

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том III

## СОЕДИНЕНИЯ

1961

№ 3

### ФОСФОНИТРИХЛОРИДНЫЙ КАУЧУК

**C. M. Живухин, B. B. Толстогузов, Ю. В. Мейтин**

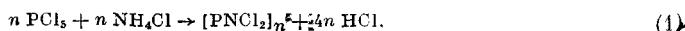
Фосфонитрихлоридный каучук (ФНХ) впервые был получен Вильхельхаусом в 1870 г. [1]. Первые относительно подробные исследования подобного каучука были выполнены Штоком в 1895 г. [2].

При хранении в обычных условиях каучук ФНХ теряет свои эластичные свойства и становится хрупким. Вопрос о старении рассматривался в целом ряде работ [3—6], однако он, по справедливому замечанию Падока [7], продолжает оставаться неясным до сих пор.

Проведенная нами работа имела целью уточнить некоторые моменты старения и стабилизации фосфонитрихлоридного каучука ФНХ.

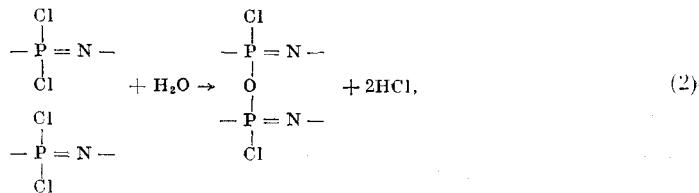
#### Экспериментальная часть

Для получения каучука ФНХ мы применяли многократно перекристаллизованный, промытый водой и дважды затем перегнанный тример  $(\text{PNCI}_2)_3$ , полученный из пятихлористого фосфора и хлористого аммония:



Полимеризацию проводили в течение 6 час. при  $320^\circ$  в хорошо промытых и высушенных ампулах. Полученный таким образом полимер ФНХ исследовался на старение.

1. Чтобы доказать правильность уравнения старения каучука ФНХ



предложенного Шлекером [6] на основании изучения термомеханических кривых, на-  
ми была предпринята попытка уловить выделяющийся по этой реакции хлористый водород.

Наши опыты подтвердили, что при старении каучука ФНХ на воздухе при обычных температурных условиях и влажности выделяется хлористый водород. Было про-  
ведено также изучение старения ускоренным методом при нагревании и действии влаги (продувка увлажненного азота). Качественный анализ поглотителей на фосфор, азот и хлор показал наличие только иона хлора. Изменение в весе образцов при уско-  
ренном старении хорошо согласуется с вычисленным по уравнению реакции (2).

2. Исследование старения каучука ФНХ проводили также методом ИК-спектро-  
скопии при помощи полуавтоматического спектрографа UR-10. Образцы каучука гото-  
вили нанесением пленки из раствора в бензоле или хлороформе на призму, изготовленную из КБг. Каучук получали полимеризацией тримера ФНХ при  $280^\circ$  в течение 18 час. и затем растворяли в течение суток при кипении соответствующего растворителя. Каучук, растворимый в бензоле, имеет средний вискозиметрический мол. вес  $<2000$ , каучук, растворимый в хлороформе, имеет мол. вес  $\sim 10^6$ . Были сняты спектры каучука до старения и каучука после семи дней старения на воздухе. Спектры приведены на рис. 1, а и б в табл. 1.

Наличие поглощения, отвечающего Р — О — Р-связи, и отсутствие поглощения, отвечающего Р — OH-связи, свидетельствуют о старении как

Таблица 1

Сравнение спектров каучука ФНХ до старения и после старения на воздухе в течение семи дней

Полоса поглощения, $\text{см}^{-1}$	Вид колебания	Наблюдения	Литера-турлан ссылка
475		Изменений нет	[8]
530		То же	[8]
590		» »	[8]
715		Незначительное увеличение интенсивности	[8, 9]
760			
900			
990		Отсутствует в спектре до старения	[8]
1340 для бензольного раствора			
1360 для раствора в $\text{CHCl}_3$		Понижение интенсивности и сужение полосы	[9]
2380 более интенсивна для раствора в $\text{CHCl}_3$		При старении интенсивность снижается	[8]
3060	Возможно $\text{NH}$ , $\text{NH}_2$ , $\text{NH}_4$	Появляется в спектре после старения, до старения отсутствует	[8]
3160	Соответствует водородной связи		
3650	ОН свободной воды	Ослабление интенсивности после старения	

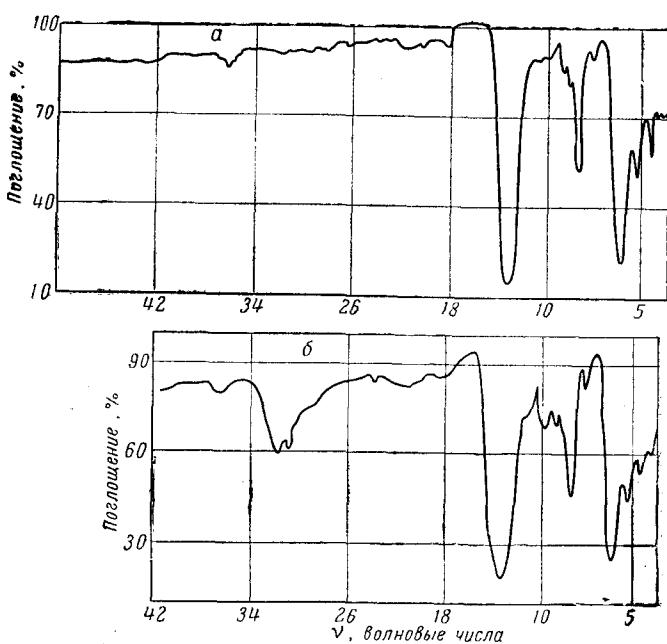


Рис. 1. ИК-спектры каучука ФНХ

а — до старения; б — после старения на воздухе в течение семи дней

процессе, ведущем к сшиванию цепей через кислородные мостики благодаря реакции гидролиза атомов Cl влагой воздуха. Понижение интенсивности поглощения, отвечающего Р = N-связи, и появление колебаний,

соответствующих NH-связи, говорит, очевидно, о процессе деструкции полимерных цепей.

Нам удалось обнаружить, что с увеличением среднего молекулярного веса каучука с 2000 до  $10^6$  происходит смещение поглощения, отвечающего P = N-связи в более коротковолновую область с 1340 до  $1360 \text{ см}^{-1}$ . Впервые данное явление для ФНХ с коэффициентом полимеризации от 3 до 6 обнаружил Краузе [10], исследуя УФ-спектры. Затем то же самое было замечено для ИК-спектров ФНХ [9] с коэффициентом полимеризации от 3 до 8. В литературе для P = N-связи в каучуке ФНХ [9] приведены значения  $1360\text{--}1380 \text{ см}^{-1}$ .

Волновое число P = N-связи, рассчитанное по формуле

$$\nu = 1307 \sqrt{f_1 / \mu_1}, \quad (3)$$

(где  $\nu$  — волновое число в  $\text{см}^{-1}$ ;  $f_1$  — силовая постоянная связи;  $\mu_1$  — приведенный атомный вес) при  $f_1 = 10$  для двойной связи получается равным  $1369 \text{ см}^{-1}$ . Из формулы (3) следует, что волновое число последовательно увеличивается при переходе от простой связи к сопряженной и далее к двойной. Очевидно, с увеличением коэффициента полимеризации при росте волнового числа, отвечающего P = N-связи, от  $1218 \text{ см}^{-1}$  для  $(\text{PNCl}_2)_3$ ,  $1305 \text{ см}^{-1}$  для тетрамера ФНХ и далее до  $1360\text{--}1380 \text{ см}^{-1}$  для каучука меняется характер связи атомов фосфора и азота.

Для доказательства, что в бензоле растворим действительно низкомолекулярный каучук ФНХ, а не маслообразные полимергомологи ФНХ, нами было проведено исследование ИК-спектров поглощения маслообразных олигомеров ФНХ, полученного по реакции (1).

Исследование показало, что полоса поглощения, отвечающая P = N-связи, для маслообразных олигомеров, по нашим данным, лежит в пределах от  $1250$  до  $1300 \text{ см}^{-1}$  (смесь олигомеров со средним коэффициентом полимеризации 11).

**Кристаллизация ФНХ каучука.** Изучая старение ФНХ каучука, мы заметили, что он при старении твердеет независимо от того, хранится ли он в экскаторе или на воздухе; при этом удельный вес изменяется следующим образом (при  $18^\circ$ ):

	Уд. вес
До старения . . . . .	1,77
После старения на воздухе . . . . .	1,96
После старения в экскаторе (над $\text{CaCl}_2$ ) . . .	2,02

Удельный вес определяли пикнометрическим методом. Было найдено, что изменения удельного веса прекращаются через 7–8 дней от начала старения (при хранении в экскаторе). Объяснение данному явлению можно было искать только в изотермическом уменьшении объема аморфного полимера, обусловленного кристаллизацией. На возможность кристаллизации ФНХ каучука указывали ранее Мейер [4] и Рено [11]. Мейер, исследуя зависимость напряжения от температуры, предположил существование аморфной и кристаллической фазы при  $18^\circ$ . Рено удавалось получать аморфные и частично кристаллические (рентгенографически) образцы каучука.

С целью доказательства, что каучук кристаллизуется при старении, нами были сняты рентгенограммы каучука, полученного полимеризацией тримера ФНХ при  $320^\circ$ . Рентгенограммы были сняты как со свежеполученного каучука, так и с хранившегося в течение месяца вместе с рентгеновской камерой в экскаторе над фосфорным ангидридом. Образец каучука для съемки был вырезан в виде столбика диаметром 0,5 мм. Рентгенограммы были получены по методике, описанной Мейером [4], но температура во время съемки была равна  $20^\circ$ . Как и следовало ожидать, рентгенограмма каучука до старения оказалась аморфной, рентгенограмма каучука после старения — частично кристаллической.

С целью изучения времени кристаллизации проводили измерения объема каучука в зависимости от времени в дилатометрах простейшей конструкции. Время кристаллизации оказалось равным 170 час., что соответствует времени кристаллизации, найденному из измерений удельного веса. Изотермическое уменьшение объема равно 0,6% на единицу объема каучука за 170 час. Температура плавления кристаллов лежит между 30—40° [2]. Их можно расплавить простым сжатием каучука руками в течение 1 мин.

**Изучение старения ФНХ каучука весовым методом.** Полагая, что при старении ФНХ каучука выделяются две молекулы хлористого водорода вместо одной молекулы воды (уравнение (2)), процесс старения должен быть связан с уменьшением веса образцов. Образцы каучука, исследуемые на старение, представляли собой пленки, полученные вальцеванием. Изменение в весе образцов оказалось зависимым от влажности воздуха, поверхности пленки каучука, ее толщины, температуры воздуха, времени вальцевания и времени старения.

**Влияние влажности на процесс старения.** При хранении пленки каучука в течение недели в эксикаторе над  $\text{CaCl}_2$  изменения в весе не наблюдалось. При влажности 60—70% изменения в весе образцов достигают за 200 час. 3,5—4% при толщине образца пленки 0,3 мм и площади продольного сечения 17,6  $\text{см}^2$ : при влажности 70—80% изменения в весе от 0,6 до 1% и при 90%-ной влажности и выше

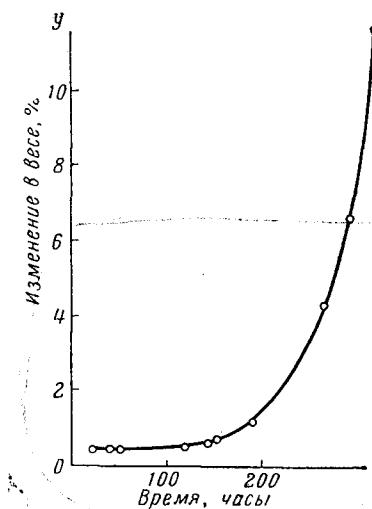


Рис. 2. Старение образцов каучука ФНХ в условиях 100%-ной влажности

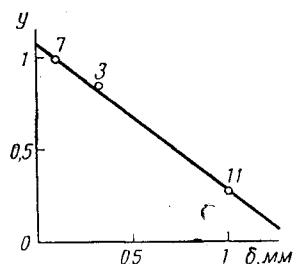


Рис. 3. Влияние толщины образцов каучука ФНХ на процесс старения при времени 200 час. (постоянной площади) продольного сечения ( $F$ )

Цифры на рис. 3, 4, 5 обозначают номера образцов

начинается увеличение в весе образцов за счет адсорбции влаги воздуха, что подтверждается также и ИК-спектрами, показавшими наличие колебаний ОН-групп свободной воды. Для образцов, хранимых в условиях 100%-ной влажности при 18°, увеличение в весе достигло 1,4% за 200 час. и 7,9% за 300 час. Полученные результаты приведены на рис. 2.

Изменения в весе зависят и от времени вальцевания, которое было принято нами равным 1—2 мин.

**Зависимость изменения в весе от размеров пленки.** В качестве величин, определяющих размер пленки, были выбраны толщина  $\delta$ , измеряемая микрометром с ошибкой  $d\delta = 0,035 \text{ мм}$  за счет смятия пленки, и площадь продольного сечения, измеряемая планиметром с точностью до  $dF = 0,009 \text{ см}^2$ . Время старения было выбрано равным 200 час.

Было найдено, что изменение в весе  $y$  (в %) равно

$$y = \frac{P - P_\tau}{P} = -0,0111 F - 0,794 \delta + 1,22, \quad (4)$$

где  $P$  — первоначальный вес;  $P_\tau$  — вес в момент  $\tau$  (час.);  $F$  — площадь продольного сечения,  $\text{см}^2$ ;  $\delta$  — толщина,  $\text{мм}$ .

На рис. 3 и 4 приведены графики, необходимые для вывода уравнения (4).

Систематическая ошибка равна

$$dy = \frac{\partial y}{\partial F} dF + \frac{\partial y}{\partial \delta} d\delta = -0,029.$$

Практически найденная абсолютная средняя ошибка равна 0,06 (проверено для 12 образцов). Прямая, рассчитанная по уравнению (4), показывает, что образцы изменяются в весе меньше с увеличением толщины и площади продольного сечения. Это характеризует старение как диффузионный процесс, идущий с поверхности, связанный с адсорбцией влаги, так как иначе становится необъяснимым уменьшение изменения в весе с увеличением площади продольного сечения.

На рис. 5 приведена зависимость изменения в весе от времени для образцов различной толщины и поверхности.

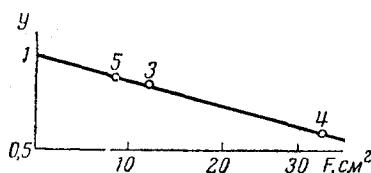


Рис. 4

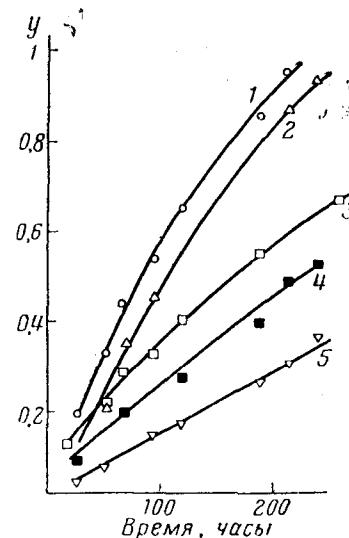


Рис. 5

Рис. 4. Влияние площади продольного сечения на процесс старения при времени 200 час. одинаковых по толщине ( $\delta$ ) образцов каучука ФНХ

Рис. 5. Влияние времени на старение различных по толщине ( $\delta$ ) и площади продольного сечения ( $F$ ) образцов каучука ФНХ

Изученные антистарители по уменьшению стабилизирующей способности располагаются следующим образом (табл. 2).

Таблица 2

Антистарители каучука ФНХ<sup>1</sup>

Наименование стабилизатора или наполнителя	Количество стабилизатора, %	$K$	Наименование стабилизатора или наполнителя	Количество стабилизатора, %	$K$
Силиконовый каучук	4,1	0,98	Полимочевина	6,8	0,89
Стеарат бария	3,7	0,93	$Sb_2O_3$	5,0	0,90
Стеарат олова	3,9	0,90	$Cr_2O_3$	43,0	0,89
Ортоборная кислота	7,0	0,90	CuO	40,0	0,81
Стеарат кадмия	2,8	0,89	$PbO_2$	30,0	0,72
Поливиниловый спирт	8,0	0,89	$Sb_2O_3$	43,0	0,76

<sup>1</sup> Данные таблицы приведены выборочно.

**Изучение старения стабилизованных образцов каучука ФНХ.** После изучения старения каучука ФНХ нами была предпринята попытка воспрепятствовать старению путем введения в каучук стабилизаторов. Было испробовано 40 различных стабилизаторов и наполнителей: стеараты металлов 2-й группы, стеарат олова,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , производные аминов и др., а также было определено действие таких наполнителей, как  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Al}$ (пудра),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и т. п.

Оказалось, что часть образцов показывает уменьшение в весе, как и чистый каучук ФНХ, а часть — увеличение в весе.

Однородность испытуемых образцов достигалась вальцеванием смеси каучук ФНХ + наполнитель на лабораторных вальцах в течение 1—2 мин.

При определении степени стабилизации  $K$  использовали уравнение (4). Если обозначить изменение в весе (в %) для чистого каучука  $y_{\text{ч}}$ , а для стабилизированного  $y_{\text{ст}}$ , то степень стабилизации будет равна  $K_1 = y_{\text{ч}} / (y_{\text{ч}} - y_{\text{ст}})$  для  $y_{\text{ст}} < 0$  и  $K_2 = (y_{\text{ч}} - y_{\text{ст}}) / y_{\text{ст}}$  для  $y_{\text{ст}} > 0$ .

В обоих случаях стабилизующая способность тем лучше, чем ближе значения  $K_1$  или  $K_2$  к единице.

### Выводы

1. Процесс старения каучука ФНХ изучался различными методами с целью получения более достоверных результатов, причем показана возможность изучения старения весовым методом, а также методом ускоренного старения под воздействием тепла и влаги.

2. Изучалось стабилизирующее действие различных веществ.

3. На основе изучения ИК-спектров показано смещение полосы, отвечающей  $\text{P} = \text{N}$ -связи, в более коротковолновую область по мере увеличения коэффициента полимеризации каучука ФНХ.

4. Установлено, что старение обусловлено двумя одновременно идущими процессами: гидролизом  $\text{P} = \text{Cl}$ -связей влагой воздуха и образованием  $\text{P} = \text{O} = \text{P}$ -связей (шивок) наряду с некоторой деструкцией полимера и кристаллизацией каучука ФНХ.

Химико-технологический институт  
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
7 VII 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. H. W i c h e l h a u s, Ber., 3, 163—166, 1870.
2. H. N. S t o k e s, Am. chem. J., 17, 275, 1895.
3. R. S c h e n c k, G. R ö m e r, Ber., 57, 1343—1355, 1924.
4. K. H. M e y e r, W. L o t m a r, G. W. P a n k o w, Helv. Chim. Acta, 19, 930—948, 1936.
5. A. M. de F i c q u e l m o n t, Compt. rend., 202, 423, 1936.
6. H. S p e c k e r, Angew. Chem., 65, 299—303, 1953.
7. N. L. P a d d o c k, Chem. and Ind., 1960, 91—92.
8. Л. Б е л л а м и, Инфракрасные спектры молекул. Изд. ин. лит., 1957.
9. N. L. P a d d o c k, H. T. S e a r l e, Advances in Inorganic Chem. and Radiochem., 1, 348—383, 1959.
10. H. J. K r a u s e, Z. Elektrochem., 59, 1004—1008, 1955.
11. P. R e n a u d, Compt. rend., 194, 2054—2056, 1932.

PHOSPHONITRILECHLORIDE RUBBER PNC  
S. M. Zhirkhin, V. B. Tolstoguzov, Yu. V. Meitin

### S u m m a r y

The aging mechanism of phosphonitrilechloride rubber has been discussed. The phenomenon was studied by a number of methods. It was found that the aging is due to two processes: 1) crystallization of the PNC rubber and 2) hydrolysis of the  $\text{P} = \text{Cl}$  bonds with the formation of  $\text{P} = \text{O} = \text{P}$  links; crosslinking and concurrent degradation thus taking place. In the IR spectra a shift in the absorption bands corresponding to the  $\text{P} = \text{N}$  bond towards the shorter wavelength region has been noted with increase in degree of polymerization (MW from  $2 \cdot 10^3$  to  $1 \cdot 10^6$ ).