

На правах рукописи

ХИТРИН КИРИЛЛ СЕРГЕЕВИЧ



**ОЛИГОМЕРНЫЕ ФОСФИТЫ И АМИДОФОСФИТЫ –  
СТАБИЛИЗАТОРЫ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

**АВТОРЕФЕРАТ**

Диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2007

Работа выполнена в Российском химико-технологическом университете  
им. Д.И. Менделеева и Вятском государственном университете

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор.  
**Киреев Вячеслав Васильевич**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
**Васнев Валерий Александрович**  
кандидат химических наук, доцент  
**Тихонов Николай Николаевич**

Ведущая организация: ОАО Кирово-Чепецкий химический комбинат  
им. Б.П. Константинова «Завод полимеров»

Защита состоится «28» марта 2007 г. на заседании диссертационного совета  
Д 212.204.01 в РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047 Москва, Миусская пл., д.9) в

---

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре  
РХТУ имени Д.И. Менделеева

Автореферат диссертации разослан «24» февраля \_\_\_\_\_ 2007 г.

Ученый секретарь  
Диссертационного совета  
Д 212.204.01

Клабукова Л.Ф.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Основные требования к стабилизаторам полимерных материалов заключаются в способности эффективно защищать от различных видов старения при отсутствии выпотевания на поверхность изделий и их окрашивания. Наиболее востребованы экологически безопасные синергитические стабилизирующие системы, желательны с полифункциональным действием. Этим требованиям могут соответствовать фосфорорганические соединения (ФОС).

Эфиры фосфористой кислоты зарекомендовали себя, как стабилизаторы полимеров. Благодаря своей реакционной способности они могут выступать основой для получения более эффективных полифункциональных соединений.

Актуальна также проблема использования фенольного сырья природного происхождения каким являются продукты, образующиеся при переработке древесины, сланцев и каменного угля, в том числе для получения новых стабилизаторов полимерных композиций в виде производных фосфористой кислоты.

Цель работы. Изучение возможностей синтеза олигоамидофосфитов, эффективных стабилизаторов полимеров оптимального состава, перэтерификацией триарилфосфитов многоатомными фенолами и последующим амидированием ариламинами.

Научная новизна. Перэтерификацией триарилфосфита (ТФФ) и три-*o*-крсилфосфита (ТКФ) многоатомными фенолами с последующим аминлизом ариламинами и другими методами синтезирован ряд новых продуктов, относящихся к олигофосфитам и олигоамидофосфитам с заданным строением и свойствами.

Установлены граничные условия образования продуктов линейного и циклического строения с заданной степенью олигомеризации и высокими выходами. Показана ограниченная способность образования линейных олигофосфитов при процессах перэтерификации ТФФ *o*- и *p*-бисфенолов.

Установлены некоторые взаимосвязи между свойствами новых ФОС и их

строением и молекулярной массой.

Впервые показана способность к фосфорилированию под действием ТФФ и других производных фосфористой кислоты и последующему амидированию ари-ламинами фракций сланцевых алкилрезорцинов, продуктов их алкенилирования и активированных различными способами гидролизных лигнинов (ГЛ).

**Практическая ценность.** Показана возможность использования олигофос-фитов и олигоамидофосфитов в качестве гидролитически стойких стабилизаторов полимеров, а также условия их получения с количественными выходами. Новые ФОС проявили свойства эффективных антиокислительных добавок в композициях на основе ненасыщенных каучуков по сравнению с известными стабилизаторами.

**Апробация работы.** Основные результаты были представлены на: НТК «Хи-мическая промышленность» (Нижний Новгород, 1999); НК «Нефтехимия-99» (Нижекамск, 1999); НК «Синтез, исследование свойств, модификация и перера-ботка ВМС» (Казань, 2001, 2003); НПК «Сырьё и материалы для резиновой про-мышленности – настоящее и будущее» (Москва, 1999, 2000, 2002, 2003); конгрессе «Новое в экологии и безопасности жизнедеятельности» (Санкт-Петербург, 2000); НТК «Наука – производство – технология – экология» (Киров, 1999-2006); Менде-леевском съезде (Казань, 2003); НК по каучуку и резине «IRC'04» (Москва, 2004); НК «Успехи в химии и химической технологии» (Москва, 2004); НК «Актуальные проблемы естествознания» (Москва - Нижний Новгород, 2004); НТК «Полимер-ные композиционные материалы и покрытия» (Ярославль, 2005); НК «Производ-ство Технология. Экология» (Москва, 2005).

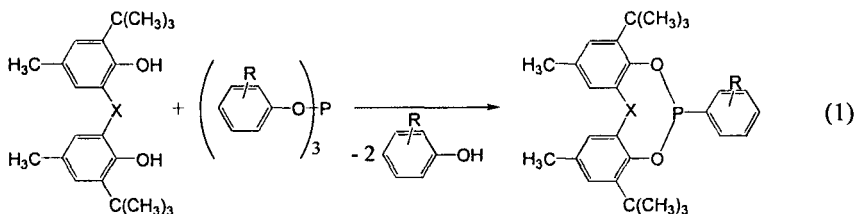
**Публикации** По теме диссертационной работы опубликовано 3 статьи в на-учных журналах и 13 материалов докладов на научных конференциях.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, литературно-го обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов по работе, библиографического списка и приложений с первичными результатами экспери-мента, изложенных на 130 страницах машинописного текста, содержит 27 таблиц, 20 рисунков, список литературы из 90 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

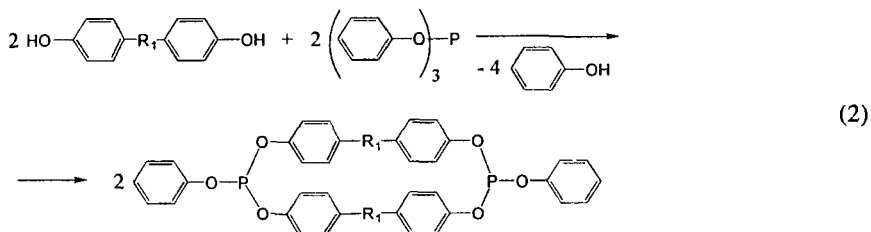
### 1. Изучение возможностей получения олигомеров на основе бисфенолов и двухатомных фенолов

Попытка получить линейные олигофосфиты с заметным выходом переэтерификацией бисфенолами ТФФ или ТКФ при 110<sup>0</sup>С не удалась. Образуются описанные нами циклические монофосфиты из о-бисфенолов и дифосфиты из р-бисфенолов. Данные элементного, функционального и ИК-спектрального анализа свидетельствуют о том, что циклизация происходит в соответствии со схемами 1 и 2 соответственно.



где X = CH<sub>2</sub>, R = H (I); X = CH<sub>2</sub>, R = o-CH<sub>3</sub> (II); X = S, R = o-CH<sub>3</sub> (III)

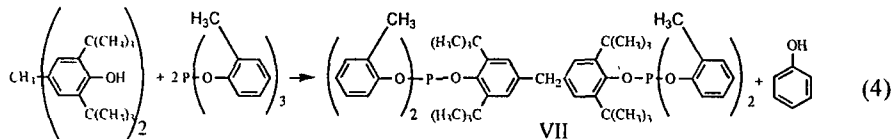
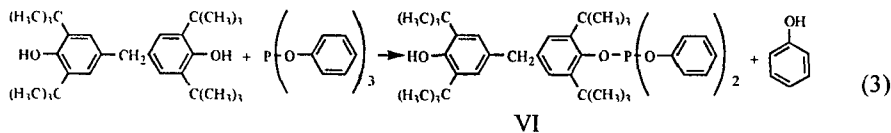
Переэтерификацию пространственно затрудненного 4,4'-метилден-бис-(2,6-третбутилфенола), под действием ТФФ смогли провести лишь при 180<sup>0</sup>С с незначительной скоростью, позволившей получить линейный монофосфит (VI) лишь за трое суток (схема 3). Дифосфит в этих условиях не образуется, о чём свидетельствует присутствие на ИК-спектре монофосфита поглощения 3364см<sup>-1</sup> в области ν<sub>ОН</sub>.



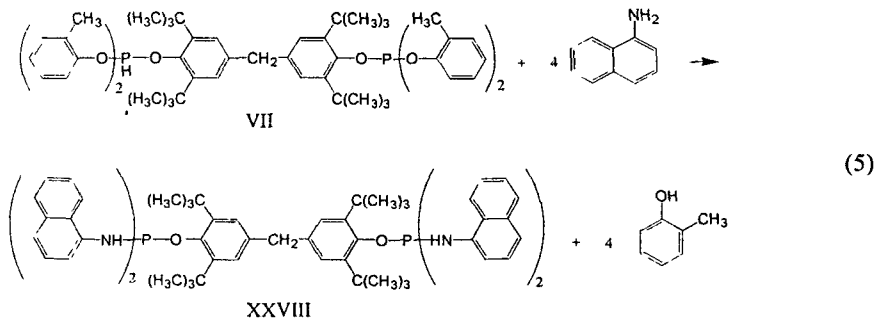
где R<sub>1</sub> = CH(CH<sub>3</sub>) (IV); R<sub>1</sub> = C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (V)

Линейный дифосфит (схема 4) был синтезирован в аналогичных условиях только при использовании ТКФ вместо ТФФ, с количественной отгонкой о-крезола,

имеющего более низкую температуру кипения, по сравнению с фенолом.

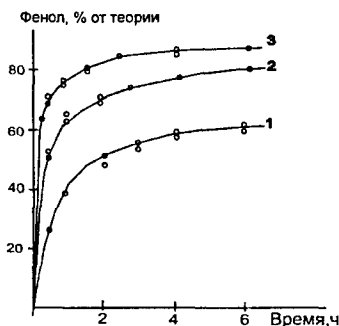


По-видимому, для получения линейных олигофосфитов бисфенолы, особенно пространственно-затрудненные, мало пригодны, но с другой стороны нами показана возможность использовать фосфиты на их основе для амидирования ариламинами с образованием пространственно затрудненных амидофосфитов, например, под действием  $\alpha$ -нафтиламина (схема 5), производные которого оказались весьма эффективными в качестве стабилизаторов.

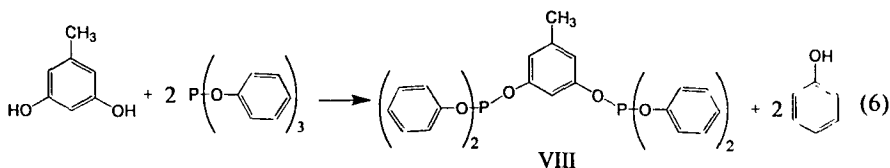


Перспективным направлением является получение олигофосфитов перэтерификацией арилфосфитов двухатомными фенолами. Для уточнения условий реакции мы исследовали, методом ГЖХ, скорость образования фенола при взаимодействии 5-метилрезорцина с ТФФ (1:2, 110, 150 и 180<sup>0</sup>С). Увеличение содержания фенола в реакционных смесях при 110-180<sup>0</sup>С описывается гладкими кривыми (рис.1), что свидетельствует о близких скоростях перэтерификации с участием

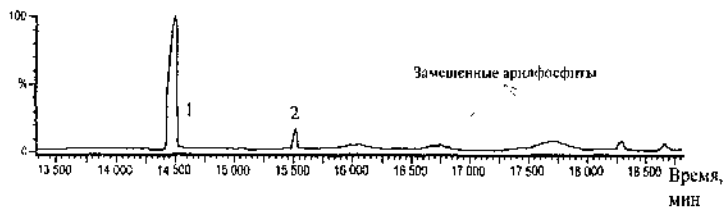
обеих гидроксильных групп 5-МР. В соответствии с данными химического и спектрального анализа, образуется в основном дифосфит (схема 6).



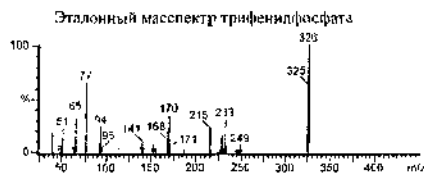
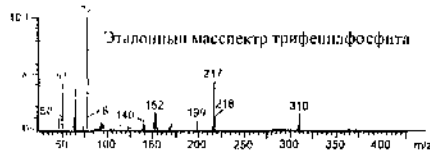
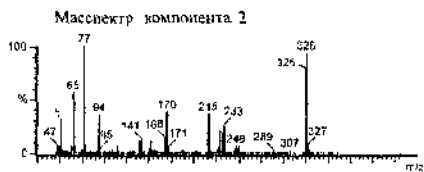
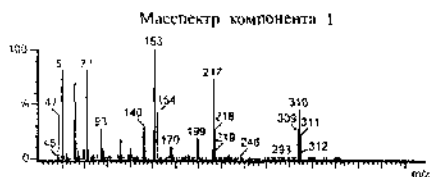
**Рис. 1.** Зависимость выхода фенола от времени реакции перэтерификации трифенилфосфита 5-метилрезорцином (мольные соотношения 2:1) при различных температурах синтеза: 1 - 110°C; 2 - 150°C; 3 - 180°C



Из рис. 1 видно, что при температурах 180°C и выше перэтерификация ТФФ с участием обеих групп 5-МР приобретает характер, близкий к необратимому, однако было отмечено существенное потемнение реакционной массы при 180°C, что свидетельствует о появлении заметных количества продуктов окисления. По данным ГХ-МС анализа (рис.2) и ЯМР <sup>31</sup>P-спектроскопии (рис.3) происходит превращение части ТФФ в реакционной смеси в трифенилфосфат. В тоже время можно говорить о протекании процессов полиперэтерификации (поликонденсации) при температурах 180°C и выше с образованием полифосфитов, т.к. на хроматограммах образцов реакционной смеси, отобранных после 6 ч нагревания, отмечается отсутствие пиков, соответствующих 5-МР, сохраняется пик не прореагировавшего ТФФ, и появляются пики замещенных арилфосфитов.



(а)



(б)

(в)

Рис. 2. Хроматограмма реакционной смеси взаимодействия 5-МР и ТФФ (мольные соотношения 1:2, 180°C, 6 ч) – а, расшифровка масспектров – б, в.

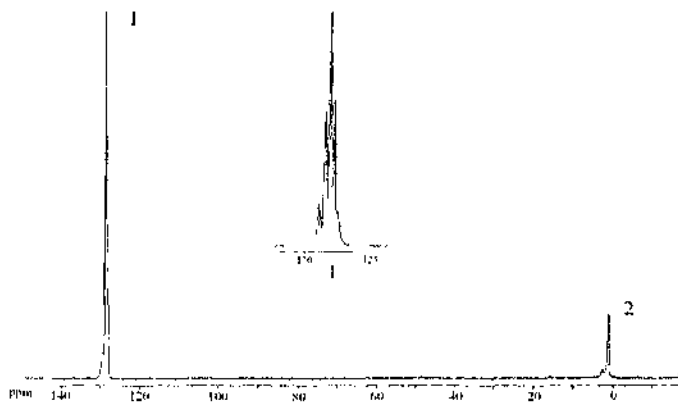


Рис. 3. ЯМР  $^{31}\text{P}$ -спектр реакционной смеси, образующейся при взаимодействии 5-МР и ТФФ (1:2, 180°C, 6ч)



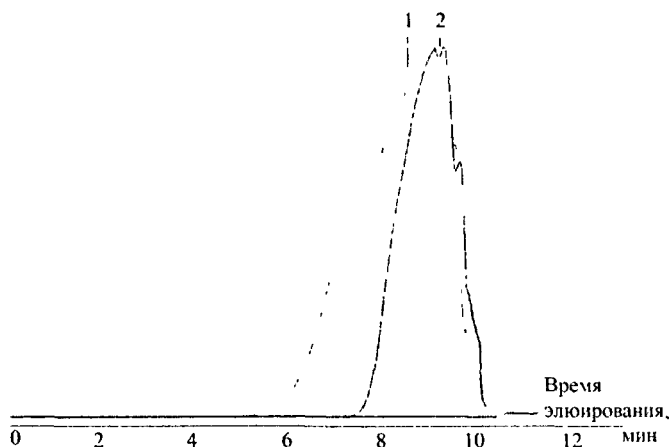
Линейные олигофосфиты оптимального состава хорошо растворимые в органических растворителях с высоким выходом нами были получены при эквимольных количествах реагентов (5-МР и ТФФ) и температурах 110-150<sup>o</sup>С с количественной отгонкой фенола (схема 7). Для подтверждения степени олигомеризации продуктов были определены их молекулярно-массовые характеристики и распределение методом ГПХ, которые показали, что повышение температуры приводит к появлению фракций олигомеров с более высокой ММ (рис.4).

**Таблица 1.** Олигофосфиты на основе двухатомных фенолов, полученные при взаимодействии с эквимольным количеством ТФФ

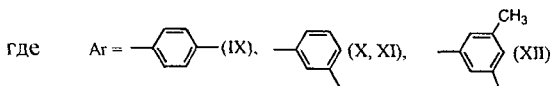
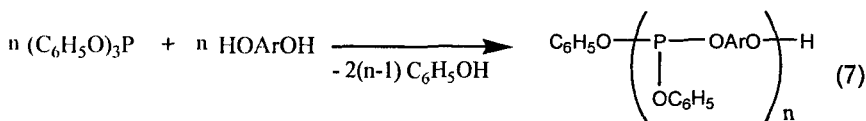
Соединение	Температура реакции, <sup>o</sup> С	Время реакции, ч	Выход фенола, %	Молекулярная масса*	Степень олигомеризации, n	Гидролитическая устойчивость, час
IX	110	48	80	1050/1018	4	17
X	110	35	81	850/787	3	19
XI	110	30	82	600/586	2	-
XII	130	20	91	600/556	2	13
XIIa	150	35	94	-	5-6**	21

\* -числители-найдено (криоскопическим методом), в знаменателе-вычислено

\*\* - по данным ГПХ



**Рис. 4.** Гель-хроматограммы олигофосфита XIIa – 1 и олигофосфита XII – 2



Строение олигофосфитов (IX - XII) также подтверждается характеристическими полосами на ИК-спектрах, соответствующими колебаниям в ароматических фосфитах, а также полосами поглощения, которые свидетельствуют о появлении 1,3- и 1,3,5-замещенных бензольных колец, соответственно. Также наблюдается полоса поглощения около  $3600 \text{ см}^{-1}$  валентных колебаний концевой фенольной ОН-группы.

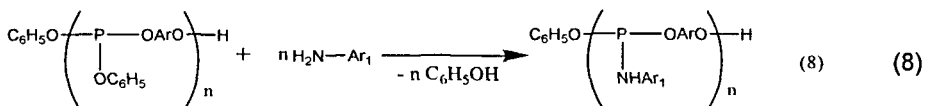
ПМР-спектры соединений фиксируют сигналы протонов ароматических колец, которые разделяются на мультиплеты протонов феноксильных заместителей Р(III) и протонов резорцина. Причем присутствует сигнал, соответствующий кольцу с обеими замещёнными гидроксильными группами, а также сигнал с одной замещенной группой. На ЯМР  $^{31}\text{P}$ -спектрах олигофосфитов присутствуют сигналы, соответствующие средним фосфитным группам.

При перэтерификации ТФФ гидрохиноном или резорцинами в мольном соотношении 2:3 образуются сетчатые полимеры, практически не растворимые в органических растворителях, и мало пригодные для использования в качестве ингибиторов окисления полимеров. Линейные олигофосфиты двухатомных фенолов обладают в 2-3 раза более высокой гидролитической устойчивостью (ГУ) по сравнению с циклическими фосфитами на основе бисфенолов.

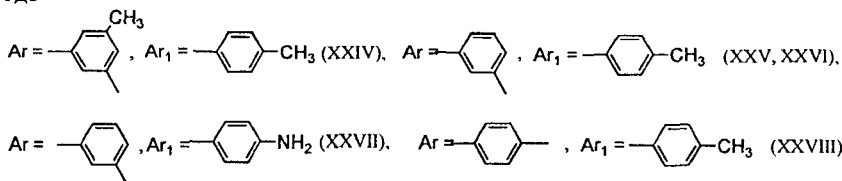
Нами была сделана попытка олигофосфиты линейного строения, представляющие собой как правило очень вязкие жидкости, превратить в твердые олигоамидофосфиты с повышенной гидролитической устойчивостью и антиокислительной активностью в результате амидирования ариламинами и диаминами.

**Таблица 2.** Амидофосфиты на основе линейных олигофосфитов и ариламинов

Соединение	Т <sub>синтеза</sub> , °С / Время, ч	Выход фенола от теор, %	M*	Степень олигоме- ризации, n	N, %*	Т <sub>размешив.</sub> , °С
XXIV	150/5	84	600/598	2	3,95/4,68	20-25
XXV	150/3	89	980/864	3	3,48/3,91	25-30
XXVI	150/6	90	1110/1074	4	4,79/5,21	25-30
XXVII	150/6	92	1420/1574	6	4,86/5,33	50-60
XXVIII	150/5	94	1190/1074	4	4,82/5,21	35-40



где



Данные ГПХ показали, что в ходе амидирования *n*-толуидином, молекулярная масса олигомеров повышается больше чем рассчитанная из данных химического анализа. Это может быть связано с протеканием поликонденсации олигоэфира. В свою очередь при амидировании *p*-фенилендиамином (продукт XXVII) отверждение олигомеров происходит более быстро, по-видимому, за счет сшивок между олигомерными цепями, что сопровождается более быстрым увеличением молекулярной массы.

Об образовании олигоамидофосфитов на основе олигофосфитов под действием ариламинов, в соответствии со схемой 8, свидетельствуют ИК-спектры продуктов на которых появляются характеристические полосы 1312, 1120, 1012, 968 см<sup>-1</sup>, относящиеся к колебаниям  $\nu_{\text{C-N}}$ ,  $\nu_{\text{P-N-C}}^{\text{as}}$ ,  $\nu_{\text{P-N-C}}^{\text{s}}$ ,  $\nu_{\text{P-N}}$ .

При 150°C за 5 часов практически все феноксильные группы в олигофосфитах, судя по количеству отгоняемого фенола, замещаются на ариламиновые. Близкие к ним условия использовались нами далее для реакций амидирования олиго-

фосфитов на основе фенолов природного происхождения – сланцевых резорцинов и активированного гидролизного лигнина.

### Олигофосфиты на основе сланцевых резорцинов

Для распространения предложенных процессов олигомеризации двухатомных фенолов на технически доступные продукты, были выбраны: смесевой алкирез, являющийся фракцией сланцевых двухатомных резорцинов; а также смола АП, представляющая собой продукты алкенилирования алкиреза под действием пиперилена, отхода синтеза изопрена. Состав исходных резорцинсодержащих продуктов (РСП) и некоторые их характеристики приведены в табл. 3.

**Таблица 3.** Основные характеристики исходных РСП

Характеристика	Алкирез	Смола АП
Содержание компонентов, %		
Резорцин	27	4
5-Метилрезорцин	44	16
2.5-Диметилрезорцин	29	23
Алкенилрезорцины	-	57
Содержание гидроксильных, %	28	22
Средняя молекулярная масса	124	148
Температура выкипания, °С	280-310	170-250 (12 м.рт.ст.)

Переэтерификацию ТФФ под действием РСП проводили при эквивальных соотношениях реагентов и в избытке РСП, 110-150°С с отгонкой фенола.

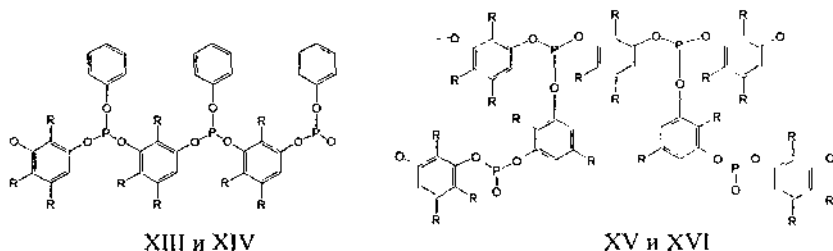
**Таблица 4.** Характеристики олигомерных фосфитов на основе РСП

Соединение	T <sub>синтеза</sub> , °С (исходный РСП)	Время, ч	М	Р, %	ГУ, ч	Е, мгКОН г
XIII	110(алкирез)	25	720	4,98	19	-
XIV	130(смола АП)	15	950	5,25	22	-
XV*	150(алкирез)	12	1870	12,95	25	820
XVI*	150(смола АП)	15	2140	11,83	28	632

\*- мольные соотношения ТФФ и РСП 2:3

Все продукты представляют собой олигомерные средние эфиры фосфористой кислоты. На ИК-спектрах имеются полосы поглощения при  $1200\text{ см}^{-1}$ ,  $890\text{--}870\text{ см}^{-1}$ ,  $775\text{ см}^{-1}$ ,  $727\text{ см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям  $\nu_{\text{P-O-Ar}}$ ,  $\nu_{\text{P-OAr}}$ ,  $\nu_{\text{P-O2}}$  и  $\nu_{\text{P-OAr}}$  ароматических фосфитов. В спектрах ЯМР<sup>31</sup>P сигналы смещены в более слабое поле по сравнению с сигналом исходного ТФФ.

Соединения XIII и XIV, имеющие линейное строение, построены из чередующихся остатков резорцинов, включая алкенилированные в продукте XIV, и фецилфосфитных групп; это подтверждается более выраженным расщеплением полосы поглощения  $\nu(\text{P-O-Ar})$  на ИК-спектрах, и количеством выделившегося фенола.



где:  $R=H, CH_3$ ;  $R'=H, CH(CH_3)CH=CHCH_3$ ,

Соединения XV и XVI, полученные при избытке РСП и более высоких температурах, имеют в основном разветвлённое строение. Это сопровождается снижением растворимости в большинстве органических растворителей и подтверждается существенным уменьшением эфирного числа при увеличении времени фосфорилирования (табл.4), продукты XV и XVI.

### Фосфорилирование лигнинов

Гидролизный лигнин (ГЛ) Кировского биохимического завода, предварительно активировали различными методами, например, обрабатывали щелочью (ГЛШЦ), аммиаком (ГЛА) и ультразвуком (ГЛУ).

Для повышения ингибирующей способности лигнина по отношению к окислительной деструкции в полимерах осуществлено его фосфорилирование.

**Таблица 5.** Характеристики лигнина до и после активации

Функциональный состав	Содержание, %			
	ГЛ	ГЛЩ	ГЛА	ГЛУ
ОН <sub>общ</sub>	15,00	23,20	26,8	16,6

Наиболее приемлемой по изменению строения, функционального состава и физического состояния оказалась обработка водной щелочью или аммиачной водой в автоклаве с перемешиванием, при 170°C; 3 часа; дозировка NaOH или аммиачной воды 20% и 30% масс. от количества лигнина. Выделение целевого продукта из раствора проводили подкислением до pH-3.

Фосфорилирование лигнина проводили под действием ТФФ и диизопропилфосфита (ДИФ), а также прямым взаимодействием с треххлористым фосфором (ТХФ) (табл. 6), что уже при 110°C за 3-5 часов приводит к получению продуктов с высокими степенями фосфорилирования, но в этом случае отмечается введение хлора в состав продуктов, а также неполная этерификация части ТХФ с образованием эфирохлорангидридов. Кроме того, в кислой среде усиливаются процессы конденсации лигнина с формированием сшитой структуры, что приводит к снижению растворимости и совместимости с полимерами.

**Таблица 6.** Характеристики фосфитов на основе лигнина аммиачной активации.

Соединение	Условия проведения реакций				Р, %	Е, мгКОН/г	ГУ, ч
	Реагент	Мольные соотношения	Продолжительность, ч.	Т, °С			
XVII	ДИФ	1:1	10	95	4,0	-	-
XVIII	ТФФ	1:2	2	150	2,41	137	32
XIX	ТФФ	1:2	5	150	3,27	158	34
XX	ТФФ	1:2(ДМФА)	2	130	5,17	285	-
XXI	ТХФ	1:1(Толуол)	5	110	6,98	370	-
XXII*	ДИФ	1:1	10	85	2,30	-	-
XXIII	ДИФ	1:3	10	85	3,51	-	-

\* - использовался лигнин щелочной активации (ГЛЩ);

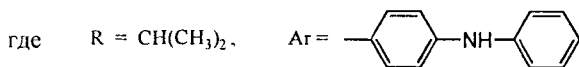
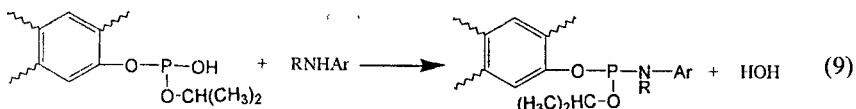
На ИК-спектрах продуктов фосфорилирования ГЛ имеются полосы поглощения при  $1217\text{ см}^{-1}$ ,  $873\text{-}887\text{ см}^{-1}$ ,  $779\text{ см}^{-1}$ ,  $728\text{ см}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям алкил- и арилфосфитных групп PO-C и P-OC, в результате фосфорилирования по гидроксильным группам ГЛА.

Амидирование олигофосфитов на основе фенолов природного происхождения – сланцевых резорцинов и активированного гидролизного лигнина, проводили в близких условиях (табл. 7).

**Таблица 7.** Олигоамидофосфиты из природного фенольного сырья

Соединение	$T_{\text{синтеза}}, ^\circ\text{C}$ (исходный продукт, амин)	Время, ч	P, %	N, %	Гидролит. устойчивив., ч
Амидофосфиты на основе сланцевых олигофосфитов					
XXIX	140 (XIII, p-фенилендиамин)	7	4,36	4,32	28
XXX	140 (XIV, m-фенилендиамин)	7	4,94	3,98	23
XXXI	150 (XV, p-толуидин)	5	10,17	3,72	31
XXXII	170 (XVI, диафен ФП)	6	9,30	3,78	34
Амидофосфиты на основе фосфорилированных лигнинов					
XXXIII	150 (XIX, p-фенилендиамин)	6	3,02	4,10	45
XXXIV	160 (XX, o-толуидин)	5	4,83	2,43	37
XXXV	170 (XXIII, диафен ФП)	7	2,71	3,27	29

ГЛА и ГЛЩ, фосфорилированные под действием ТФФ (продукты XXXIII и XXXIV), также амидируется по феноксильным группам, так как отгоняется в основном фенол. В то же время заметных количеств изопропилового спирта в отгонке при амидировании ГЛА, фосфорилированного под действием ДИФ (продукт XXXV) по данным ГХ-МС не обнаружено. Это свидетельствует о протекании реакции с диафеном ФП в соответствии со схемой (9)



### **Новые фосфиты как стабилизаторы эластомерных композиций.**

Олигофосфиты и амидолигофосфиты на основе двухатомных фенолов были испытаны в качестве ингибиторов теплового старения СКИ-3.

**Таблица 8.** Эффективность стабилизаторов при окислении СКИ-3 (100°С)

Стабилизатор	Концентрация стабилизатора, %масс	К <sub>ст</sub>	
		3 ч	6 ч
X	0,4	0,89	0,70
	1	0,87	0,76
XXVII	0,4	0,89	0,78
	1	0,95	0,81
НГ-2446	1	0,84	0,73
Ионол	1	0,8	0,69

Эффективность тримера резорцина и ТФФ (X), а ещё в большей степени амидированного p-фенилендимамином гексамера резорцина и ТФФ (XXVII) выше чем ионола и бисфенола НГ-2246, введенных в близких или более высоких дозировках, по-видимому, здесь имеет место внутренний синергизм, взаимное усиление стабилизирующего действия амидных, фосфитных и фенольных групп, а также эффект благоприятного влияния на стабилизирующее действие закрепленных, близко расположенных различных антиокислительных центров.

Были также проведены исследования по изменению физико-механических свойств наполненных вулканизатов на основе СКИ-3, в процессе старения. Из рис.5 видно, что олигоамидофосфит XXVII, содержащий наибольшее относительное количество амидных групп обеспечивает минимальное понижение прочности вулка-



низата в процессе старения при дозировке 1,5 м.ч. Близкие результаты показал опытный продукт XXV, второй по содержанию амидных групп, но при несколько более высокой дозировке (2 мас.ч.).

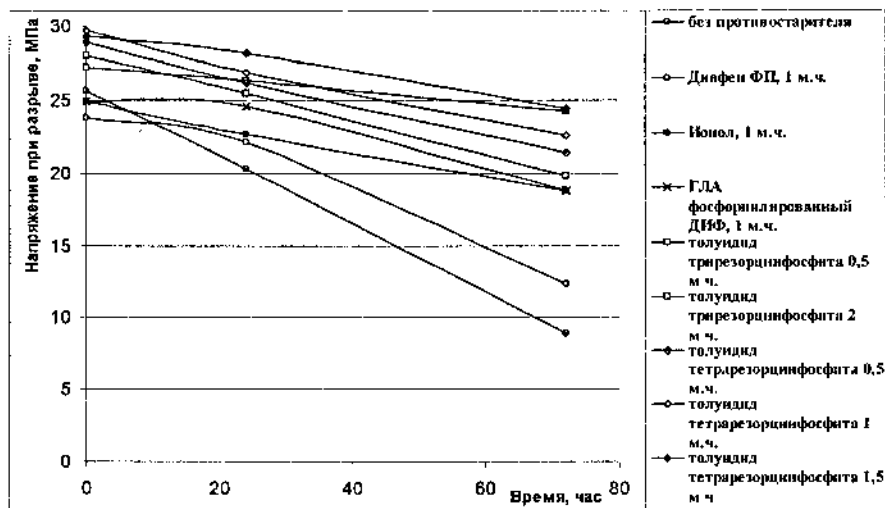
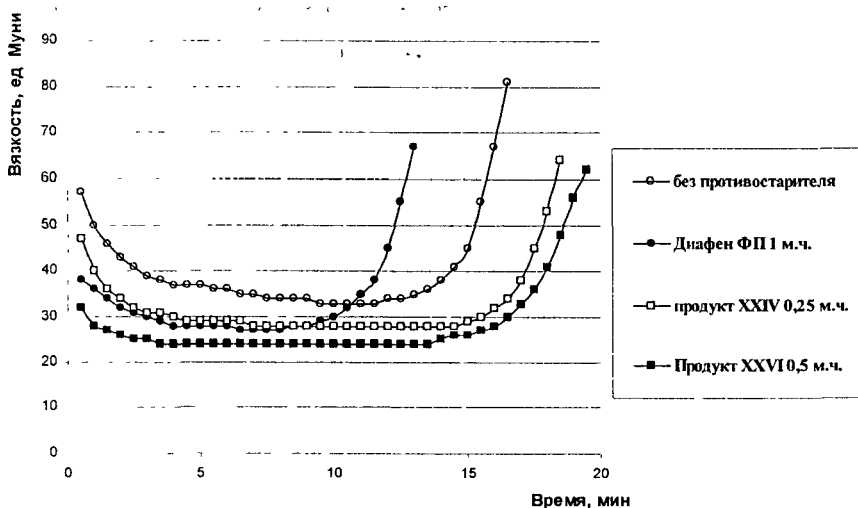


Рис. 5. Изменение прочности вулканизатов на основе СКИ-3 в процессе старения при 100°C с добавками опытных и промышленных противостарителей в различных дозировках

Все олигоамидофосфиты превосходят по эффективности промышленные противостарители аминного и фенольного типа даже в меньших дозировках. Более высокие прочностные показатели вулканизатов на основе опытных ФСП в процессе старения можно объяснить присоединением молекул олигомерного полифункционального олигомера к радикалам полимера, образующимся во время окисления, что приводит к образованию привитого полифункционального антиоксиданта, равномерно и фиксировано распределенного по полимерной матрице.

Введение олигоамидофосфитов оказывает также положительное влияние и на технологические свойства резиновых смесей, такие как вязкость и стойкость к преждевременной вулканизации (рис. 6).



**Рис. 6.** Устойчивость к преждевременной вулканизации резиновых смесей без противостарителя и содержащих опытные и промышленные стабилизаторы в различных дозировках, при 120°C

Опытные олигоамидофосфиты XXIV и XXVI, как и другие полученные продукты, замедляют преждевременную вулканизацию резиновых смесей на основе каучука СКИ-3. Оптимальной дозировкой с технологической точки зрения является 0,5 масс.ч., при которой вязкость резиновой смеси сопоставима с вязкостью стандартной смеси, а индукционный период почти вдвое больше.

## ВЫВОДЫ

1. Установлены возможности получения олигофосфитов перэтерификацией триарилфосфитов многоатомными фенолами. Показаны ограничения использования орта- и пара-бисфенолов для синтеза линейных олигофосфитов под действием триарилфосфитов. Выявлены основные закономерности взаимодействия трифенилфосфита и 5-метилрезорцина, влияние условий реакции на строение и свойства олигомеров.
2. Найдены граничные условия синтеза олигомерных фосфитов линейного строения с оптимальной молекулярной массой и строением путем перэтерификации триарилфосфитов двухосновными фенолами.
3. Разработаны условия фосфорилирования сланцевых резорцинов и активированных гидролизных лигнинов под действием ТФФ и ДИФ. Охарактеризованы новые олигофосфиты линейного и разветвленного строения.

4. Выявлены особенности взаимодействия средних олигофосфитов с первичными и вторичными моно- и ди- ароматическими и жирноароматическими аминами различного строения для проведения амидирования по феноксильным и некоторым другим группам.

5. Синтезированы ряды новых олигоамидофосфитов различного строения, в результате перэтерификации ТФФ и ТКФ резорцином, 5-метилрезорцином, смесью сланцевых резорцинов, а также продуктами их алкенилирования и активированным лигнином с последующим амидированием ариламинами: толуидином, а-нафтиламином, фенилендиамином, бензидином и N-изопропила-N'-фенил-р-фенилендиамином.

6. Показано, что новые стойкие к гидролизу олигоамидофосфиты являются эффективными стабилизаторами эластомерных композиций, не уступая промышленным антиоксидантам, а в некоторых случаях превосходя их за счет наличия различных активных центров, ингибирующих отдельные элементарные акты на разных стадиях реакций окисления полимера.

7. Выявлено, что синтезированные продукты оказывают положительное влияние на технологические свойства (замедляют преждевременную вулканизацию, понижают вязкость резиновых смесей) и комплекс физико-механических свойств (повышение прочности, динамической выносливости, эластичности, снижения модуля внутреннего трения) эластомерных композиций на основе СКИ-3.

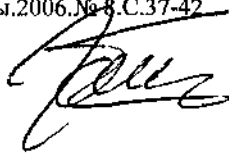
Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Алалыкин А.А., Голицына Л.А., Хитрин К.С. Фосфиты на основе простаранственно-затрудненных бисфенолов – перспективные антиоксиданты// V Российская НК по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия-99», Нижнекамск, 1999.Т.1.С71-72.
2. Алалыкин А.А., Голицына Л.А., Россинский А.П., Хитрин К.С. Эфиры фосфорной кислоты на основе алкилрезорцинов, алкенилированных пипериленом, в качестве эффективных стабилизаторов эластомерных композиций// Межрегиональная ИТК «Химическая промышленность: современные задачи техники, технологии, экономики». Нижний Новгород. 1999. Т.2. С.26.
3. Алалыкин А.А., Голицына Л.А., Хихель В.В., Хитрин К.С. Возможности утилизации гидролизного лигнина в составе эластомерных композиций// Международный экологический конгресс «Новое в экологии и безопасности жизнедеятельности». Санкт-Петербург. 2000. Т.1. С.572-573.
4. Алалыкин А.А., Хитрин К.С. Полифосфиты и олигофосфиты для стабилизации полимеров// X Международная НК «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка ВМС». II кирпичниковские чтения. Казань. 2001. С.52-53.
5. Алалыкин А.А., Голицына Л.А., Хитрин К.С. Олигомерные фосфиты на основе производных резорцина – перспективные стабилизаторы эластомерных композиций// Каучук и резина. 2001.№3. С.10-12.

6. Голицына Л.А., Алалыкин А.А., Хитрин К.С., Усков А.В. Исследование амидофосфитов в качестве стабилизаторов эластомеров// Материалы НК "И Кирпичниковские чтения". Казань, 2003. С.547.
7. Голицына Л.А., Алалыкин А.А., Хитрин К.С. Олигофосфиты для полимеров// Х НПК "Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технология". Москва, 2003. С.123.
8. Голицына Л.А., Хитрин К.С., Фукс С.Л., Алалыкин А.А. Амидофосфиты на основе лигнинов для полимеров// XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Казань, 2003.Т.2,С.369.
9. Киреев В.В., Хитрин К.С., Голицына Л.А., Алалыкин А.А. Амидофосфиты для эластомеров// Международная конференция по каучуку и резине, Москва, 2004. С.243.
10. Хитрин К.С., Алалыкин А.А. Елпашева Н.А. Олигомерные производные фосфористой кислоты на основе фенольного сырья природного происхождения и ариламинов в качестве стабилизаторов полимерных композиций// Международная конференция молодых ученых «Успехи в химии и химической технологии» М.:РХТУ им. Д.И. Менделеева, Сб. науч.тр. 2004. Т.ХVIII. № 2 (42). С.54-58.
11. Киреев В.В., Хитрин К.С., Голицына Л.А.Олигоамидофосфиты на основе резорцинов – стабилизаторы полимерных композиций// Всероссийская НПК «Наука - производство – экология, Киров, 2005. Т.2, С.135-139.
12. Киреев В.В., Хитрин К.С., Голицына Л.А.,Елпашева Н.А. Олигомерные эфиры и амидоэфиры фосфористой кислоты на основе резорцинов – стабилизаторы полимерных композиций// Международная НПК «Полимерные композиционные материалы и покрытия», Ярославль, 2005. С.71-75.
13. Киреев В.В., Хитрин К.С., Голицына Л.А., Фукс С.Л. Новые пути использования побочных продуктов гидролизной и сланцеперерабатывающей промышленности// Международная конференция «Производство. Технология. Экология», Москва, 2005. №8, Т.2, С.230-231.
14. Киреев В.В., Хитрин К.С., Голицына Л.А., Алалыкин А.А. Фосфорилированные и амидированные лигнины для стабилизации полимеров// Пласт. массы. 2006. № 4. С.29-34.
15. Киреев В.В., Хитрин К.С., Голицына Л.А. Олигомерные фосфиты на основе многоатомных фенолов и триарилфосфитов// Пласт.массы.2006.№ 8.С.37-42

Подписано в печать 21 02 07 г  
 Бумага офсетная  
 Заказ № 227

Усл печ л 1,25  
 Печать матричная  
 Тираж 100



Текст напечатан с электронной версии, предоставленной заказчиком

610000, г Киров, ул Дрелевского, 55  
 Изготовление - ООО «Фирма «Полекс»