,0 K/min).

C [% wag.]	T_{on} [°C]	E_a [kJ/mol] ^a	Z [s^{-1}]	$k(150^\circ C)$ [min^{-1}]	$k(200^\circ C)$ [min^{-1}]	$k(250^\circ C)$ [min^{-1}]
0,000	182	129 ± 7	$1,11 \times 10^{14}$	$1,47 \times 10^{-2}$	0,702	16,0
0,065	193	134 ± 6	$2,23 \times 10^{14}$	$5,93 \times 10^{-3}$	0,335	8,75
0,125	196	131 ± 4	$6,76 \times 10^{13}$	$4,76 \times 10^{-3}$	0,242	5,82
0,250	200	124 ± 5	$9,76 \times 10^{12}$	$4,24 \times 10^{-3}$	0,178	3,66
0,500	204	124 ± 3	$6,41 \times 10^{12}$	$3,24 \times 10^{-3}$	0,134	2,72
1,000	206	126 ± 3	$8,99 \times 10^{12}$	$2,58 \times 10^{-3}$	0,113	2,41

^a Błąd obliczony na podstawie odchylenia standardowego nachylenia prostej $\log \beta = a/T_{on} + b$, poziom ufności 90%.

Przykład 3. Sporządzono mieszanki polietylenu (0,96 g/cm³, temp. topn. 132–134°C) zawierające odpowiednio 0,065%, 0,125%, 0,25%, 0,5% i 1% *tetra*-2,6-ksyleno-[60]-monohydrofulerenu (III). Próbki poddano pomiarom jak w przykładzie 1.

Wyniki wskazują na antyoksydacyjne właściwości środka (III). Wraz ze wzrastającym stężeniem środka (III) obserwuje się wzrost wartości energii aktywacji procesu utleniania z wyraźnym maksimum w stężeniu 0,065% wag. Wartości stałych szybkości utleniania polimeru potwierdzają silnie inhibicyjne właściwości środka (III). Kompozycja polimerowa zawierająca domieszkę środka (III) wykazuje większą stabilność oksydacyjną w porównaniu z czystym polimerem. Wyniki przedstawiono w Tabeli 3 oraz na rysunku Fig. 3.

10

Tabela 3. Wyniki badań dla próbek polietylenu z 0,065%, 0,125%, 0,25%, 0,5% i 1% (C) dodatkiem *tetra*-2,6-ksyleno-[60]-monohydrofulerenu (III): wartości T_{on} utleniania (2,5 K/min); parametry kinetyczne: energia aktywacji (E_a), czynnik przedwykładniczy (Z , s⁻¹), stałe szybkości nieizotermicznego utleniania kompozycji polimerowych (k , min⁻¹) w 150°C, 200°C, 250°C (2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0; 17,5; 20,0 K/min).

15

C [% wag.]	T_{on} [°C]	E_a [kJ/mol] ^a	Z [s ⁻¹]	$k(150^\circ\text{C})$ [min ⁻¹]	$k(200^\circ\text{C})$ [min ⁻¹]	$k(250^\circ\text{C})$ [min ⁻¹]
0,000	182	129 ± 7	$1,11 \times 10^{14}$	$1,47 \times 10^{-2}$	$7,02 \times 10^{-1}$	16,0
0,065	200	140 ± 3	$5,88 \times 10^{14}$	$2,77 \times 10^{-3}$	$1,88 \times 10^{-1}$	5,68
0,125	206	132 ± 3	$4,61 \times 10^{13}$	$2,29 \times 10^{-3}$	$1,21 \times 10^{-1}$	3,00
0,250	211	128 ± 7	$1,24 \times 10^{13}$	$1,80 \times 10^{-3}$	$8,47 \times 10^{-2}$	1,91
0,500	213	130 ± 7	$13,2 \times 10^{13}$	$1,35 \times 10^{-3}$	$6,73 \times 10^{-2}$	1,59
1,000	214	120 ± 5	$1,17 \times 10^{12}$	$1,79 \times 10^{-3}$	$6,57 \times 10^{-2}$	1,21

^a Błąd obliczony na podstawie odchylenia standardowego nachylenia prostej $\log\beta = a/T_{on} + b$, poziom ufności 90%.

20

Przykład 4. Sporządzono mieszanki polietylenu (0,96 g/cm³, temp. topn. 132–134°C) zawierające odpowiednio 0,065%, 0,125%, 0,25%, 0,5% i 1% *penta*-(hydroksyfenylo)[60]fuleren (IV). Próbki poddano pomiarom jak w przykładzie 1.

25

Wyniki wskazują na antyoksydacyjne właściwości środka (IV). Wraz ze wzrastającym stężeniem środka (IV) obserwuje się wzrost wartości energii aktywacji procesu utleniania z wyraźnym maksimum w stężeniu 1% wag. Wartości stałych szybkości utleniania polimeru potwierdzają silnie inhibicyjne właściwości środka (IV). Kompozycja polimerowa zawierająca domieszkę środka (IV) wykazuje większą stabilność oksydacyjną w porównaniu z czystym polimerem. Wyniki przedstawiono w Tabeli 4 oraz na rysunku Fig. 4.

30

Tabela 4. Wyniki badań dla próbek polietylenu z 0,065%, 0,125%, 0,25%, 0,5% i 1% (C) dodatkiem *penta*-(hydroksyfenylo)[60]fuleren (IV): wartości T_{on} utleniania (2,5 K/min); parametry kinetyczne: energia aktywacji (E_a), czynnik przedwykładniczy (Z , s⁻¹), stałe szybkości nieizotermicznego utleniania kompozycji polimerowych (k , min⁻¹) w 150°C, 200°C, 250°C (2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0; 17,5; 20,0 K/min).

C [% wag.]	T_{on} [°C]	E_a [kJ/mol] ^a	Z [s ⁻¹]	$k(150^\circ\text{C})$ [min ⁻¹]	$k(200^\circ\text{C})$ [min ⁻¹]	$k(250^\circ\text{C})$ [min ⁻¹]
0,000	182	129 ± 7	$1,11 \times 10^{14}$	$1,47 \times 10^{-2}$	0,702	16,0
0,065	187	129 ± 5	$7,77 \times 10^{13}$	$9,93 \times 10^{-3}$	0,475	10,8
0,125	189	133 ± 5	$1,85 \times 10^{14}$	$7,61 \times 10^{-3}$	0,410	10,3
0,250	193	140 ± 3	$1,08 \times 10^{15}$	$5,20 \times 10^{-3}$	0,352	10,6
0,500	195	142 ± 8	$1,24 \times 10^{15}$	$3,99 \times 10^{-3}$	0,281	8,79
1,000	201	148 ± 4	$3,68 \times 10^{15}$	$2,30 \times 10^{-3}$	0,193	6,94

^a Błąd obliczony na podstawie odchylenia standardowego nachylenia prostej $\log\beta = a/T_{on} + b$, poziom ufności 90%.

Przykład 5. Sporządzono mieszanki kwasu stearynowego (stearic acid p.a.) zawierające odpowiednio: 0,21% *N*-metylo-2-[4-hydroksy-3-metoksy]-3,4-[60]fuleronopirolidyny (I); 0,22% *N*-metylo-2-[4-hydroksy-3-metoksy-styreno]-3,4-[60]fuleronopirolidyny (II); 0,28% *tetra*-2,6-ksyleno-[60]-monohydrofulerenu (III); 0,28% *penta*-(hydroksyfenylo)[60]fulerenu (IV). Próbk

5 mieszanki o masie 3,0–3,4 mg poddano pomiarom DSC w przepływie tlenu 6 dm³/h. Wyniki wskazują na wzrost temperatury początku utleniania kwasu stearynowego przy dodatku środków (I–IV). Wyniki wskazują na antyoksydacyjne właściwości środka (I–IV). Proces utleniania kwasu stearynowego zawierającego środki (I–IV) charakteryzuje się mniejszymi wartościami stałych szybkości utleniania polimeru. Wyniki przedstawiono w Tabeli 5 oraz 10 na rysunku Fig. 5.

Tabela 5. Wyniki badań dla próbek kwasu stearynowego z dodatkiem 0,21% środka (I), 0,22% środka (II), 0,28% środka (III), 0,28% środka (IV): wartości T_{on} utleniania (2,5 K/min); parametry kinetyczne: energia aktywacji (E_a), czynnik przedwykładniczy (Z , s⁻¹), stałe szybkości nieizotermicznego utleniania kompozycji polimerowych (k , min⁻¹) w 150°C, 200°C, 250°C (2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0; 17,5; 20,0 K/min).

pochodna	T_{on} [°C]	E_a [kJ/mol] ^a	Z [s ⁻¹]	$k(150^\circ\text{C})$ [min ⁻¹]	$k(200^\circ\text{C})$ [min ⁻¹]	$k(250^\circ\text{C})$ [min ⁻¹]
–	163,4	116 ± 8	$1,34 \times 10^{13}$	$6,66 \times 10^{-2}$	$2,16 \times 10^0$	36,1
I	176,2	108 ± 13	$6,45 \times 10^{16}$	$2,80 \times 10^{-2}$	$7,23 \times 10^{-1}$	10,0
II	182,1	132 ± 11	$3,09 \times 10^{14}$	$1,50 \times 10^{-2}$	$7,95 \times 10^{-1}$	19,7
III	192,9	113 ± 16	$1,04 \times 10^{12}$	$1,03 \times 10^{-2}$	$3,11 \times 10^{-1}$	4,89
IV	171,1	123 ± 8	$6,53 \times 10^{13}$	$3,73 \times 10^{-2}$	$1,52 \times 10^0$	30,6

^a Błąd obliczony na podstawie odchylenia standardowego nachylenia prostej $\log\beta = a/T_{on} + b$, poziom ufności 90%.

Przykład 6. Sporządzono mieszanki kwasu linolenowego (≥99%) zawierające odpowiednio: 0,19% *N*-metylo-2-[4-hydroksy-3-metoksy]-3,4-[60]fuleronopirolidyny (I); 0,20% *N*-metylo-2-[4-hydroksy-3-metoksy-styreno]-3,4-[60]fuleronopirolidyny (II); 0,26% *tetra*-2,6-ksyleno-[60]-monohydrofulerenu (III); 0,25% *penta*-(hydroksyfenylo)[60]fulerenu (IV). Próbk

20 poddano pomiarom jak w przykładzie 5. Wyniki wskazują na wzrost temperatury początku utleniania kwasu linolenowego przy dodatku środków (I–IV). Wyniki wskazują na antyoksydacyjne właściwości środka (I–IV). Proces utleniania kwasu stearynowego zawierającego środki (I–IV) charakteryzuje się mniejszymi wartościami stałych szybkości utleniania polimeru. Wyniki przedstawiono w Tabeli 6 oraz 25 na rysunku Fig. 6.

Tabela 6. Wyniki badań dla próbek kwasu linolenowego z dodatkiem 0,19% środka (I), 0,20% środka (II), 0,26% środka (III), 0,25% środka (IV): wartości T_{on} utleniania (2,5 K/min); parametry kinetyczne: energia aktywacji (E_a), czynnik przedwykładniczy (Z , s⁻¹), stałe szybkości nieizotermicznego utleniania kompozycji polimerowych (k , min⁻¹) w 150°C, 200°C, 250°C (2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0; 17,5; 20,0 K/min).

pochodna	T_{on} [°C]	E_a [kJ/mol] ^a	Z [s ⁻¹]	$k(150^\circ\text{C})$ [min ⁻¹]	$k(200^\circ\text{C})$ [min ⁻¹]	$k(250^\circ\text{C})$ [min ⁻¹]
–	92,7	78 ± 6	$3,10 \times 10^{10}$	6,68	70,2	470
I	93,8	77 ± 2	$1,93 \times 10^{10}$	5,91	59,8	389
II	100,0	86 ± 10	$2,60 \times 10^{16}$	6,36	84,1	679
III	100,5	87 ± 12	$3,61 \times 10^{11}$	6,08	71,5	564
IV	92,0	78 ± 6	$3,76 \times 10^{10}$	7,51	79,5	536

35 ^a Błąd obliczony na podstawie odchylenia standardowego nachylenia prostej $\log\beta = a/T_{on} + b$, poziom ufności 90%.

Przykład 7. Wykonano analizę porównawczą lotności (I–IV) z modelowymi antyoksydantami: 2,6-di-tert-butylo-4-metylofenolem (BHT) oraz 2,2,5,7,8-pentametylo-6-chromanolem (PMHC). Do tego celu wykorzystano metodę analizy termogravimetrycznej, w której monitorowano ubytek masy w funkcji wzrastającej temperatury.

Uzyskane wyniki wskazują że środki (I–IV) wchodzące w skład kompozycji polimerowych są stabilne termicznie aż do 200°C, w przeciwieństwie do tradycyjnych syntetycznych antyoksydantów: BHT i PMHC, które są lotne już w temperaturze 50-180°C. Wyniki przedstawiono na rysunku Fig. 7.

REKTOR
UNIwersytetu Warszawskiego

dr hab. Marcin Pałys, prof. UW