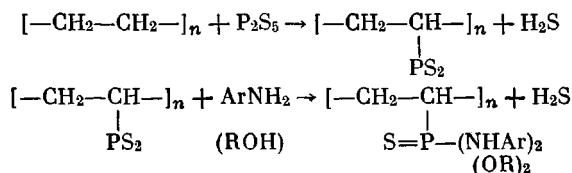


ПОЛИМЕРНЫЕ СТАБИЛИЗАТОРЫ СТАРЕНИЯ

*Г. Ф. Бебих, К. А. Романова, Я. П. Капачаускене,
В. С. Прозорович*

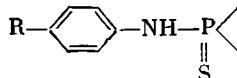
Для защиты полимеров от старения применяют в настоящее время большое число различных ингибиторов: ароматические амины, фенолы, сульфиды и соединения трехвалентного фосфора. Однако многие из них не обладают необходимой эффективностью, окрашивают полимер в процессе старения, плохо совмещаются с полимером и в процессе эксплуатации «выпотевают» на его поверхность. Высокая растворимость многих ингибиторов в воде и органических растворителях приводит к сравнительно быстрому вымыванию ингибитора из полимера. Многие из указанных недостатков могут быть устранены применением полимерных стабилизаторов [1—4].

Нами предпринята попытка синтезировать полимерные стабилизаторы путем введения в макромолекулы полимеров функциональных групп, способных участвовать в торможении окислительных процессов. Для этой цели мы использовали реакцию фосфорилирования высокомолекулярных соединений пентасульфидом фосфора, описанную в работах [5—7]. Как было показано, в результате этой реакции в макромолекулы входит $-\text{PS}_2$ -группа [5]. Эта группа является весьма реакционноспособной и легко вступает во взаимодействие с соединениями, содержащими NH - или OH -группы.



Амиды тио- и дитиофосфорных кислот являются эффективными термостабилизаторами полимеров. Сравнивая ингибирующее действие амидов полифосфорной кислоты и исходных ароматических аминов на примере окисления полиэтилена низкого давления, мы установили, что амид тиофосфорной кислоты по своей эффективности превышает известные ингибиторы, применяемые для стабилизации полиэтилена.

Как известно, применение смеси двух или нескольких ингибиторов приводит к резкому увеличению антиокислительного эффекта [8]. Синергетические смеси аминов с сульфидами, фенолов с фосфатами и другие сочетания широко применяются в практике стабилизации полимеров. Амиды дитиофосфорных кислот

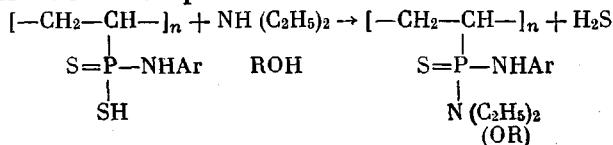


имеют несколько функциональных групп, способных участвовать в торможении окислительных процессов, поэтому их можно рассматривать как полифункциональные ингибиторы, имеющие «внутренний» синергетический эффект.

Прививку активных групп к макромолекулам полимеров мы проводили фосфорилированием полимеров пентасульфидом фосфора с дальнейшей обработкой продукта реакции первичными или вторичными ароматическими аминами, или фосфорилированием полимеров ариламидаами дитиофосфорных кислот.

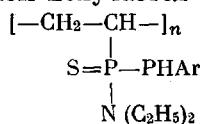
Образующиеся при фосфорилировании полимеров ариламидаами дитиофосфорной кислоты кислые SH -группы весьма реакционноспособны, легко гидролизуются, чем и обуславливается сероводородный запах фосфорилированных полимеров. Кислую SH -группу заменяли обычно на алкиламинную или алкохильную группы при взаимодействии полученных соедине-

ний с диэтиламином или спиртами

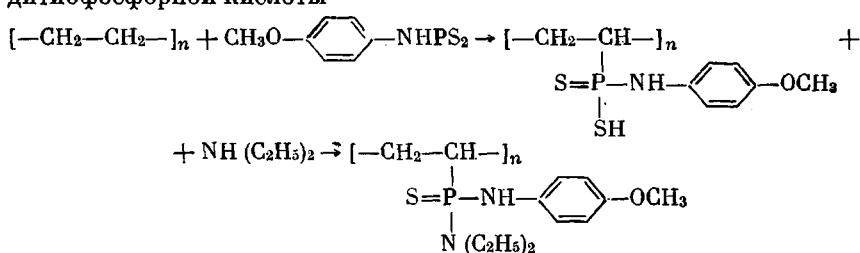


Фосфорилирование полиэтилена. Для полиэтилена в настоящее время нет еще достаточно эффективного неокрашивающего стабилизатора. Нами получен неокрашивающий стабилизатор на основе самого же полиэтилена. Для реакции был взят полиэтилен низкого давления с молекулярным весом 4500, являющийся отходом производства Новокуйбышевского завода синтетического спирта.

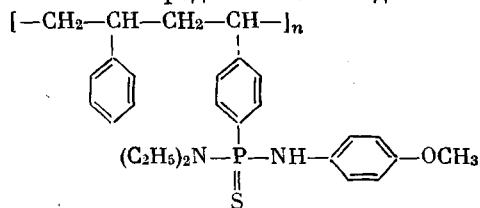
Изменяя соотношение реагентов и фосфорилирующий агент, можно получить полимерные ингибиторы с разной степенью фосфорилирования. Так, нами получены соединения, в которых один атом фосфора приходится на каждое четвертое, пятое, шестое или десятое элементарное звено полиэтилена. Содержание фосфора в соединениях изменяется от 3 до 10%. При взаимодействии фосфорилированного полиэтилена с ароматическим амином и далее с диэтиламином получается соединение состава



ИК-спектр этого соединения имеет полосы поглощения, характерные для связей $-\text{NH}$, $\text{P}=\text{S}$, $\text{P}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ($3500-3300; 750-700; 820-780 \text{ cm}^{-1}$ соответственно); $\text{Ar}-\text{NH}-\text{P}$ -группы (1280 cm^{-1}). Аналогично протекает реакция и в том случае, если полиэтилен фосфорилировать *n*-анизиламидом литиофосфорной кислоты.



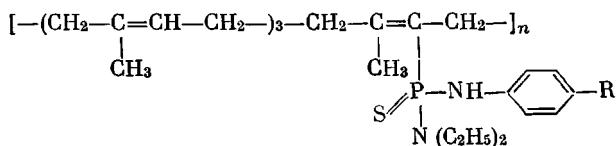
Фосфорилирование полистирола. Фосфорилирование полистирола проводили аналогично при различном соотношении компонентов в растворе хлорбензола с последующей обработкой продукта реакции ароматическим или алифатическим амином. В результате получены соединения, в которых атом фосфора входит в каждое второе или четвертое звено полимера. Как было показано ранее [5], при фосфорилировании полистирола пентасульфидом фосфора PS_2 -группа входит в *пара*-положение бензольного ядра, поэтому соединение может быть представлено в виде



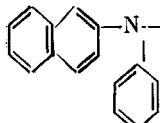
ИК-спектры поглощения этого соединения имеют полосы, характерные для связей P=S, N—H, P—Ar (750—700, 3500—3300, 1450 cm^{-1}). Содержание фосфора в фосфорилированном полимере — 4—7 %.

Фосфорилирование натурального каучука. При фосфорилировании натурального каучука пентасульфидом фосфора с последующей обработкой продукта реакции арил-(алкил)аминами, получается твердый продукт с большим содержанием серы. Вероятно, в процессе реакции происходит структурирование макромолекул каучука за счет избыточной серы. Полученный продукт мало растворим в органических растворителях, имеет т. размягч. 280°; иодное число такого каучука 64, тогда как исходного — 190.

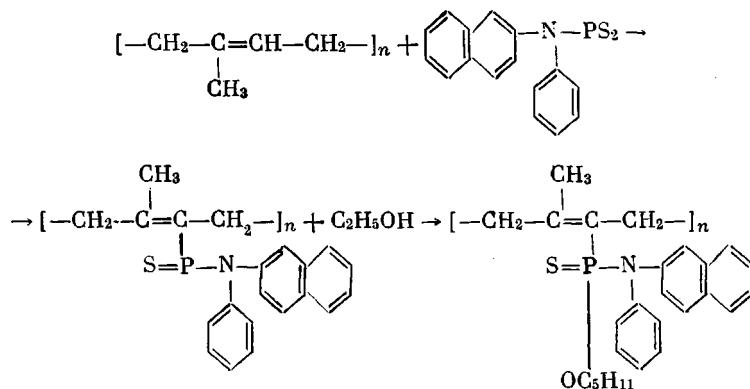
Фосфорилирование каучука ариламидами дитиофосфорной кислоты $\text{Ar}-\text{NH}-\text{PS}_2$ с последующей обработкой продукта реакции диалкиламином или спиртом, приводит к получению высокоэластичного соединения. Если фосфорилирование проводить при соотношении 1 : 4 (один атом фосфора на 4 элементарных звена каучука), то выделяется светлый высокоэластичный продукт, иодное число которого 120. Элементарный состав и ИК-спектры поглощения подтверждают следующее строение:



В аналогичных условиях проведено фосфорилирование натурального каучука (β -нафтил, фенил) амидом дитиофосфорной кислоты



на алcoxильную группу

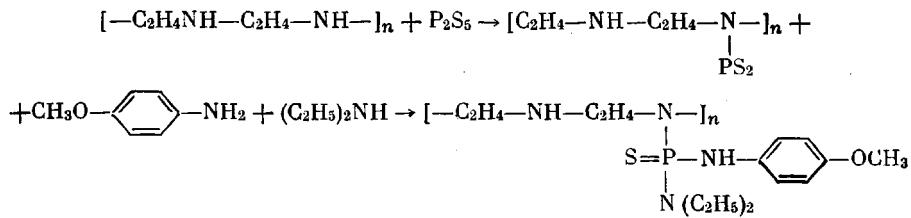


Элементарный состав и ИК-спектры поглощения соответствуют указанному составу.

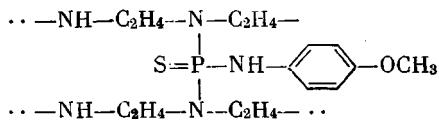
При фосфорилировании натурального каучука ариламидами тиофосфорной кислоты в соотношении 1 : 2 протекает в большей степени структурирование макромолекул, иодное число фосфорилированного каучука уменьшается до 78,4, но эластичность каучука сохраняется.

Таким образом, используя реакцию фосфорилирования каучуков ариламидами тиофосфорных кислот, можно к макромолекулам каучука привить любой ингибитор аминного или фенольного типа, выпускаемый в промышленности. Такой ингибитор, связанный химической связью с макромолекулой каучука, не будет вымываться из него в процессе переработки и улетучиваться при нагревании. Предварительные испытания показали, что подобный ингибитор обладает высокой ингибирующей активностью и не окрашивает каучук в процессе старения.

Фосфорилирование полиэтиленполиамина. Для фосфорилирования был взят полиэтиленполиамин (ПЭПА) с молекулярным весом 400. Фосфорилирование проводили при соотношении 2 : 1 и 4 : 1 (на два или четыре элементарных звена ПЭПА один атом фосфора). Затем в реакционную массу вводили *n*-анизидин и кислые SH-группы замещали на диэтиламиногруппу



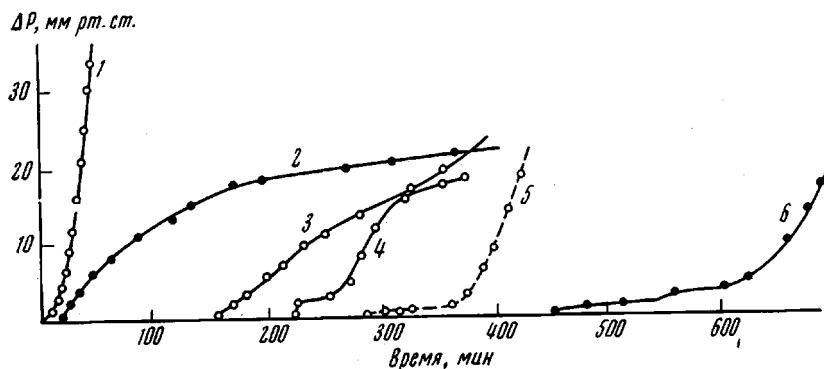
Фосфорилированный продукт выделяется в виде желтого кристаллического вещества, нерастворимого в органических растворителях, с температурой плавления 190—200°. Соединение гидролизуется водой при нагревании с выделением сероводорода. Элементарный состав и ИК-спектры поглощения подтверждают указанное строение. Нерастворимость полученного соединения можно объяснить тем, что при фосфорилировании, вероятно, происходит структурирование молекул за счет спивки поперечными связями двух молекул ПЭПА с образованием сетчатых структур



При фосфорилировании ПЭПА *n*-этоксифениламидом дитиофосфорной кислоты $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{PS}_2$ образуется вязкая масса, которая быстро затвердевает и переходит в стеклообразное хрупкое вещество с температурой плавления 30—35°. В данном случае структурирование протекает в значительно меньшей степени.

Фосфорилирование полиэтилена и полистирола лучше протекает при взаимодействии их с пентасульфидом фосфора, чем с ариламидами дитиофосфорной кислоты. В первом случае реакция протекает с большей скоростью, и в полимеры удается ввести большее количество фосфора.

Фосфорилирование натурального каучука лучше проводить арилами-дами, пентасульфидом фосфора, так как в последнем случае происходит структурирование макромолекул каучука.



Кривые поглощения кислорода полиэтиленом в присутствии различных стабилизаторов:

1 — без стабилизатора; 2—4 — с добавкой 1% фосфорилированного ПЭПА; ПЭ (1 : 5); ПЭ (1 : 4) соответственно, 5 — 3% неизбояна Д; 6 — 2% фосфорилированного ПЭ (1 : 4).

Некоторые из синтезированных нами полифункциональных высокомолекулярных ингибиторов были испытаны в полиэтилене низкого давления. Ингибиторы вводили в количестве 1%, испытание проводили при 200° и давлении кислорода 300 мм рт. ст. Из рисунка следует, что полимерные ингибиторы 3 и 4 хорошо защищают полиэтилен в процессе термоокислительной деструкции. Образец 2 (фосфорилированного ПЭПА) значительно уменьшает скорость окисления полиэтилена в процессе окисления, но период индукции для него невелик. Вероятно, для этого соединения нужна большая концентрация, чем 1%.

Экспериментальная часть

В трехгорлую колбу емкостью 0,5 л с мешалкой, обратным холодильником и термометром загружали 15 г мелкоизмельченного полиэтилена и 300 мл хлорбензола. Полиэтилен растворяли при нагревании. Затем в колбу вносили отдельными порциями 11,1 г (0,025 моля) P_4S_{10} . Реакцию вели до полного растворения пентасульфида фосфора. Затем раствор охлаждали до комнатной температуры и в колбу вносили раствор 12,3 г (0,1 моля) *n*-анизидина в 50 мл хлорбензола. Реакционную массу нагревали при перемешивании до растворения выделившегося осадка. В охлажденную реакционную массу вводили 7,3 г (0,1 моля) диэтиламина и вновь нагревали реакционную массу до прекращения выделения сероводорода. После окончания реакции и охлаждения выпадал осадок. Осадок отделяли, промывали хлорбензолом и сушили. Получали 13,6 г белого твердого вещества с т. пл. 80—100°, нерастворимого в органических растворителях. Найдено, %: P 3,87; N 4,54. Из маточника растворитель отогнали в вакууме при 20—25°/8 мм; в остатке получена светло-желтая масса (25,2 г), которая при охлаждении становится хрупкой, т. пл. 70—75°. Найдено, %: P 7,78; N 7,84. В ИК-спектре имеются полосы поглощения в области 750—700, 3500—3300; 820—780; 1280 cm^{-1} , характерные для групп P=S, NH, P—N(R)₂ и Ar—NH—P.

Остальные соединения были получены в аналогичных условиях.

Выводы

1. Фосфорилированием полимеров пентасульфидом фосфора с последующей обработкой продуктов ароматическими и алифатическими аминами получены полифункциональные полимерные ингибиторы старения. Указанным методом возможно связывать с макромолекулами полимеров различные полифункциональные группы, способные тормозить термоокислительные процессы в полимерах.

2. Полимерные ингибиторы, испытанные на полиэтилене в процессе термоокислительной деструкции, показали высокий защитный эффект.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
3 XI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Р. Алишоев, М. Б. Нейман, Б. М. Коварская, В. В. Гурьянова, Высокомолек. соед., 5, 644, 1963.
2. А. А. Берлин, В. В. Попов, Д. М. Яновский, Высокомолек. соед., 4, 1172, 1962.
3. Пат. США 2856305, 1958; 3010946, 2983708, 1961.
4. Нидерл. пат. 6410524, 1965.
5. Г. Ф. Бебих, В. К. Кусков, Высокомолек. соед., 4, 1677, 1962.
6. Г. Ф. Бебих, В. С. Линькова, С. И. Вольфович, Ж. прикл. химии, 39, 1136, 1966.
7. Г. Ф. Бебих, Т. П. Сакодынская, Высокомолек. соед., 8, 343, 1966.
8. П. И. Левин, В. В. Михайлов, Успехи химии, 39, 1695, 1970.