

6
А 40

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ

РСФСР

КАЗАНСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
имени С.М. КИРОВА

На правах рукописи

Л.М. ПОПОВА

СИНТЕЗ ЭФИРОВ ПИРОКАТЕХИНФОСФОРИСТОЙ
КИСЛОТЫ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ В КАЧЕСТВЕ
СТАБИЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРОВ

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель —
кандидат технических наук,
профессор П.А. КИРПИЧНИКОВ

Казань
1966

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РСФСР

КАЗАНСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
имени С.М.КИРОВА

На правах рукописи

Л.М.ПОПОВА

СИНТЕЗ ЭФИРОВ ПИРОКАТЕХИНФОСФОРИСТОЙ
КИСЛОТЫ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ В КАЧЕСТВЕ
СТАБИЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРОВ

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель —
кандидат технических наук,
профессор П.А.КИРПИЧНИКОВ

Казань
1966

Создание полимеров, сохраняющих свои первоначальные свойства при хранении, переработке и эксплуатации изделий на их основе, является одной из основных проблем химии высокомолекулярных соединений.

В связи с этим проблема стабилизации полимеров привлекла в последнее время внимание советских и зарубежных исследователей.

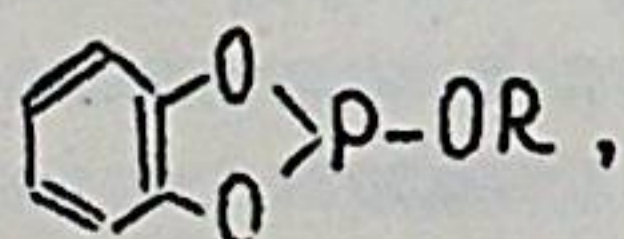
Среди соединений, предложенных для стабилизации полимеров, в настоящее время получают распространение различные эфиры фосфористой кислоты, практически неокрашивающие полимеры. Работы по синтезу и применению фосфорорганических стабилизаторов представлены, в основном, в виде патентов и не носят систематического характера.

Настоящая работа посвящена синтезу новых эфиров пирокатехинфосфористой кислоты и изучению их в качестве стабилизаторов полимерных материалов.

Было интересно выяснить некоторые закономерности влияния структуры эфиров пирокатехинфосфористой кислоты на их ингибирующее действие.

Для получения эфиров пирокатехинфосфористой кислоты нами была использована реакция взаимодействия галоидангидридов фосфористых кислот с фенолами и спиртами.

Поскольку хорошими ингибирующими свойствами обладают ароматические фосфиты, основное внимание было уделено синтезу замещенных ариловых эфиров пирокатехинфосфористой кислоты общей формулы:



**Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Кыргызской ССР**

где R = 2,4,6-три-трет.бутилфенил, 2,6-ди-трет.бутил-4-метилфенил, 2-метил-4,6-ди-трет.бутил-фенил, 2,6-ди-изоборнил-4-метилфенил, 2-изоборнил-4-метилфенил, 2,6-ди- α -метилбензил-4-метилфенил, 4- α -метилбензилфенил, 2-метил-6-трет.бутилфенил, 2,4,6-три-метилфенил, 2,4,5-три-метилфенил, 3,4,5-триметилфенил и др.

Замещенные ариловые эфиры пирокатехинфосфористой кислоты представляют собой густые, вязкие жидкости, кристаллизующиеся при хранении. Они хорошо растворяются в органических растворителях, в воде постепенно гидролизуются.

С целью изучения зависимости ингибирующих свойств эфиров пирокатехинфосфористой кислоты от их строения нами были получены также эфиры замещенных алкилпирокатехинфосфористых кислот.

Эфиры замещенных пирокатехинфосфористых кислот получались взаимодействием алкилпирокатехинмонохлорфосфитов с фенолами и спиртами.

Строение полученных эфиров пирокатехинфосфористой кислоты подтверждается ИК-спектрами.

Синтезированные эфиры пирокатехинфосфористой кислоты были изучены в качестве термостабилизаторов каучука и резин, полиолефинов, полиамидов и поливинилхлорида.

Эффективность их ингибирующего действия оценивалась по индукционному периоду при термоокислительной деструкции и по изменению основных физико-механических свойств полимеров.

Стабилизация каучука и резин. Изучение ингибирующего действия эфиров пирокатехинфосфористой кислоты как стабилизаторов полидивинилового и натурального каучуков и резин на их основе проводилось в условиях ускоренного старения по скорости поглощения кислорода в индукционном периоде и изменению физико-механических показателей резин.

Окисление проводилось при 130° на типовой микроокислительной установке.

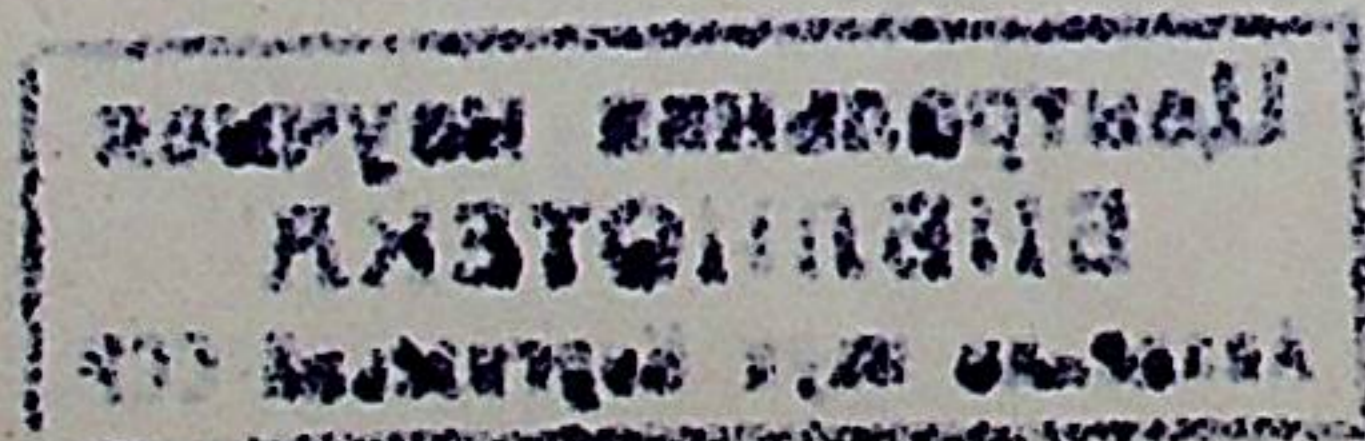
Ингибирующее действие эфиров пирокатехинфосфористой кислоты сопоставлялось с действием наиболее распространенного антиоксиданта, неокрашивающего полимер, 2,6-ди-трет.бутил-4-метилфенолом (ионолом).

Как показали исследования, алифатические эфиры пирокатехинфосфористой кислоты не ингибируют окисление каучука: с самого начала развивается автокаталитический процесс, а ароматические эфиры обладают ярко выраженными ингибирующими свойствами. Лучшие результаты показали 2,4,6-три-трет.бутилфениловый, 2,6-ди-трет.бутил-4-метилфениловый и α -нафтиловый эфиры пирокатехинфосфористой кислоты. Их эффективность в качестве ингибиторов окисления каучуков оказалась большей, чем эффективность ионола.

Указанные эфиры были проверены также в качестве противостарителей при тепловом старении ненаполненных резин на основе натурального каучука при 90°. Скорость старения оценивалась по изменению сопротивления разрыву и относительно-го удлинения.

За эталон была принята резина, содержащая ионол. Результаты испытаний свидетельствуют о том, что эфиры пирокатехинфосфористой кислоты по-разному защищают резину от старения: если α -нафтиловый эфир по своему защитному действию значительно уступает ионолу, то 2,6-ди-трет.бутил-4-метилфениловый и 2,4,6-три-трет.бутилфениловый эфиры пирокатехинфосфористой кислоты показали по сравнению с ионолом лучшие результаты.

Стабилизация полиэтилена. Оценка эффективности эфиров пирокатехинфосфористой кислоты в качестве стабилизаторов полиэтилена низкого и высокого давления проводилась в условиях ускоренного старения-вальцеванием на лабораторных вальцах при 140° (полиэтилен высокого давления) и 160° (полиэтилен низкого давления и сополимер этилена с пропиленом).



Скорость старения оценивалась по изменению относительного удлинения образцов $E\%$ и тангенса угла диэлектрических потерь.

При добавлении ароматических эфиров пирокатехинфосфористой кислоты полиолефины в процессе 4-часового ускоренного старения на вальцах сохраняют хорошее относительное удлинение и диэлектрические свойства.

В отличие от ароматических эфиров алифатические почти не ингибируют окислительных процессов.

Стабилизация полипропилена. Изучение эфиров пирокатехинфосфористой кислоты в качестве термостабилизаторов полипропилена проводилось на окислительной установке манометрическим методом.

Эффективность эфиров пирокатехинфосфористой кислоты определялась по периодам индукции окисления полипропилена при 200° и давлении кислорода 250 мм рт.ст. Изучалось изменение периода индукции в зависимости от концентрации ингибитора.

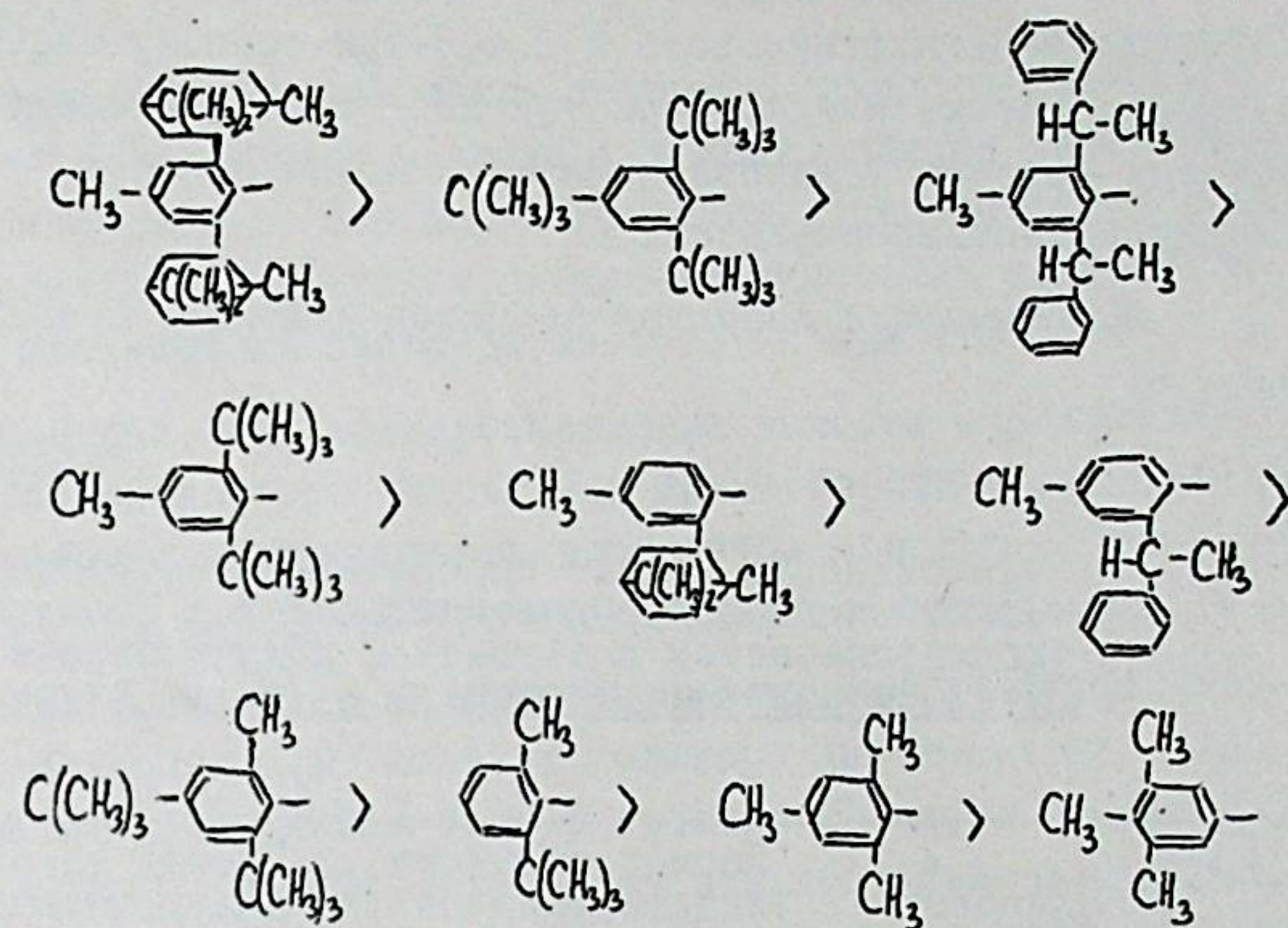
Для всех изученных эфиров наблюдается критическая концентрация примерно равная 0,005 моль, ниже которой эфиры пирокатехинфосфористой кислоты практически не ингибируют процесса окисления.

Период индукции возрастает линейно с увеличением концентрации.

Как показали исследования, некоторые эфиры пирокатехинфосфористой кислоты обладают высокими ингибирующими свойствами и значительно превосходят тринонилфенилфосфит (полигард), используемый в промышленности.

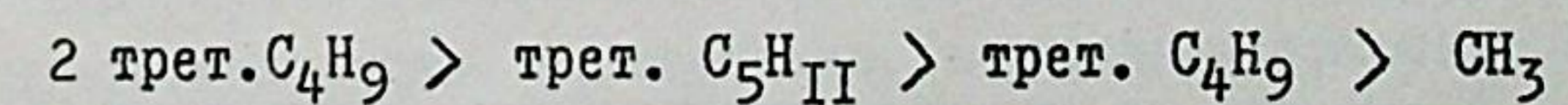
Ингибирующая активность эфиров пирокатехинфосфористой кислоты в значительной степени определяется их структурой. Алифатические эфиры совершенно не ингибируют термоокислительную деструкцию полипропилена. Эффективность ароматических эфиров зависит от характера заместителя как в фенильном, так и в о-фениленовом ядре.

При введении в орто-положение фенильного ядра таких объемных заместителей, как изоборнил или трет.бутильная группы, период индукции значительно увеличивается:



Показано, что с увеличением числа углеродных атомов в алкильном радикале, введенном в пара-положение ортофениленового ядра также наблюдается усиление ингибирующих свойств эфиров пирокатехинфосфористой кислоты. Наибольшей эффективностью обладают эфиры, имеющие в ортофениленовом ядре две трет.бутильные группы.

Таким образом, в зависимости от характера заместителя в орто-фениленовом ядре эфиры пирокатехинфосфористой кислоты по эффективности располагаются в следующий ряд:



Такое усиление стабилизирующих свойств, вероятно, можно объяснить влиянием электронодонорных свойств указанных радикалов.

Известно, что устойчивость полипропилена к термоокислительной деструкции значительно повышается при введении в полимер синергической смеси стабилизаторов.

Нами было проверено ингибирующее действие 2,6-ди-изоборнил-4-метилфенилового и 2,4,6-три-трет.бутилфенилового эфиров пирокатехинфосфористой кислоты, зарекомендовавших себя как хорошие термостабилизаторы полипропилена, в смеси с дилаурилтиодипропионатом.

Максимальные значения периодов индукции приведены в таблице.

Таблица

Эффективность эфиров пирокатехинфосфористой кислоты и их синергических смесей с дилаурилтиодипропионатом в отношении полипропилена (T=200°, давление кислорода - 250 мм рт.ст.)

| Стабилизатор | Период индукции индивидуальных фосфитов, мин. | | Период индукции синергических смесей с дилаурилтиодипропионатом, мин. | |
|--|---|------|---|------|
| | 0,03 | 0,05 | 0,03 | 0,05 |
| I. 2,4,6-три-трет.бутилфениловый эфир | 80 | 200 | 300 | 720 |
| II. 2,6-ди-изоборнил-4-метилфениловый эфир | 175 | 280 | 320 | 900 |
| III. Тринонилфенилфосфит (полигард) | - | 60 | - | 420 |

Как видно из таблицы, эфиры пирокатехинфосфористой кислоты в смеси с сульфидом дают значительный синергический эффект и обладают более высокими ингибирующими свойствами, по сравнению с тринонилфенилфосфитом (полигардом).

Максимальный эффект усиления наблюдается при большей молярной концентрации сульфида: для 2,6-ди-изоборнил-4-метилфенилового эфира он наблюдается при весовом соотношении фосфита и сульфида равном 1:4, для 2,4,6-три-трет.бутилфенилового - 2:3.

Была исследована также термостабильность волокон в зависимости от состава введенных в полипропилен обеих смесей стабилизаторов. Для характеристики термостойкости волокон определялось изменение физико-механических свойств волокон в процессе их прогрева на воздухе при 150°.

Найдено, что полипропиленовые волокна эффективнее всего стабилизируются смесью 2,6-ди-изоборнил-4-метилфенилового эфира с дилаурилтиодипропионатом при соотношении компонентов 2:3, для 2,4,6-три-трет.бутилфенилового эфира 3:2.

При введении в волокна указанных смесей стабилизаторов в количестве 0,05 моль-кг полимера прочность их после прогрева на воздухе при 150° в течение 20 часов сохраняется более чем на 50 + 60%, в то время как нестабилизированные волокна разрушаются в тех же условиях уже в течение 10 часов.

Установленное усиление ингибирующих свойств эфиров пирокатехинфосфористой кислоты при использовании их в смеси с другими стабилизаторами значительно расширяет их возможности как стабилизаторов полимерных материалов.

Стабилизация полиамидов. Эффективность действия эфиров пирокатехинфосфористой кислоты оценивалась по кинетике окисления стабилизированного и нестабилизированного полиамида.

Алифатические эфиры пирокатехинфосфористой кислоты в данном случае также оказались малоэффективными; с переходом к ароматическим, а, особенно, замещенным ариловым эфирам пирокатехинфосфористой кислоты наблюдается усиление ингибирующих свойств. С введением заместителей в пирокатехиновое кольцо эффективность эфиров увеличивается, но в данном случае незначительно.

Наиболее эффективными ингибиторами термоокисления полиамида 68 оказались 2,4,6-три-трет.бутилфениловый, 2,6-ди-трет.бутил-4-метилфениловый, α - и β -нафтиловый эфиры пирокатехинфосфористой кислоты. По своему ингибирующему действию они не уступают β -нафтиламину (неозону Д). При введении 2,6-ди-трет.бутил-4-метилфенилового эфира пирокатехинфосфористой кислоты в поликапроамид также наблюдается значительное улучшение эксплуатационных свойств пленки на его основе.

Полиамидное волокно с добавками тех же эфиров пирокатехинфосфористой кислоты подвергалось фотодеструкции облучением ртутно-кварцевой лампой ПРК-2 в течение 20 часов на воздухе.

В этих условиях волокно, стабилизированное 2,6-ди-трет.бутил-4-метилфениловым эфиром пирокатехинфосфористой кислоты теряет до 10% первоначальной прочности и до 20% удлинения, в то же время волокно без стабилизатора теряет 40% прочности и 45% удлинения.

Стабилизация поливинилхлорида. Стабилизирующее действие эфиров пирокатехинфосфористой кислоты изучалось на порошкообразном поливинилхлориде марки "ПФ-специальная" по изменению константы скорости дегидрохлорирования стабилизированного и нестабилизированного поливинилхлорида за одно и то же время.

Все опыты проводились при 175⁰, продолжительность термообработки 180 мин.

За эталон был взят тот же поливинилхлорид, стабилизированный стеаратом свинца.

Для образцов поливинилхлорида, стабилизированных эфирами пирокатехинфосфористой кислоты были определены температура разложения, термостабильность и светостабильность.

Температура разложения образцов определялась по общепринятой методике при нагревании с постоянной скоростью подыема температуры, наблюдаемого по изменению цвета индикаторной бумаги "Конго".

Термостабильность определялась как время от загрузки полимера в реакционный сосуд до начала выделения хлористого водорода. Все испытанные эфиры пирокатехинфосфористой кислоты, в основном, не способствовали повышению температуры разложения и увеличению индукционного периода до начала выделения хлористого водорода, но значительно снижали скорость дегидрохлорирования. Лучшие в этом отношении свойства проявили 2- α -метилбензил-4-метилфениловый и 2-изоборнил-4-метилфениловый эфиры пирокатехинфосфористой кислоты. Эфиры с симметричным строением, имеющие объемные заместители в орто-положении, такие как 2,4,6-три-трет.бутилфениловый и 2,6-ди-изоборнил-4-метилфениловый, для поливинилхлорида оказались менее активными. Введение в орто-фениленовое ядро электронодонорных заместителей, таких как CH_3 , трет. C_4H_9 , трет. C_5H_{11} приводит к некоторому повышению ингибирующих свойств, введение второй бутильной группы дальнейшего усиления ингибирующих свойств не дает.

По-видимому, антиокислительные свойства эфиров пирокатехинфосфористой кислоты при использовании их в качестве термостабилизаторов поливинилхлорида, играют значительно меньшую роль по сравнению с их способностью к комплексообразованию, как соединений с трехвалентным атомом фосфора. Фосфиты за счет неподеленной пары электронов могут образовывать комплексы с хлоридами металлов и использоваться как добавки, подавляющие отрицательное действие металлов переменной валентности.

Замедление скорости дегидрохлорирования в среде воздуха, по-видимому, является следствием подавления этого процесса под действием эфиров пирокатехинфосфористой кислоты.

Изучено изменение скорости реакции дегидрохлорирования поливинилхлорида в зависимости от концентрации эфиров пирокатехинфосфористой кислоты. Установлено, что для фосфитов имеется оптимальная концентрация 1%, выше которой наблюдается увеличение скорости дегидрохлорирования.

Эфиры пирокатехинфосфористой кислоты обладают достаточно высокими светостабилизирующими свойствами. При изучении вли-

яния эфиров на светостабильность поливинилхлорида после Уф-облучения лучшие свойства показали также 2- α -метилбензил-4-метилфениловый и 2-изоборнил-4-метилфениловый эфиры пирокатехинфосфористой кислоты.

x x
 x

Изучение механизма ингибирующего действия фосфорорганических стабилизаторов начато сравнительно недавно.

По мнению ряда авторов, ответственным за ингибирующее действие фосфитов является их взаимодействие со свободными радикалами, образующимися в системе окисляющегося полимера. Согласно этому механизму в результате реакции фосфитов с перекисными радикалами должно наблюдаться превращение фосфитов в соответствующие фосфаты и постепенное накапливание последних в системе.

Представляло интерес проверить, насколько эта схема реальна для эфиров пирокатехинфосфористой кислоты. Как показали исследования, наибольшей ингибирующей активностью обладают ароматические эфиры, имеющие объемные заместители в орто-положении, такие как 2,4,6-три-трет.бутил-фениловый, 2,6-ди-трет.бутил-4-метилфениловый и 2,6-ди-изоборнил-4-метилфениловый эфиры пирокатехинфосфористой кислоты.

Наличие в орто-положении фенильного ядра трет.бутильной и изоборнильной групп создает препятствия для нуклеофильной атаки по атому фосфора. Этим, по-видимому, можно объяснить значительное понижение скорости взаимодействия данных эфиров с гидроперекисями, а также неудачи при получении соответствующих фосфатов.

Структура ариловых эфиров пирокатехинфосфористой кислоты, в которых феноксильный радикал имеет в орто-положении разветвленные объемные заместители, делает мало вероятной также и возможность их взаимодействия со свободными радикалами с образованием промежуточного фосфоранильного радикала $[(RO)_2P-A]$ с неспаренным электроном на атоме фосфора.

Известно, что влияние заместителей проявляется гораздо сильнее, если они находятся в орто-положении, так как в этом случае их действие обусловлено непосредственным электростатическим взаимодействием (эффект поля).

Учитывая стерически затрудненную конфигурацию эфиров пирокатехинфосфористой кислоты и возможность электростатического взаимодействия водородных атомов в алкильных заместителях с свободными парами электронов как фосфора, так и кислорода, можно предположить, что в силу увеличения подвижности водородных атомов реакции свободных радикалов с фосфитами могут протекать и за счет отрыва водорода от алкильных групп.

Некоторые исследователи считают, что механизм действия фосфитов связан с их способностью гидролизаться в ходе окисления и непрерывно подавать в систему ингибиторы типа фенолов.

Проводимые нами в настоящее время исследования по изучению гидролиза эфиров пирокатехинфосфористой кислоты и ингибирующих свойств смесей, составленных из продуктов гидролиза, в отношении полипропилена показали, что последние по эффективности значительно слабее соответствующих фосфитов.

Таким образом, ингибирование термоокислительной деструкции фосфитами только за счет продуктов их гидролиза кажется маловероятным. По-видимому, механизм ингибирующего действия фосфитов не определяется одной химической реакцией, а является сложным процессом, в котором в зависимости от условий преобладает то или иное направление.

В ы в о д ы:

1. Получены и охарактеризованы метил-, трет.бутил-, трет.амил-, ди-трет.бутил-, и ди-трет.амилпирокатехинмонохлорфосфиты.

2. Синтезирован ряд новых алифатических и ароматических эфиров пирокатехинфосфористой кислоты и различных алкилзамещенных пирокатехинфосфористых кислот.

3. Изучено ингибирующее действие полученных эфиров в отношении некоторых полимеров-полиолефинов, полиамидов, поливинилхлорида, каучука и резин и показано, что эффективность эфиров пирокатехинфосфористой кислоты определяется их строением:

а) алифатические эфиры не обладают ингибирующими свойствами;

б) эффективность ароматических эфиров увеличивается при введении объемных заместителей в орто-положение фенок-сильного ядра;

в) с увеличением числа углеродных атомов в алкильном радикале, находящегося в пара-положении о-фениленового кольца ингибирующие свойства эфиров пирокатехинфосфористой кислоты усиливаются.

4. Для всех изученных эфиров пирокатехинфосфористой кислоты при окислении полипропилена наблюдается критическая концентрация, равная 0,005 моль и линейная зависимость периода индукции от концентрации K^T фосфитов.

5. Установлено, что замещенные ароматические эфиры пирокатехинфосфористой кислоты в смесях с дилаурилтиодипропионатом дают значительный синергический эффект. Максимальное усиление наблюдается при большей молярной концентрации сульфида.

6. Показано, что эффективность продуктов гидролиза эфиров пирокатехинфосфористой кислоты, взятых в эквимолекулярных количествах, значительно ниже эффективности соответствующих фосфитов.

7. Установлено, что эфиры пирокатехинфосфористой кислоты не способствуют повышению температуры разложения и увеличению индукционного периода, но значительно снижают скорость дегидрохлорирования поливинилхлорида, а также повышают его устойчивость к УФ-облучению.

8. Показано, что для каучука, полиолефинов и полиамидов лучшими стабилизаторами являются 2,4,6-три-трет.бутилфениловый, 2,6-ди-трет.бутил-4-метилфениловый, 2,6-ди-изоборнил-

-4-метилфениловый и α - и β -нафтиловые эфиры, для поливинилхлорида-2-изоборнил-4-метилфениловый и 2- α -метилбензил-4-метилфениловый эфиры пирокатехинфосфористой кислоты.

Результаты работы опубликованы:

1. П.А.Кирпичников, А.С.Кузьминский, Л.М.Попова, В.Н.Спирidonova, Синтез смешанных эфиров пирокатехинфосфористой кислоты, Труды КХТИ, 30, 47, (1962).
2. П.А.Кирпичников, Л.М.Попова, Синтез и свойства алкиларилловых эфиров пирокатехинфосфористой кислоты, ЖОХ, 35, 6, 1026, (1965).
3. П.А.Кирпичников, Л.М.Попова, Г.Я.Ричмонд. Синтез алкил (ди-алкил)пирокатехинфосфитов, ЖОХ, 36, 6, II, (1966).
4. Я.А.Гурвич, П.А.Кирпичников, Н.В.Цирульникова, Ю.Б.Зичин, А.И.Карпычева, Л.М.Попова. Получение алкиларилловых эфиров пирокатехинфосфористой кислоты - стабилизаторов полимерных материалов. Химическая промышленность, 2, 100, (1965).
5. П.А.Кирпичников, Л.М.Попова, П.И.Левин. Стабилизация полипропилена эфирами пирокатехинфосфористой кислоты. Труды КХТИ, 33, 269, (1964).
6. Е.Н.Матвеева, П.А.Кирпичников, М.З.Кремень, Н.А.Обольянинова, Н.П.Лазарева, Л.М.Попова. Алкиларилловые эфиры пирокатехинфосфористой кислоты - новые стабилизаторы полимеров. Пластические массы, 2, 37, (1964).
7. П.А.Кирпичников, П.И.Левин, А.Г.Попов, Л.М.Попова, Л.Г.Токарева. Стабилизация полипропилена эфирами пирокатехинфосфористой кислоты в смеси с дилаурилпропионатсульфидом. Труды КХТИ, 34, 378, (1965).
8. П.А.Кирпичников, Н.С.Колубакина, Н.А.Мукменева, Л.М.Попова. Некоторые вопросы механизма ингибирующего действия эфиров пирокатехинфосфористой кислоты. Тезисы докладов на Всесоюзной конференции по старению и стабилизации полимеров, Москва, 1964.

9. П.А.Кирпичников, Я.А.Гурвич, Л.М.Попова, А.С.Кузьминский, Л.Г.Токарева, Б.М.Коварская, Е.Н.Матвеева. Стабилизация различных полимеров алкилариловыми эфирами пирокатехинфосфористой кислоты. Тезисы докладов на Всесоюзной конференции по старению и стабилизации полимеров, Москва, 1964.
10. Я.А.Гурвич, П.А.Кирпичников, А.И.Карпычева, Ю.Б.Зимин, Л.М.Попова, И.Н.Серебрякова, Н.В.Цирульникова. Синтез эфиров пирокатехинфосфористой кислоты. Сборник докладов на Всесоюзной научно-технической конференции по синтезу и исследованию эффективности стабилизаторов полимерных материалов. Центрально-Черноземное книжное издательство, Воронеж, 1964.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ ДОЛОЖЕНЫ:

1. На отчетной конференции сотрудников КХТИ им. С.М.Кирова, г.Казань, 1964.
2. На Всесоюзной научно-технической конференции по синтезу и исследованию эффективности стабилизаторов для полимерных материалов, г.Тамбов, 1963.
3. На Всесоюзной конференции по старению и стабилизации полимеров, г.Москва, 1964.

