

УДК 547.569.4 + 678.745.6 + 542.955.1

DOI: 10.15372/ChUR20180407

О реакции полисульфидов 2-трет-бутилфенола с каучуком и гептеном-1 в инертной атмосфере и на воздухе

А. П. КРЫСИН¹, А. А. НЕФЕДОВ^{1,2}, Т. Я. ГАВРИКОВА³, А. С. КИЛЬМЕТЬЕВ¹¹Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения РАН, Новосибирск (Россия)

E-mail: kap@nioch.nsc.ru

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск (Россия)³Сибирский государственный университет науки и технологий им. акад. М. Ф. Решетнева, Красноярск (Россия)

(Поступила 16.04.18; после доработки 26.07.18)

Аннотация

Нагревание гептена-1 в присутствии ди- и полисульфидов *о*-трет-бутилфенола (стабилизатор ТАБ) при температуре 200 °С в инертной атмосфере приводит к изомерным S-гептилтиофенолам с хорошим выходом. При проведении этой реакции в воздушной атмосфере образуются продукты димеризации и тримеризации гептена-1, которые, как и исходный гептен, окисляются кислородом воздуха с образованием алифатических спиртов и сложных эфиров. Возможность прививки к олефину серосодержащих фрагментов инициировала проведение экспериментов с полимерным олефином – каучуком. Термическая переработка композиций бутадиен-нитрильных каучуков в присутствии серосодержащих соединений, полученных на основе 2-трет-бутилфенола (ТАБ), сопровождается термолизом полисульфидных компонентов стабилизатора ТАБ и образованием 4-меркаптофенолов и продуктов термолиза, которые не экстрагируются из каучука, что свидетельствует об их прививке к нему. Получены технические характеристики каучука, в структуре которого содержатся фрагменты соединений, входящих в состав стабилизатора ТАБ. Показана возможность применения такого каучука с привитым антиоксидантом для изготовления изделий, контактирующих с растворителями.

Ключевые слова: ди- и полисульфиды 2-трет-бутилфенола, термолиз, реакции олефинов, графт-полимеры, прививка антиоксидантов, модифицированный каучук, его свойства

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия растет интерес к изучению реакций олефинов, в том числе полимерных молекул, обусловленный возможностью химической прививки к ним функциональных групп с удивительным изменением свойств. Это особенно заметно в случае полимерных олефинов: в ходе их химических превращений получены полимерные материалы с выдающейся стойкостью к воздействию

внешней среды. Создание таких материалов актуально для России, поскольку обеспечивает устойчивое развитие ее экономики в неблагоприятных климатических условиях.

Для освоения территорий в северной климатической зоне Якутии необходимы машины, содержащие полимерные изделия с особой прочностью и долговечностью. В числе актуальных задач ключевое место занимает улучшение механических и других свойств резин и резинотехнических изделий.

В полимерной химии стремительно развивается новое направление синтеза и производства разнообразных по свойствам долговечных графт-полимеров (graft-polymers, *англ.* graft – “прививка”). Известно, что прививка термо- и светостабилизаторов к полимерным материалам позволяет получать изделия, *работающие в экстремальных условиях эксплуатации*: при высоких и низких температурах, в вакууме, в контакте с водой, растворителями и агрессивными средами [1].

Создание графт-полимеров основано на реакциях с низкомолекулярными олефинами без использования растворителей и образования отходов, что отвечает требованиям, предъявляемым к многотоннажному полимерному производству, и основополагающим принципам устойчивого развития.

На наш взгляд, перспективно направление модификации полимеров, в котором вместо активных химических реагентов используются малотоксичные и малолетучие их предшественники: ди- и полисульфиды пространственно затрудненных фенолов. Термическая переработка полимерных композиций совместно с указанными соединениями приводит к их термолизу с образованием меркаптанов, фенок- сильных радикалов и других частиц, которые присоединяются к двойной связи олефинов [2]. Примером успешного подхода к синтезу графт-полимеров может служить получение ударопрочного полистирола с использованием 2,6-ди-*трет*-бутил-4-(3-меркаптопропил)- фенола – источника пришивающегося к полимерному остову меркаптана. Он содержит в своей структуре фрагмент пространственно затрудненного фенола, который обеспечивает стабильность и высокое качество полимерного материала [3]. К настоящему моменту накоплен удачный практический опыт использования ди- и трисульфидов фенолов для стабилизации и заметного улучшения механических свойств полимерных композиций, изготовленных из сэвилена [4], стеклонаполненного полиамида [5] и стеклопластика [6].

В двух последних работах в качестве предшественников меркаптанов использован стабилизатор тиаокафен Б (ТАБ). В ходе его синтеза из 2-*трет*-бутилфенола и дихлорида дисеры в *N,N*-диметилформамиде образуется смесь серосодержащих соединений: моно-,

ди- и полисульфидов [7]. Основными компонентами получаемой смеси являются 4,4'-тио- бис(2-(*трет*-бутил)фенол) **1** (12 %), 4,4'-ди- сульфандиилбис(2-(*трет*-бутил)фенол) **2** (30 %), 4,4'-трисульфандиилбис(2-(*трет*-бу- тил)-фенол) **3** (24 %) и 4,4'-тетрасульфанди- илбис(2-(*трет*-бутил)фенол) **4** (11 %), осталь- ное – *о,п*-моно- и *о,п*-полисульфиды 2-*трет*-бутилфенола (суммарно 6 %), а так- же полисульфиды, содержащиеся в своей струк- туре три фрагмента 2-*трет*-бутилфенола (11–12 %).

Использование стабилизатора ТАБ как источника соединений, прививающихся к мо- лекулам полимеров при их термической об- работке с образованием графт-полимеров, позволяет модифицировать разнообразные полимерные композиции. В работе [8] сообщается о способности графт-полимеров приви- ваться к металлическим проводникам за счет образования сульфидного мостика между по- верхностями покрытия и металла, стабильного при температуре до 110 °С. Подобное явление наблюдается при использовании модификато- ра ТАБ в процессе создания покрытия для металлических проводников на основе эпок- сидных смол [9]. Компоненты, образующиеся в процессе термолiza стабилизатора ТАБ, химически связываются с эпоксидной смолой, что обеспечивает высокую адгезию покрытия с поверхностью металла.

Ранее были получены данные по модифи- кации каучука прививкой к нему серосодер- жащего фенольного антиоксиданта на осно- ве ди- и трисульфидов фенолов. Однако в работе [10] отмечается негативное влияние на механические свойства полимеров анти- оксидантов, содержащих в структуре более длинные цепочки из атомов серы. По-види- мому, в структуре таких продуктов должно гармонично совмещаться восстановительное действие антиоксидантов с окислительными свойствами серы.

Авторы [10] также показали, что совмест- ное присутствие химически привитого к кау- чуку антиоксиданта из класса ароматических аминов и антиоксиданта-добавки (нафтам-2 или альнафт) в 1.5 раза повышает стойкость резин к старению и работоспособность изделий.

Стабилизатор ТАБ содержит компоненты разного механизма действия, работающие как

добавки (моносουλфид **1**), так и олигосульфиды **2–4**, способные прививаться к молекулам полимера. При изучении совместного действия ТАБ с добавками аминоксантиоксидантов обнаружены хорошие антиоксидантные свойства резин, содержащих эту смесь компонентов. К полезным свойствам антиоксиданта ТАБ относится его способность слабо влиять на механические свойства полимерной композиции [11]. Стабилизатор ТАБ, содержащий 50 % ди- и полисульфидов, также демонстрирует хорошие антиоксидантные свойства [11].

В процессе синтеза стабилизатора ТАБ, варьируя его условия получения, можно изменять соотношение добавок и прививающихся компонентов. Увеличение содержания последних достигается применением в качестве растворителя *N,N*-диметилформаида: количество моносулфидов снижается до 16 % с ростом количества образующихся ди- (34 %), три- (28 %) и тетрасульфидов (17 %) [7], что целесообразно в достижении практических показателей каучука.

В работе [12] при изучении действия стабилизирующих компонентов ТАБ на свойства получаемых резин установлено, что ТАБ является ускорителем вулканизации. Этот эффект усиливается в 1.2 раза при совместном его использовании с промышленным ускорителем вулканизации – тиурамом Д (тетраметилтиурамдисульфидом).

Цель данной работы – изучение влияния стабилизатора ТАБ с обогащенным содержанием ди- и полисульфидных компонентов на свойства каучука, а также определение химизма прививки продуктов термоллиза стабилизатора ТАБ к полимеру.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе использован бутадиен-нитрильный каучук СКН-26 АСМ, очищенный от стабилизирующих добавок путем длительной экстракции кипящим этанолом. Введение антиоксидантов в очищенный каучук осуществля-

ТАБЛИЦА 1

Эффективность фенольных антиоксидантов в каучуке СКН-26 АСМ, введенных на стадии смешения, в процессе термостарения при 100 °С в течение 120 ч (погрешность измерений не более ±5 %)

Параметр	Стабилизаторы*			
	П-23 (1.25)	<i>n</i> -Нитрозофенол (0.65)	ТАБ (2.0)	Моносулфид 1 (2.0)
Исходные образцы				
Показатели вулканизации:				
оптимум температуры, °С	143	143	143	143
время, мин	100	40	100	40
Модуль растяжения, МПа	86	76	56	52
Прочность на разрыв, МПа	26.87	30.01	26.38	30.13
Удлинение, %	630	590	690	750
Термостаренные образцы				
<i>Не подвергнутые экстракции</i>				
K_{σ}	0.45	0.56	0.87	0.67
K_L	0.21	0.22	0.49	0.26
<i>После экстракции ацетоном</i>				
K_{σ}	0.34	0.47	0.81	0.60
K_L	0.07	0.20	0.3	0.28

Примечание. K_{σ} – изменение относительной прочности при растяжении после старения, доли от исходных значений; K_L – изменение относительного удлинения после старения, доли от исходных значений.

* В скобках указано содержание стабилизатора в композиции, м. ч.

лось на вальцах, нагретых до необходимой температуры (стадия переработки).

Эффективность антиоксидантов оценивалась сопоставлением результатов исходных свойств образцов резин и стабилизированных образцов, полученных на стадии переработки и выдержанных в термошкафу в процессе термоокислительного воздействия при температуре 100 °С в течение 120 ч (табл. 1).

Видно, что ТАБ, будучи эффективным модификатором, по техническим характери-

кам заметно превосходит используемый в промышленности *n*-нитрозофенол, а по антиоксидантному действию – традиционные фенольные антиоксиданты: 2,4,6-три-*tert*-бутилфенол (П-23), моносульфид **1** и *N*-фенил-β-нафтиламин (нафтам-2), применяемые в промышленности при производстве резин. Таким образом, по сравнению с указанными выше антиоксидантами и добавками модификатор ТАБ оказывает положительное комплексное действие на резины, судя по относи-

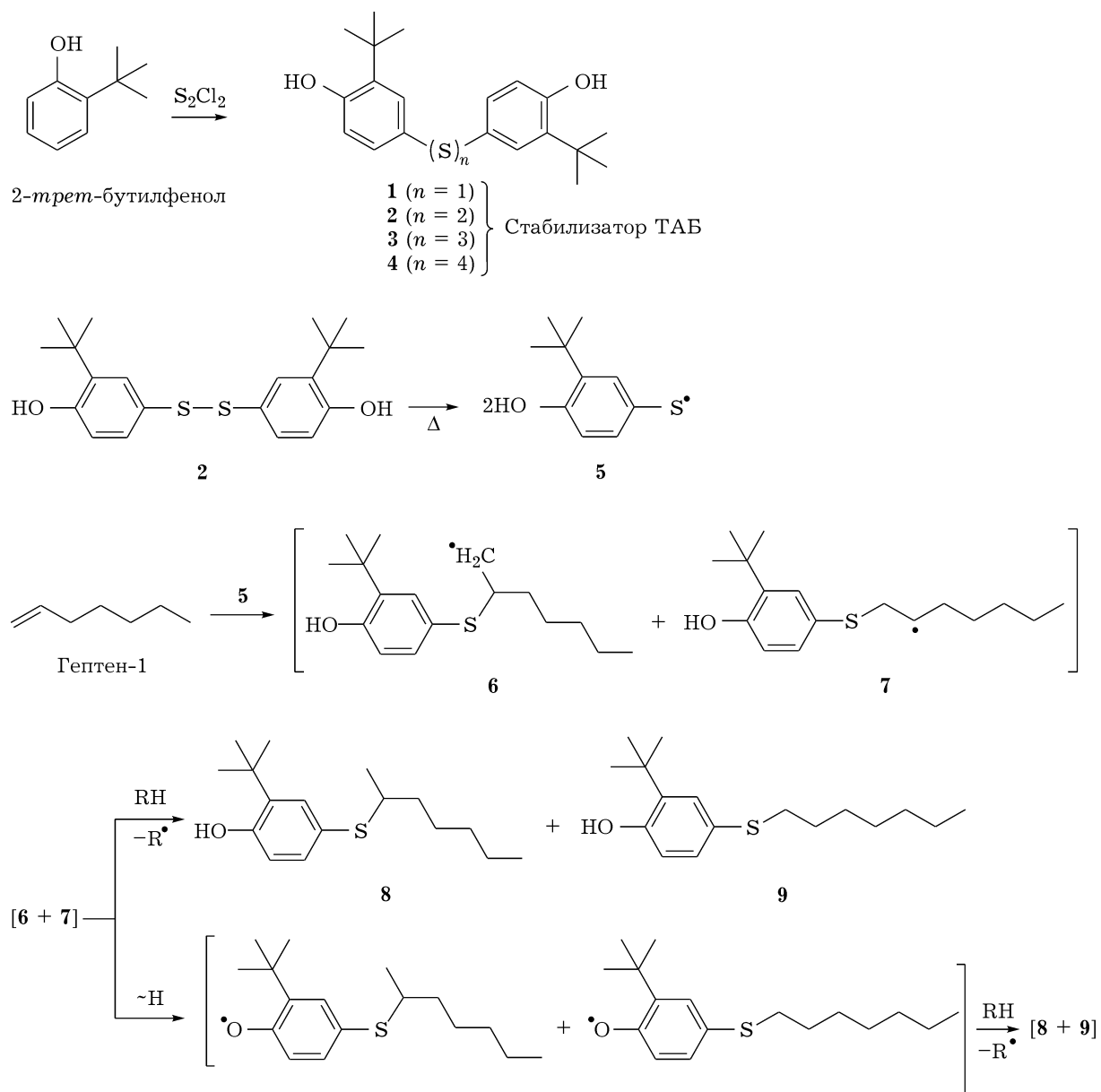


Схема 1.

тельно большему сохранению их показателей прочности и растяжения. Для определения влияния компонентов стабилизаторов ТАБ, которые не экстрагируются из полимера, часть изготовленных образцов резин перед их старением была экстрагирована ацетоном в течение 48 ч. Далее определяли механические свойства экстрагированных образцов резин после выдержки их в течение 120 ч при температуре 100 °С (см. табл. 1). Ухудшение физических показателей экстрагированных образцов по сравнению с неэкстрагированными наблюдалось во всех случаях, однако у образцов резин, содержащих ТАБ, они снизились всего на 7 % по сравнению с показателями для образцов резин, содержащих другие антиоксиданты (ухудшение свойств на 50 % и более). Таким образом, отсутствие экстракции основной массы компонентов антиоксиданта из каучука, по-видимому, указывает на возможность прививки компонентов стабилизатора ТАБ (ди- и полисульфидов) в ходе термической переработки [13]. Косвенным показателем прививки полимерных цепей каучука друг к другу в присутствии ТАБ служит снижение показателя модуля растяжения.

Для исследования процессов, протекающих при совместной термической обработке каучука и компонентов стабилизатора ТАБ, проводили модельную реакцию ТАБ с гептеном-1 в инертной и воздушной атмосфере при 200 °С.

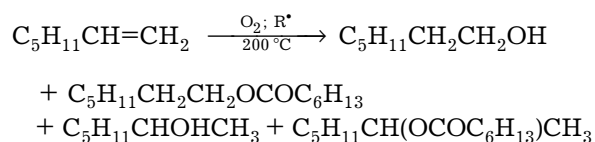
Предполагаемый путь взаимодействия компонентов ТАБ с гептеном-1 представлен на схеме 1 на примере термических превращений основного компонента ТАБ – дисульфида **2**. По этой схеме радикал **5**, образующийся в процессе термоллиза соединения **2** по связи S–S, присоединяется к молекуле гептена-1 с получением изомерных радикалов **6** и **7**, которые далее восстанавливаются под действием антиоксидантов (либо углеводов) в конечные продукты – изомерные гептилтиофенолы **8** и **9**. Эти соединения выделены с помощью колоночной хроматографии в виде смеси с молярным соотношением изомеров 7 : 1 (схема 1).

В продуктах реакции антиоксиданта ТАБ с гептеном-1 в инертной атмосфере методом ГХ-МС зафиксированы, помимо изомерных сульфидов **8** и **9** в соотношении 7 : 1 (в сумме 85 %), также 7 % моносульфида **1**, 5 % 2-трет-

бутилфенола и 3 % дигептилсульфидов. Судя по составу образующихся продуктов, возможен и минорный процесс, как и в работе [2], связанный с разрывом связи Ar–S дисульфида **2**. Он приводит к образованию 2-трет-бутилфенола и серы, дающей в реакции с гептеном-1 дигептилсульфиды.

При взаимодействии гептена-1 со стабилизатором ТАБ на воздухе при температуре 200 °С помимо основного процесса (присоединение сульфидного радикала **5** к двойной связи углерод–углерод гептена-1 с образованием соединений **8** и **9**) наблюдаются пути превращения гептена-1. Установлено, что в основном это продукты димеризации и тримеризации гептена-1 (тетрадецены, пентадецилциклогексан и изомерные ему алкилциклогексаны), а также продукты окисления этих олефинов: алифатические спирты и сложные эфиры, процесс образования которых требует более детального рассмотрения.

Первоначально можно предположить, что образование димерных олефинов, окисление гептена и этих олефинов кислородом воздуха по схеме 2 также катализируются радикалами, образующимися в процессе термической деструкции полисульфидов 2-трет-бутилфенола:



Аналогом этих процессов может служить реакция окисления олефинов кислородом воздуха до спиртов, которая протекает под действием феноксильных радикалов, образующихся из фенольных антиоксидантов (катализатор их окисления – золото на наноподложке) [14].

Другое важное и практически значимое свидетельство эффективности ТАБ как антиоксиданта – отсутствие (по данным ГХ-МС) продуктов окисления соединений **1–4**, **8**, **9** и дигептилсульфидов по атому серы (сульфонов, сульфоксидов и продуктов окислительного расщепления связи C–S). На основании этого можно сделать предположение об устойчивости компонентов ТАБ к окислению кислородом воздуха по атому серы в процессе термической переработки с каучуками и в дальнейшем возможности эксплуатации изде-

лий при повышенной температуре в воздушной атмосфере [15]. Таким образом, компоненты ТАБ не только прививаются к молекулам полимера и за счет этого устойчивы к вымыванию, но и способны сохраняться в полимерной массе при нагревании в присутствии кислорода воздуха, а потому устойчивы к удалению при окислительной деструкции, в том числе при контакте с растворителями.

Строение соединений **8** и **9** подтверждено с помощью спектроскопии ядерного магнитного резонанса (^1H ЯМР и ^{13}C ЯМР) и масс-спектрометрии высокого разрешения.

В спектре ^1H ЯМР смеси соединений **8** и **9** фиксируются ожидаемые сигналы атомов водорода ароматического фрагмента (6.59 д (H^6), 7.14 дд (H^5), 7.34 д (H^3) для соединения **8**, 6.59 д (H^6), 7.10 дд (H^5), 7.30 д (H^3) для изомерного ему соединения **9**). Мультиплетность сигналов ароматического фрагмента в соединениях **8** и **9** однозначно соответствует 1,2,4-тризамещенным бензолам. Различия в строении алкильных заместителей сказываются на величине химического сдвига сигналов H^3 и H^5 в спектрах соединений **8** и **9** (из-за близкого расположения алкилтиогруппы к обозначенным атомам водорода), но практически не влияют на величину химического сдвига сигнала H^6 , который удален от алкилтиогруппы.

В спектре ^1H ЯМР соединений **8** и **9** также присутствуют сигналы алифатических заместителей: синглетный сигнал атомов водорода *tert*-бутильной группы (1.37 м. д. для **8** и 1.39 м. д. для **9**), триплетный сигнал атомов водорода метильной группы *n*-пентильного (**8**) или *n*-гексильного (**9**) заместителей (0.86 м. д.), характеристические сигналы алифатического заместителя соединения **8** – дублетный сигнал (1.20 м. д.) атомов водорода метильной группы (SCHCH_3) и сигнал атома водорода метинового фрагмента (SCHCH_3) в виде квадруплета триплетов (2.98 м. д.), – а также характеристические сигналы алифатического фрагмента соединения **9** – сигнал атомов водорода метиленового фрагмента (SCH_2) в виде триплета (2.79 м. д.). Тот факт, что спектры ^1H ЯМР соединений **8** и **9** записывались для их смеси, объясняет трудность детализации анализа сигналов атомов водорода алифатических заместителей (установ-

ления мультиплетности, точного отнесения, определения положения сигналов диастереотопных атомов).

В спектре ^{13}C ЯМР смеси соединений **8** и **9** присутствуют ожидаемые сигналы атомов углерода ароматического фрагмента [116.80 (C^6), 136.46 (C^2), 153.93 (C^1) для соединения **8**, 116.97 (C^6), 136.67 (C^2), 153.28 (C^1) для соединения **9**] и алифатических заместителей [13.96 (CH_2CH_3), 29.35 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.45 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 44.46 (SCH), для соединения **8**, 13.97 (CH_2CH_3), 29.33 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.51 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$) для соединения **9**].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что стабилизатор ТАБ, содержащий до 80 % ди- и полисульфидов, является комплексным по действию, не окрашивающим полимеры полифункциональным продуктом и может представлять существенный интерес для производства резин, контактирующих с растворителями, поскольку обеспечивает достаточную стабильность их свойств. Это обнаружено по сопоставлению механических и антиоксидантных свойств экстрагированных и не экстрагированных ацетоном образцов каучука после их термического старения.

Исследовано превращение продуктов термоллиза компонентов антиоксиданта ТАБ в ходе прививки их к субстрату. Установлены продукты реакции ТАБ с гептеном-1, моделирующим химическое поведение каучука, в инертной атмосфере и в атмосфере воздуха. Выявлено взаимодействие гептена-1 и продуктов его димеризации и тримеризации с кислородом воздуха, которое приводит к образованию из олефинов соответствующих спиртов и эфиров. Показано, что ТАБ проявляет высокую антиоксидантную активность, существенно замедляет процесс окисления гептена-1 и предотвращает окисление алкиларил- и диалкилсульфидов – продуктов взаимодействия компонентов ТАБ с гептеном-1. Таким образом, фрагменты компонентов ТАБ, образовавшиеся в результате их прививки к полимерному субстрату, способны переносить воздействие кислорода воздуха при высокой температуре без удаления из каучука в результате окислительной деструкции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Состав смеси продуктов реакции гептена-1 с ТАБ определяли с помощью газового хроматографа Agilent 6890N с масс-анализатором Agilent 5973 при следующих условиях: 1) объем пробы 0.2 мкл; 2) хроматографическая колонка HP-5MS (30 м × 0.25 м × 0.25 мкм); 3) метод записи – с делением потока (SPLIT), 150 : 1; 4) температура инжектора 300 °С, условия нагрева – 2 мин при 50 °С, далее выдерживание при 300 °С в течение 20 мин. Общее время анализа 84.5 мин.

Спектры ^1H ЯМР и ^{13}C ЯМР записывали с помощью приборов Bruker AV-400 (рабочие частоты 400.13 МГц для ^1H) и Bruker DRX-500 (рабочая частота 125.76 МГц для ^{13}C) для растворов веществ в CDCl_3 . Химические сдвиги в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C измеряли относительно остаточных сигналов растворителя: CHCl_3 (δ_{H} 7.24 м.д. и δ_{C} 76.90 м.д.).

Колоночную хроматографию осуществляли на силикагеле Alfa Aesar (60–200 нм) с помощью петролейного эфира 40–70 (“Экос-1”, растворитель перегоняли в присутствии оксида фосфора (V)) и этилацетата (растворитель обрабатывали гидрокарбонатом натрия, хлоридом кальция, а затем перегоняли в присутствии оксида фосфора (V)).

Образцы ТАБ с содержанием ди- и трисульфидов не менее 80 % получены в стандартных условиях в Опытном химическом производстве НИОХ. В опытах использован образец гептена-1 с содержанием 99 мас. %. В работе применялись образцы антиоксидантов отечественного производства: П-23 (2,4,6-три-*трет*-бутилфенол), нафтам-2 (N-фенил- β -нафтиламин) и модификатор *n*-нитрозофенол.

Опыты по определению эффективности антиоксидантов на каучуке СКН-26 АСМ проводились на оборудовании кафедры химии и технологии переработки эластомеров Сибирского технологического университета (Красноярск). Каучук предварительно очищали от антиоксидантов многократной экстракцией этанолом. Введение компонентов в эквимолекулярных дозировках в очищенный каучук проводилось на вальцах, последующая вулканизация – на электропрессе при температуре (142±2) °С. Механические свойства образцов резин определялись по ГОСТ 9.024–74 [16]

после выдерживания в термошкафах в течение 120 ч при температуре (100±2) °С. Эффективность антиоксидантов оценивалась сопоставлением свойств исходных резин и подвергнутых термоокислительному воздействию. Часть изготовленных образцов резин перед процессом их старения экстрагировали ацетоном в течение 48 ч, затем определяли их физические показатели (ГОСТ 9.024–74) после выдержки экстрагированных образцов при температуре (100±2) °С в течение 120 ч.

Взаимодействие компонентов ТАБ с гептеном-1 в среде азота. В стальной вращающийся автоклав вместимостью 50 мл помещают раствор 1.0 г ТАБ, содержащий 80 % ди- и трисульфидов, в 10 мл гепт-1-ена. Воздух из автоклава вытесняют азотом, содержимое нагревают при вращении автоклава в течение 4 ч при температуре 200 °С. После охлаждения автоклава до комнатной температуры его содержимое выгружают. Полученный раствор анализируют с помощью газового хроматографа Agilent 6890 N. По данным ГХ, реакционная масса, без учета растворителя, содержала 77 % смеси соединения **6** и его изомера **7**, 3 % дигептилсульфидов, 5 % 2-*трет*-бутилфенола, 9 % 4,4'-тио-бис(2-*трет*-бутилфенола), 1 % 4-меркапто-2-*трет*-бутилфенола и в небольшом количестве ряд других соединений.

Смесь изомерных соединений **8** и **9** выделяли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – смесь петролейного эфира и этилацетата в соотношении от 100 : 0 до 100 : 1). Получили 0.2 г смеси продуктов **8** и **9** (молярное соотношение 7 : 1 по данным ^1H ЯМР) в виде слабоокрашенной маслянистой жидкости с пряным запахом.

2-(трет-Бутил)-4-(гептан-2-илтио)фенол, 8. Спектр ^1H ЯМР, δ , м.д. (*J*, Гц): 0.86 т (3H, $\text{SC}(\text{CH}_3)\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$, 7.0 Гц), 1.16–1.46 м (8H, $\text{SC}(\text{CH}_3)\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 1.20 д (3H, $\text{SC}(\text{CH}_3)\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$, 6.7 Гц), 1.37 с (1H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 2.98 кт (1H, $\text{SC}(\text{CH}_3)\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$, 6.7 Гц, 6.5 Гц), 4.90 уш. с (1H, OH), 6.59 д (1H, H⁶, 8.1 Гц), 7.14 дд (1H, H⁵, 8.1 Гц, 2.2 Гц), 7.34 д (1H, H³, 2.2 Гц).

Спектр ^{13}C ЯМР, δ , м.д.: 13.96 ($\text{SC}(\text{CH}_3)\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 21.00 ($\text{SC}(\text{CH}_3)\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 22.46 ($\text{SC}(\text{CH}_3)\text{H}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_3$), 26.58 ($\text{SC}(\text{CH}_3)\text{HCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 29.35 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$),

31.59 ($\text{SC}(\text{CH}_3)\text{H}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 34.45 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 36.35 ($\text{SC}(\text{CH}_3)\text{HCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 44.46 ($\text{SC}(\text{CH}_3)\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 116.80 (C^6), 124.62 (C^4), 132.78, 133.37 (C^3 и C^5), 136.46 (C^2), 153.93 (C^1).

Масс-спектрометрия высокого разрешения: найдено m/z 280.1856 [M]⁺, $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_1\text{S}_1$, вычислено M 280.1855. Масс-спектр, m/z , %: 280 (M^+ , 80), 183 (12), 182 (100), 169 (13), 167 (74), 150 (13), 139 (14), 135 (30), 107 (21), 57 (20), 41 (14).

2-(трет-Бутил)-4-(гептилтио)фенол, 9.

Спектр ^1H ЯМР, δ , м. д. (J, Гц): 0.86 т (3H, $\text{SCH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$, 7.0 Гц), 1.16–1.46 м (6H, $\text{SCH}_2(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.39 с (1H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.48–1.60 м (4H, $\text{SCH}_2(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 2.79 т (2H, $\text{SCH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$, 7.4 Гц), 4.85 уш. с (1H, OH), 6.59 д (1H, H^6 , 8.1 Гц), 7.10 дд (1H, H^5 , 8.1 Гц, 2.2 Гц), 7.30 д (1H, H^3 , 2.2 Гц).

Спектр ^{13}C ЯМР, δ , м. д.: 13.97 ($\text{SCH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 22.48 ($\text{SCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_3$), 28.56, 28.74, 29.24 ($\text{SCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 29.33 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.44 ($\text{SCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 34.51 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.76 ($\text{SCH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 116.97 (C^6), 126.41 (C^4), 129.97, 130.69 (C^3 и C^5), 136.67 (C^2), 153.28 (C^1).

Масс-спектр, m/z , %: 280 (M^+ , 100), 265 (26), 182 (20), 167 (46), 139 (23), 115 (13), 57 (44), 55 (44), 43 (37), 41 (45).

Взаимодействие компонентов ТАБ с гепт-1-еном в среде воздуха. В стальной вращающийся автоклав вместимостью 50 мл помещают раствор 1.0 г ТАБ в 10 мл гепт-1-ена. Автоклав закрывают и нагревают при вращении до 200 °С, выдерживают в течение 4 ч. После охлаждения автоклава продукты извлекают, полученную смесь анализируют с помощью газового хроматографа-масс-спектрометра Agilent 6890 N. Продукты идентифицированы по полному сопоставлению их масс-спектров со спектрами, приведенными каталогах.

В смеси содержатся соединения **8** и **9** в количестве 28 %, дигептилсульфиды (3 %), 2-трет-бутилфенол (7 %), алкены (три изомера тетрадецена – суммарно 4.7 %, пентадецен – 0.5 %), суммарно 5.2 %, алифатические спирты (1-гексен-3-ол – 9.4 %, 2-гептен-1-ол – 3.7 %, 1,2-октандиол – 0.4 %, 4,8-диметилнонанол – 0.4 %, 1,15-пентадекандиол – 3.1 %), суммарно 19 %, эфиры карбоновых кислот (0.4 %

бутениловый эфир гексановой кислоты, эфиры карбоновых кислот: $M = 244$ г/моль – 0.75 %, $M = 184$ г/моль – 2.0 %, $M = 214$ г/моль – 0.2 %, $M = 294$ г/моль – 0.3 %, в сумме 3.7 %.

Авторы выражают благодарность Химическому сервисному центру коллективного пользования СО РАН за проведение спектральных и аналитических измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Гурвич Я. А., Кумок С. Т., Лопатин В. В., Старикова О. Ф. Фенольные антиоксиданты. Состояние и перспективы. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1990. Вып. 5. 76 с. ISSN 0205-700X.
- 2 Крысин А. П., Покровский Л. М., Нефедов А. А., Шундрин И. К., Селиванов Б. А. // ЖОрХ. 2015. Т. 85, Вып. 3. С. 498. DOI: 10.1134/S1070363215030226.
- 3 Крысин А. П., Яковлев О. М., Никуличева О. Н., Фадеева В. П. // Матер. Всерос. конф. "О макромолекулярной химии". Улан-Удэ, 2008. С. 70–73.
- 4 Крысин А. П., Хлебникова Т. Б. // ЖОХ. 2011. Т. 81. Вып. 6. С. 966. DOI: 10.1134/S1070363211060144.
- 5 А. с. 1387361 СССР, 1987.
- 6 А. с. 1657517 СССР, 1989.
- 7 Крысин А. П., Егорова Т. Г., Комарова Н. И., Васильев В. Г. // ЖПХ. 2009. Т. 82, Вып. 11. С. 1817. DOI: 10.1134/S1070427209110123.
- 8 Park C. S., Lee H. J., Jamison A. C., Lee T. R. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. Vol. 8, Iss. 8. P. 5586. DOI: 10.1021/acsami.5b11305.
- 9 Крысин А. П., Яковлев О. И. // ЖПХ. 2013. Т. 86, Вып. 7. С. 1064.
- 10 Андреева А. И., Сергунова Л. И., Донцов А. А. Особенности старения и защита резин, эксплуатирующихся в физических агрессивных средах и в вакууме. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1988. Вып. 6. С. 56. ISSN 0205-700X.
- 11 Ворончихин В. Д., Гаврикова Т. Я., Гончаров В. М., Бубенев В. А., Бухтоярова Н. М. // Каучук и резина. 2003. № 1. С. 28.
- 12 Ворончихин В. Д., Гончаров В. М., Лесик Е. И. // Химия и хим. технология. 2006 Т. 49, Вып. 11. С. 42. URL: http://ctjisuct.ru/files/2006/v49_n11_2006_full.pdf (дата обращения 10.04.18)
- 13 Гурвич Я. А. Прививающиеся и олигомерные стабилизаторы для защиты резинотехнических изделий медицинского и пищевого назначения. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1989.
- 14 Alshammari H., Miedziak P. J., Davies T. E., Willock D. J., Knight D. W., Hutchings G. J. // Catal. Sci. Technol. 2014. Vol. 4, No. 4. P. 908. DOI 10.1039/c4cy0088a
- 15 Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. М.: Мир, 1988. С. 117–128.
- 16 ГОСТ 9.024–74. Единая система защиты от коррозии и старения. Резины. Методы испытаний на стойкость к термическому старению. Взамен ГОСТ 271–67; Введ. 01.07.75. URL: <http://gostexpert.ru/gost/gost-9.024-74>; https://standartgost.ru/g/ГОСТ_9.024-74 (дата обращения 10.04.18).