

УДК 678.01:54+678.762+678.86

**СЕРУСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИФОСФИТЫ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ  
ИХ КАК СТАБИЛИЗАТОРОВ БУТАДИЕНСТИРОЛЬНЫХ КАУЧУКОВ**

**P. A. Кирпичников, З. Н. Тарасова, Н. А. Баева,  
Т. В. Федорова**

В последнее время появились сообщения о возможности применения органических соединений трехвалентного фосфора, главным образом эфиров фосфористой кислоты (фосфитов), в качестве стабилизаторов различных полимерных материалов, в том числе каучуков и резин [1—7].

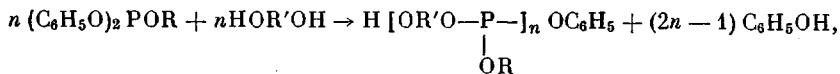
В целях повышения ингибирующих свойств фосфитов в отношении полимеров и придания им большей устойчивости некоторые исследователи [5, 8, 9] рекомендуют использовать их как стабилизаторы в виде полифосфитов.

Полифосфиты получаются поликонденсацией алкил(арил)дихлорфосфитов с различными диоксиоединениями. Реакция протекает в расплаве, в инертном растворителе в присутствии органического основания [8, 9] или на границе раздела фаз [9]. В этих условиях не удается добиться полного удаления выделяющегося при реакции хлористого водорода, что недовлетворительно сказывается на свойствах полученных полифосфитов как стабилизаторов.

Этих недостатков не имеет более удобный метод получения полифосфитов полипереэтерификации алкилариловых эфиров фосфористой кислоты диоксиоединениями [8, 10]. Полученные этим методом полифосфиты обладают довольно хорошими ингибирующими свойствами в отношении некоторых полимерных материалов, но на воздухе они гидролизуются, что затрудняет их практическое использование как стабилизаторов.

Для получения более эффективных и устойчивых к гидролизу полифосфитов, последние синтезированы нами полипереэтерификацией полных и смешанных ариловых эфиров фосфористой кислоты алкилированными диоксидифенилсульфидами.

В реакцию полипереэтерификации вводятся эквимолярные количества реагирующих веществ. Реакция протекает по схеме:



где R — C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>;

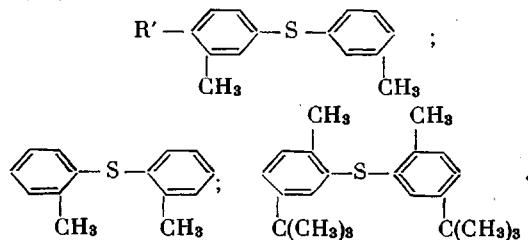
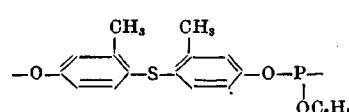
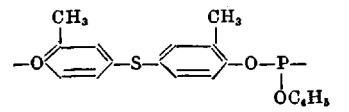
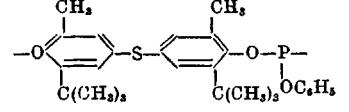
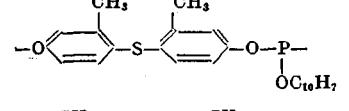
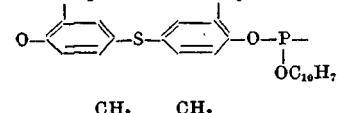
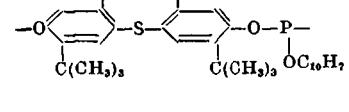


Таблица 1

Условия получения и свойства серусодержащих полифосфитов на основе алкилированных диоксидифенилсульфидов и ароматических эфиров дифенилfosфористой кислоты

Основное звено	Условия реакции	Мол. вес		Содержание Р, %		Содержание S, %	
		найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
	Азот, 260°, 2 часа; 12 мм, 150—160°, 1,5 часа; 1 мм, 160—180°, 1 час	1100	1198	8,0 7,85	7,75	8,80 8,24	8,0
	Азот, 260°, 2 часа; 12 мм, 150—160°, 1,5 часа	1210	1198	7,83 7,94	7,75	8,0 7,45	8,0
	Азот, 260—280°, 2 часа; 12 мм, 190°, 2 часа; 1 мм, 200—220°	1450	1537	6,41 5,97	6,41	6,70 6,60	6,25
	Азот, 260—280°, 2 часа; 12 мм, 190°, 2 часа; 2 мм, 210—220°, 1 час	1290	1348	7,04 7,15	6,9	7,44 7,01	7,12
	Азот, 260—280°, 2 часа; 12 мм, 190°, 2 часа; 2 мм, 210—220°, 1 час	1310	1348	7,14 6,95	6,9	7,35 7,6	7,12
	Азот, 260—280°, 2 часа; 12 мм, 200°, 2 часа; 2 мм, 200—220°, 1 час	1710	1674	5,45 5,87	5,56	5,80 5,10	5,73

Реакция протекает в две стадии: первая — при атмосферном давлении, вторая — в вакууме. Условия синтеза и свойства полученных серусодержащих полифосфитов приведены в табл. 1. Молекулярный вес полифосфитов определяли криоскопическим методом в бензole.

Серусодержащие полифосфиты представляют собой очень вязкие продукты или твердые, истирающиеся в порошок вещества желтоватого цвета. Они хорошо растворяются в бензоле, хлороформе, диоксане. Полифосфиты

Таблица 2

Серусодержащие полифосфаты

Основное звено	Содержание фосфора, %		Содержание серы, %	
	найдено	вычислено	найдено	вычислено
	7,72 7,60	7,35	15,00	14,40
	6,12 5,98	5,69	12,09 12,19	11,8
	5,90 5,79	5,20	10,00 11,00	10,90

на основе 4,4'-диокси-2,2'-диметилсульфида и 4,4'-диокси-3,3'-диметилсульфида медленно гидролизуются. Полифосфиты на основе 4,4'-диокси-2,2'-диметил-5,5'-дитрет.бутилдифенилсульфида, в которых связь O—P экранирована третичными бутильными группами, очень устойчивы по отношению к воде — они практически не гидролизуются.

Полифосфиты окисляются кислородом до соответствующих полифосфатов и при нагревании с порошкообразной серой в запаянных ампулах до 160° в течение 10 час. образуют тиополифосфаты, приведенные в табл. 2.

Все синтезированные полифосфиты исследованы в качестве противоутомителей бутадиенстирольного синтетического каучука СКС-30 АРКМ. Их ингибирующее действие оценивали по изменению значения константы скорости химической релаксации напряжения, которая однозначно характеризует устойчивость резин к термоокислительному старению. Константы скорости релаксации изучали на ненаполненных и наполненных сажей смесях. Наполненные смеси готовили на печной саже типа «Вулкан» (50 вес. %). Исследуемые полифосфиты вводили в количестве 1 вес. % на микровальцах. Результаты испытаний приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что все испытанные полифосфиты уменьшают скорость химической релаксации напряжения по сравнению с неозоном Д и таким эффективным противоутомителем, как N-фенил-N-изопропил-n-фенилендиамин (продукт 4010NA).

Особенно эффективным оказался полифосфит, полученный полипереэтерификацией трифенилфосфита 4,4'-диокси-2,2'-диметил-5,5'-дитрет.бутилдифенилсульфида. В ходе исследования выяснилось, что серусодержащие полифосфиты при использовании их совместно с фенил-β-нафтиламином (неозоном Д) проявляют синергетический эффект, что имеет большое практическое значение.

### Таблица 3

## **Влияние серусодержащих полифосфитов на константу скорости химической релаксации напряжения**

(Вулканизирующие компоненты: сера — 2 вес. %, сантокюр — 1,3 вес. %)

Каучук	Дополнительный стабилизатор, вес. %	Константа скорости релаксации напряжения $K_p \cdot 10^3$ мин. <sup>-1</sup> (воздух), $\epsilon = 60\%$
СКС-ЗОАРКМ технический (с неозоном Д)	—	3,8
СКС-ЗОАРКМ, экстрагирован- ный ацетоном	—	5,63
То же	$H [ -O \begin{array}{c} CH_3 \\   \\ O-C_6H_4 \end{array} -S- \begin{array}{c} CH_3 \\   \\ O-C_6H_4 \end{array} -O-P- ]_n OC_6H_5$ (1,0)	2,47
СКС-ЗОАРКМ, технический (с неозоном Д)	4010 NA (1,0)	2,08
То же	$H [ -O \begin{array}{c} CH_3 \\   \\ O-C_6H_4 \end{array} -S- \begin{array}{c} CH_3 \\   \\ O-C_6H_4 \end{array} -O-P- ]_n OC_6H_5$ (1,0)	2,02
»	$H [ -O \begin{array}{c} CH_3 \\   \\ O-C_6H_4 \end{array} -S- \begin{array}{c} CH_3 \\   \\ O-C_6H_4 \end{array} -O-P- ]_n OC_6H_5$ (1,0)	1,85
»	$H [ -O \begin{array}{c} CH_3 \\   \\ O-C_6H_4 \end{array} -S- \begin{array}{c} CH_3 \\   \\ O-C_6H_4 \end{array} -O-P- ]_n OC_6H_5$ (1,0)	2,14
»	$H [ -O \begin{array}{c} CH_3 \\   \\ O-C_6H_4 \end{array} -S- \begin{array}{c} CH_3 \\   \\ O-C_6H_4 \end{array} -O-P- ]_n OC_6H_5$ (1,0)	1,94
»	$H [ -O \begin{array}{c} CH_3 \\   \\ O-C_6H_4 \end{array} -S- \begin{array}{c} CH_3 \\   \\ C(CH_3)_3 \end{array} -O-P- ]_n OC_6H_5$ (1,0)	1,33
»	$H [ -O \begin{array}{c} CH_3 \\   \\ C(CH_3)_3 \end{array} -S- \begin{array}{c} CH_3 \\   \\ O-C_6H_4 \end{array} -O-P- ]_n OC_6H_5$ (1,0)	1,64
»	$H [ -O \begin{array}{c} CH_3 \\   \\ C(CH_3)_3 \end{array} -S- \begin{array}{c} CH_3 \\   \\ C(CH_3)_3 OC_{10}H_7 \end{array} -O-P- ]_n OC_6H_5$ (1,0)	2,95 *
»	$H [ -O \begin{array}{c} CH_3 \\   \\ C(CH_3)_3 \end{array} -S- \begin{array}{c} CH_3 \\   \\ O-C_6H_4 \end{array} -O-P- ]_n OC_6H_5$ (1,0)	2,00 *

\* В каучук введен наполнитель — сажа «Вулкан» (50 вес. %).

## Выводы

1. Синтезированы новые серусодержащие полифосфиты и исследованы некоторые их свойства.
2. Показано, что серусодержащие полифосфиты являются эффективными стабилизаторами для резин на основе бутадиенстирольных каучуков.
3. Обнаружен синергетический эффект при совместном их использовании с неозоном Д.

Казанский химико-технологический  
институт им. С. М. Кирова  
Научно-исследовательский институт  
шинной промышленности

Поступила в редакцию  
14 IX 1964

## ЛИТЕРАТУРА

1. L. H. Howland, B. A. Hunter, пат. США 2419354, 1947.
2. B. A. Hunter, Industr. and Engng. Chem. 46, 1524, 1954.
3. B. Peters, Rev. gen. caoutchouc, 34, 1233, 1957.
4. Л. Г. А́нгерт, П. А. Кирпичников, А. С. Кузьминский и др., Авт. свид. 151688, 1960.
5. П. А. Кирпичников, Тезисы совещания по старению и стабилизации полимеров, Изд. АН СССР, 1961.
6. Л. Г. А́нгерт, П. А. Кирпичников, А. С. Кузьминский, И. Е. Саратов, Ж. прикл. химии, 36, 2270, 1963.
7. З. Н. Тарасова, П. А. Кирпичников, Т. В. Федорова, Каучук и резина, 1963, № 10, 14.
8. В. Х. Кадырова, П. А. Кирпичников, Л. Н. Токарева, Тр. КХТИ, вып. 30, 1962, стр. 58.
9. Е. В. Кузнецов, И. М. Шермергорн, В. А. Беляева, Тр. КХТИ, вып. 30, 1962, стр. 70.
10. П. А. Кирпичников, В. Х. Кадырова, Тр. КХТИ, вып. 33, 1964, стр. 193.

---

## SULFUR-CONTAINING POLYPHOSPHITES AND THEIR UTILIZATION AS STABILIZERS OF DIVINYL-STYRENE RUBBERS

*P. A. Kirpichnikov, Z. N. Tarasova, N. A. Baeva,  
T. V. Fedorova*

### Summary

New sulfur-containing polyphosphites have been synthesized and some of their properties investigated. It has been shown that they are efficient anti-fatigue agents for butadiene-styrene rubbers. They display a synergistic effect in combination with Neozon D.