

УДК 541.64:547.241

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ФОСФИТЫ – ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ИНГИБИТОРЫ РАДИКАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

© 1997 г. Н. А. Мукменева, Е. Н. Черезова, Р. З. Биглова, В. П. Малинская, К. С. Минскер

Башкирский государственный университет,

450074 Уфа, ул. Фрунзе, 32

Поступила в редакцию 15.04.96 г.

Принята в печать 18.09.96 г.

Осуществлено фосфорилирование высокомолекулярных фенолов и аминофенолов трифенилфосфитом. Продукты синтеза являются эффективными ингибиторами полимеризации диеновых мономеров и окисления каучуков.

Фосфорсодержащие соединения, в частности производные  $P^{3+}$  (фосфиты), широко используются для стабилизации полимеров против термоокислительной деструкции. Синтез и особенности стабилизирующего действия органических эфиров фосфористой кислоты достаточно хорошо освещены в литературе [1, 2]. Превращение низкомолекулярных фосфитов в высокомолекулярные приводит к новому поколению нетоксичных стабилизаторов, обладающих повышенной гидролитической устойчивостью, нелетучестью и хорошей совместимостью с полимерами. В настоящее время данные о синтезе и свойствах высокомолекулярных фосфитов в литературе отсутствуют.

Поэтому цель настоящей работы – изучение реакций фосфорилирования высокомолекулярных фенолов и аминофенолов, что представляет большой теоретический и практический интерес для получения органических фосфитов, особенно с точки зрения разработки методов синтеза новых высокомолекулярных нетоксичных нелетучих химикатов-добавок полифункционального действия и применения их для стабилизации различных полимеров.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Высокомолекулярные фенолы и аминофенолы** на основе олигоизобутилена (**ПИБ**,  $\bar{M}_n = 1100$ ,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.4$ ,  $n = 19$ , степень ненасыщенности 1.00), олигопропилена (**ПП**,  $\bar{M}_n = 1400$ ,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.1$ ,  $n = 33$ , степень ненасыщенности 0.93), олигоэтилена (**ПЭ**,  $\bar{M}_n = 1300$ ,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.4$ ,  $n = 53$ , степень ненасыщенности 0.30) и олигопиперилена (**ОПП**,  $\bar{M}_n = 1350$ ,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.3$ ,  $n = 20$ , степень ненасыщенности 8.00), используемые для получения высокомолекулярных фосфитов, синтезировали согласно работе [3].

Синтез 2,6-ди-*трет*-бутил-4-полиизобутилен-фенилфосфита (табл. 1, соединение 1) проводили в реакторе, куда последовательно вводили 30 г (0.020 моля) 2,6-ди-*трет*-бутил-4-полиизобутиленилфенола и эквимольное количество трифенилфосфита – 6.20 г (0.20 моль). Реакцию вели в течение 3 ч при 110°C (остаточное давление 1.33 кПа). Полноту превращения 2,6-ди-*трет*-бутил-4-полиизобутиленилфенола оценивали по количеству выделившегося фенола – 1.84 г (99%). Выход 2,6-ди-*трет*-бутил-4-полиизобутиленилфенил-дифенилфосфита почти количественный (34.20 г).

Фосфорилированные высокомолекулярные фенолы и аминофенолы (табл. 1, соединения 2–28) синтезировали аналогично.

Строение полученных соединений подтверждено данными ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}$  и элементным анализом. ИК-спектры снимали на приборе "Specord MK-80" в вазелиновом масле; спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$  – на приборе "Bruker WP-200" относительно 85%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Способность синтезированных высокомолекулярных фосфитов тормозить предполимеризацию диеновых мономеров и деструкцию ряда полимеров (ингибирующее действие) оценивали следующими методами.

По эффективности ингибиования  $\mathcal{E}_{\text{ин}}$  радикального процесса предполимеризации диеновых мономеров [4]

$$\mathcal{E}_{\text{ин}} = \frac{Q_{\text{k}} - Q_{\text{n}}}{Q_{\text{k}}} \times 100\%,$$

где  $Q_{\text{k}}$  – количество образовавшегося полимера (г) в контрольном опыте;  $Q_{\text{n}}$  – количество полимера в присутствии ингибитора при выдерживании свежеперегнанного диена (например, 20 г пиперилена) в течение определенного времени при

Таблица 1. Фосфорилирование высокомолекулярных фенолов и аминофенолов

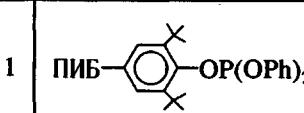
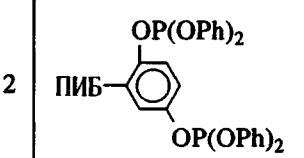
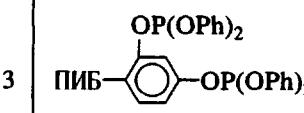
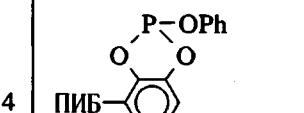
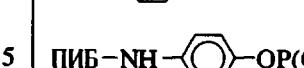
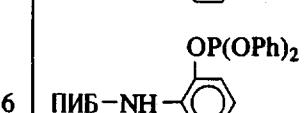
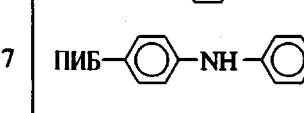
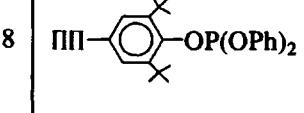
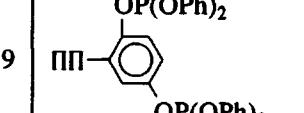
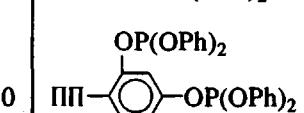
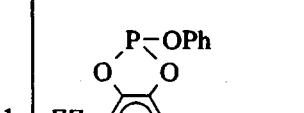
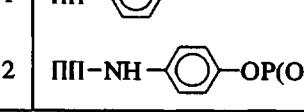
Соединение	Формула	Время реакции, ч	Температура реакции, °C	Остаточное давление, кПа	Мольное соотношение фенол : трифенилфосфит	ММ фосфорилированного продукта	P, %	Спектр ЯМР $^{31}\text{P}$ δ p, м. д.
1		3.0	110	1.33	1 : 1	1520	1.68/1.73	122.5
2		2.5	100	1.33	1 : 2	1650	3.30/3.41	120.9
3		2.5	100	1.33	1 : 2	1650	3.31/3.11	120.5
4		2.5	100	1.33	1 : 1	1340	2.02/2.17	140.1
5		2.0	90	1.06	1 : 1	1400	2.00/2.10	121.1
6		2.5	90	1.06	1 : 1	1400	1.85/2.10	122.3
7		2.0	110	1.33	1 : 1	1500	1.89/1.98	122.0
8		3.0	110	1.33	1 : 1	1820	1.35/1.48	122.4
9		2.5	100	1.33	1 : 2	1950	2.74/2.83	120.8
10		2.5	100	1.33	1 : 2	1950	2.69/2.83	120.4
11		2.5	90	1.06	1 : 1	1640	1.57/1.70	140.0
12		2.0	100	1.33	1 : 1	1730	1.66/1.74	121.0

Таблица 1. (Окончание)

13		2.5	90	1.06	1 : 1	1730	1.61/1.74	122.2
14		2.0	100	1.33	1 : 1	1800	1.43/1.53	122.0
15		2.5	110	1.33	1 : 1	1720	0.41/0.43	122.3
16		2.0	90	1.06	1 : 2	1850	1.56/1.63	120.7
17		2.0	90	1.06	1 : 2	1850	1.50/1.63	120.2
18		2.0	90	1.06	1 : 1	1540	1.00/1.05	140.0
19		1.5	80	0.80	1 : 1	1630	0.49/0.54	121.0
20		2.0	80	0.80	1 : 1	1630	0.44/0.54	122.3
21		1.5	80	0.80	1 : 1	1700	0.42/0.51	122.0
22		3.5	110	1.33	1 : 1	3940	4.79/4.84	122.2
23		3.0	100	1.33	1 : 2	5060	8.03/8.23	120.8
24		3.0	100	1.33	1 : 2	5060	8.10/8.23	120.3
25		3.0	100	1.33	1 : 1	2960	7.03/7.11	140.1
26		2.5	90	1.06	1 : 1	3500	5.66/5.78	121.3
27		3.0	90	1.06	1 : 1	3500	5.60/5.78	122.5
28		3.0	90	1.06	1 : 1	3790	4.82/4.91	122.1

соответствующей температуре в атмосфере аргона.

По величине индукционного периода окисления  $\tau$  полиизопренового каучука марки СКИ-3 ( $\bar{M}_n = 5.0 \times 10^5$ ), который определяли методом хемилюминесценции по началу времени интенсивного свечения стабилизированных образцов каучука (130°C, кислород, толщина пленки СКИ-3  $(1.9-2.5) \times 10^{-5}$  м) [5].

По величине показателя "индекс сохранения пластичности" (ИСП) образцов СКИ-3 и СКМС-30 (сополимер бутадиена с  $\alpha$ -метилстиролом,  $\bar{M}_n = 3.0 \times 10^5$ ), который рассчитывали по формуле [6]

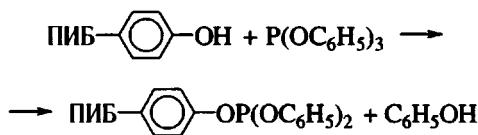
$$\text{ИСП} = \frac{\Pi_{ct}}{\Pi_0} \times 100\%,$$

где  $\Pi_0$  – пластичность по Уоллесу образцов каучуков СКИ-3 и СКМС-30 до старения,  $\Pi_{ct}$  – пластичность образцов каучуков после термоокисления (140°C, 30 мин).

Синтезированные высокомолекулярные фосфиты вводили в каучуки в изопентановом растворе. Полимер выделяли, сушили 8 ч при 80°C и испытывали на термоокислительную стабильность.

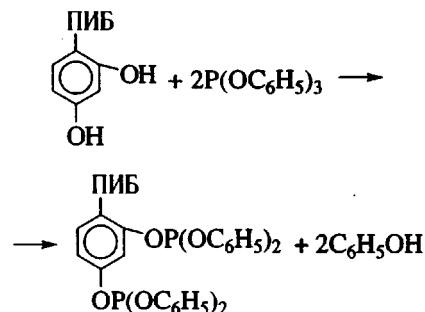
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полимераналогичные превращения высокомолекулярных фенолов и аминофенолов с трифенилфосфитом представляют собой реакцию переэтерификации фосфита высокомолекулярным фенолом, которая протекает в мягких условиях (90–110°C, 2–3 ч), без катализатора и с почти количественным выходом. При эквимольном соотношении исходных высокомолекулярных одноатомных фенолов и аминофенолов с трифенилфосфитом образуется монофосфит, например:

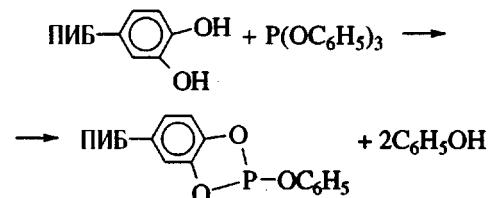


В случае двухатомных фенолов возможно образование ряда как моно-, так и дизамещенных, а также смеси фосфорилированных соединений, где содержание фосфора зависит от соотношения высокомолекулярный фенол : трифенилфосфит (1 : 1 или 1 : 2). В связи с этим во избежание образования смеси продуктов на основе высокомолекулярных гидрохинонов и резорцинов использовали соотношение 1 : 2 и выделяли дизамещен-

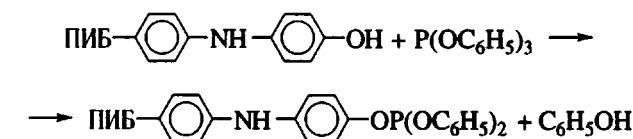
ные фосфиты



Независимо от количества взятого трифенилфосфита (соотношение высокомолекулярный фенол : низкомолекулярный фосфит = 1 : 1 или 1 : 2) при использовании высокомолекулярного пиракатехина в реакции переэтерификации вследствие *ортого*-ориентации гидроксильных групп в двухатомном феноле наблюдалось образование конденсированного циклического фосфита



В отличие от низкомолекулярного 4-оксидифениламина, при взаимодействии которого с трифенилфосфитом происходила переэтерификация трех феноксильных радикалов и выделялся *трифосфит* (4-фениламинофенил)fosфит [7], высокомолекулярный 4-оксидифениламин (алкилированный ПИБ, ПП, ПЭ, ОПП), очевидно, в силу стерических затруднений, создаваемых олигомерным макрорадикалом, замещал лишь один феноксильный радикал в молекуле  $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$



Фосфорилированные продукты, полученные на основе высокомолекулярных ПИБ-, ПП-, ПЭ-фенолов и аминофенолов, представляют собой вязкотекущие вещества без запаха, окрашенные в светло-желтый цвет (табл. 1, соединения 1–21), а на основе ОПП-фенолов и аминофенолов (соединения 22–28) – аморфные порошки желтого цвета. Вещества растворяются в  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ , ароматических и предельных углеводородах и практически не растворяются в спирте, воде, эфире.

В ИК-спектрах фосфорилированных высокомолекулярных фенолов отсутствует поглощение в области  $3300-3400 \text{ cm}^{-1}$ , характерное для валентных колебаний гидроксильных групп, а общим для всех фосфорилированных соединений является

Таблица 2. Сравнительная ингибирующая активность высокомолекулярных фосфорилированных фенолов и аминофенолов в процессе термополимеризации диенов

Мономер	Ингибитор*	Концентрация ингибитора, мас. %	Условия ингибирования		Ингибирующий эффект, %
			<i>t</i> , ч	<i>T</i> , °C	
Бутадиен	2	0.005	24	70	99.4
	2	0.030	24	70	99.5
	2	1.000	24	70	99.5
	13	0.030	36	70	99.9
	13	0.030	48	70	99.5
	13	0.030	72	70	99.5
Изопрен	10	0.005	24	80	99.3
	10	0.030	24	80	99.5
	10	1.000	24	80	99.7
	22	0.030	36	70	99.5
	22	0.030	48	70	99.4
	22	0.030	72	70	99.4
Пиперилен	5	0.005	24	80	99.3
	5	0.030	24	80	99.5
	5	1.000	24	80	99.7
	28	0.030	36	80	99.6
	28	0.030	48	80	99.4
	28	0.030	72	80	99.4
Бутадиен	Trис-(4-фениламино-фенил)fosфит	0.030	24	80	99.2
Изопрен	То же	0.030	24	80	99.0
Пиперилен	»	0.030	24	80	98.9
Бутадиен	4010 NA	0.030	24	70	96.5
Изопрен	»	0.030	24	80	97.1
Пиперилен	»	0.030	24	80	96.8

\* Номер ингибитора соответствует порядковому номеру соединения в табл. 1.

ся присутствие максимума при 1200–1220  $\text{cm}^{-1}$ , свидетельствующего о наличии фрагмента ( $\text{P}-\text{O}-\text{Ag}$ ). В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  исходный трифенилfosфит имеет сигнал при 120.0 м. д. (синглет), в то время как соответствующие сигналы в фосфорилированных продуктах смещены в слабое поле (табл. 1).

Высокомолекулярные фосфорилированные фенолы и аминофенолы испытаны в качестве ингибиторов термополимеризации диеновых мономеров в процессе их выделения ректификацией. В табл. 2 приведены данные для сравнения ингибирующей активности синтезированных соединений с промышленным ингибитором Vulkanox 4010 NA (ФРГ) (*N*-изопропил-*N'*-фенилфенилендиамин-1,4), а также с *tris*-(4-фениламинофенил)fosфитом (опытно-промышленный стабилизатор).

По-видимому, один из факторов, обуславливающих более высокую эффективность ингибирования высокомолекулярных фосфорилированных соединений (органический fosфит на "полимерной ножке"), является их более высокая растворимость в диеновых углеводородах по сравнению с промышленным низкомолекулярным ингибитором (растворимость высокомолекулярных ингибиторов при 25°C находится в пределах 5.6–7.4 мас. %, а для Vulkanox 4010NA – не превышает 3.0 мас. %).

Результаты по окислению СКИ-3 (130°C, кислород) в присутствии фосфорилированных олигопипериленилфенолов и аминофенолов представлены на рисунке. Нестабилизированный образец СКИ-3 окисляется практически без периода индукции (кривая 1). При введении  $3.4 \times 10^{-4}$  моль/моль 2-олигопипериленил-фенилен-1,3-бис-дифенилfosфита и 4-олигопипериленил-

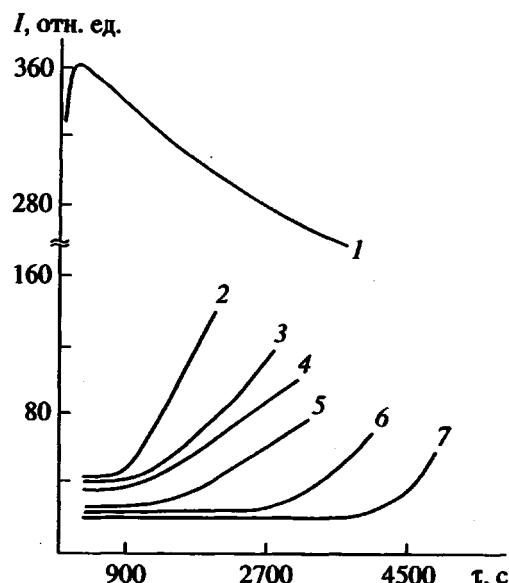
Таблица 3. Характеристика эффективности высокомолекулярных фосфитов при окислении СКИ-3 и СКМС-30 (140°C, 30 мин)

Стабилизатор*	Концентрация стабилизатора, мас. %	ИСП, %	
		СКИ-3	СКМС-30
1	0.2	75	87
	0.4	80	90
2	0.2	78	90
	0.4	82	93
5	0.2	81	91
	0.4	83	94
7	0.2	82	92
	0.4	84	96
11	0.2	71	85
	0.4	75	87
13	0.2	78	89
	0.4	82	93
20	0.2	73	85
	0.4	77	88
22	0.2	87	92
	0.4	89	94
24	0.2	90	93
	0.4	94	96
26	0.2	92	97
	0.4	95	98
28	0.2	96	98
	0.4	98	100
Ионол	0.2	66	—
ДФФД	0.2	76	—
ВС-1	0.4	—	88

\* Номер стабилизатора соответствует номеру соединения в табл. 1.

фенилен-1,3-бис-дифенилfosфита (соединения 23 и 24) начало интенсивного свечения хемилюминесценции наблюдается через  $\tau = 900$  с, что несколько превосходит период индукции в присутствии агидола-70 — одного из наиболее эффективных неокрашивающих антиоксидантов. Период индукции окисления изопренового каучука в присутствии 4-(N-олигопипериламинофенил)дифенилfosфита (соединение 26) и 4-[N-(4-олигопипериламинофенил)амино]фенил-дифенилfosфита (соединение 28) (кривые 6, 7) составляет 2460 и 3960 с соответственно, что в 2.0–2.5 раза превышает период индукции в присутствии низкомолекулярного аналога (кривая 5).

Антиокислительная эффективность фосфорилированных высокомолекулярных аминофенолов по показателю ИСП (табл. 3) при стабили-



Зависимость интенсивности свечения хемилюминесценции от времени окисления СКИ-3 ( $130^{\circ}\text{C}$ , кислород,  $c_{\text{II}} = 3.4 \times 10^{-4}$  моль/моль) в отсутствие (1) и в присутствии ингибиторов (2–7): 2 — агидол-70; 3 — 4-олигопипериленил-фенилен-1,3-бис-дифенилfosфит; 4 — 2-олигопипериленил-фенилен-1,4-бис-дифенилfosфит; 5 — трис-(4-фениламинофенил)fosфит; 6 — 4-(N-олигопиперилениламинофенил)дифенилfosфит; 7 — 4-[N-(4-олигопипериленилфенил)амино]фенил-дифенилfosфит.

зации синтетических каучуков превосходит эффективность фосфорилированных высокомолекулярных диоксибензолов и низкомолекулярного трис-(4-фениламинофенил)fosфита. Внутри ряда фосфорилированных продуктов на основе полизобутилена (соединения 1, 2, 5, 7) и олигопиперилена (соединения 22, 24, 26, 28) по показателю ИСП четко прослеживается увеличение ИСП при замене фенолов на аминофенолы. Результаты по сохранению ИСП в процессе старения каучуков в присутствии фосфорилирования высокомолекулярных фенолов и аминофенолов согласуются с данными по хемилюминесценции. Возможно, в фосфорилированных высокомолекулярных аминофенолах имеет место взаимное усиление стабилизирующего действия аминов и fosфитов (внутренний синергизм), что в сочетании с совместимостью с каучуком (очевидно, за счет олигомерного радикала) обеспечивает их достаточно высокое антиокислительное действие.

Таким образом, полимераналогичные превращения высокомолекулярных фенолов и аминофенолов с fosфитами являются удобными методами синтеза новых эффективных ингибиторов radicalных реакций. Полученные соединения

тормозят процесс предполимеризации диеновых мономеров на стадии их ректификации, защищают каучуки от термоокислительной деструкции, обеспечивая наряду с большим периодом индукции сохранение необходимых пласто-эластических свойств.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pobemskii D.G., Mukmeneva N.A., Kirpichnikov P.A. // Development in Polymer Stabilisation 2. Development Series / Ed. Scott. London: Appl. Sci. Publ., 1980. P. 125.*
2. *Schwertlick K., Ruger C., Noack R. // J. prakt. Chem. 1982. B. 324. № 5. S. 647.*
3. *Биглова Р.З.; Малинская В.П., Минскер К.С. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 8. С. 1276.*
4. *Денисов Е.Т., Ковалев Г.И. Окисление и стабилизация реактивных топлив. М.: Химия, 1988.*
5. *Эмануэль Н.М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 7. С. 1347.*
6. *Герчиков А.Я., Гарифуллина Г.Г., Терегурова А.Н., Козлов В.Г., Нефедьев К.В., Насыров И.Ш. // Баш. хим. журн. 1995. Т. 2. № 1. С. 51.*
7. *Герасимов М.А., Русачев Д.Н., Радойков А.Г. // Изв. вузов. 1959. № 10. С. 133.*

### High-Molecular-Mass Phosphites as Polyfunctional Inhibitors of Radical Processes

**N. A. Mukmeneva, E. N. Cherezova, R. Z. Biglova, V. P. Malinskaya, and K. S. Minsker**

*Bashkortostan State University,  
ul. Frunze 32, Ufa, 450074 Bashkortostan, Russia*

**Abstract**—High-molecular-mass phenols and aminophenols were phosphorylated by triphenyl phosphite. The products of phosphorylation are the effective inhibitors of diene polymerization and oxidation of rubbers.