

УДК 541.64

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ИНГИБИТОРЫ СТАРЕНИЯ
ПОЛИМЕРОВ*Г. Ф. Бебих, В. П. Сараева*

Показано, что в сравнении с низкомолекулярным антиоксидантом (неогоном Д), высокомолекулярные ингибиторы (ВМИ), полученные фосфорилированием хлоропренового, изопренового, бутадиен-нитрильного каучуков пентасульфидом фосфора с последующей обработкой ароматическими аминами, обладают более высокими стабилизирующими свойствами. Термостабильность самих ВМИ растет с увеличением степени фосфорилирования.

Для стабилизации полимеров в настоящее время применяют большое число различных ингибиторов старения. Это в основном высокомолекулярные соединения на основе производных ароматических аминов и фенолов, фосфорорганические соединения, сульфины и др. Эффективными являются также полифункциональные ингибиторы, в молекулах которых имеется несколько активных групп, способных тормозить окислительные процессы [1].

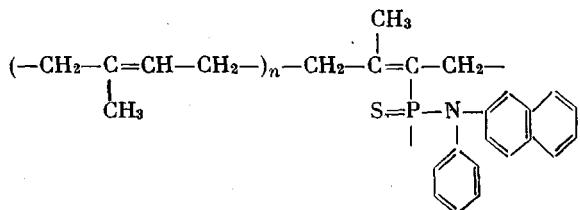
Существенным недостатком низкомолекулярных антиоксидантов является летучесть их при повышенных температурах и в условиях высокого вакуума. Высокая растворимость многих низкомолекулярных ингибиторов в воде и в органических растворителях приводит к сравнительно быстрому вымыванию ингибитора из полимера. Многие из указанных недостатков могут быть устранены применением полимерных стабилизаторов [2–7].

Нами получены высокомолекулярные ингибиторы старения (ВМИ) прививкой активных функциональных групп к макромолекулам эластомеров (хлоропреновый, изопреновый и бутадиен-нитрильный каучуки) и к макромолекулам низкомолекулярного ПЭ ($M=4500$). Прививку активных групп к макромолекулам полимеров проводили фосфорилированием их пентасульфидом фосфора с последующим взаимодействием продуктов фосфорилирования с первичными или вторичными ароматическими аминами или фосфорилированием полимеров ариламидаами дитиофосфорной кислоты [6, 7]. Каучуки лучше фосфорилировать ариламидаами дитиофосфорной кислоты, чем пентасульфидом фосфора, так как в первом случае реакция протекает без значительного структурирования, характерного для этих полимеров в реакции с C_4S_{10} . Фосфорилирование ПЭ лучше проходит при взаимодействии с пентасульфидом фосфора, чем с ариламидаами дитиофосфорной кислоты, так как реакция протекает быстрее, и в полимер удается ввести большее количество PS_2 -групп [6].

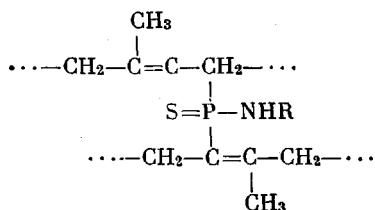
При фосфорилировании полизопренового каучука ариламидаами дитиофосфорной кислоты, изменяя соотношение реагентов и фосфорилирующий агент, можно получить ингибиторы с разной степенью фосфорилирования.

Так, например, при фосфорилировании СКИ фенил- β -нафтиламидом дитиофосфорной кислоты были получены высокомолекулярные ингибиторы, в которых один атом фосфора приходится на каждое третье (ВМИ-1) и на каждое шестое (ВМИ-2) элементарное звено макромолекулы каучука.

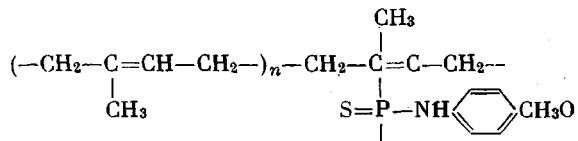
ка. Содержание фосфора изменяется в соединениях от 4 до 6 %. ИК-спектры этих соединений имеют полосы, характерные для связей P=S; P—N; P—C_{ar} (750–700, 820–780, 1450 см⁻¹). Исходя из элементного состава и ИК-спектров поглощения, получаются соединения состава



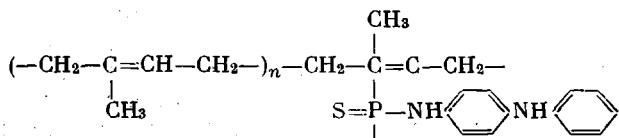
Отсутствие в ИК-спектрах поглощения ВМИ полос в области 2600–2580 см⁻¹ свидетельствует об отсутствии HS-групп в молекуле, поэтому при фосфорилировании каучука амидом тиофосфорной кислоты происходит, вероятно, сшивание каучука атомом фосфора



При фосфорилировании СКИ *n*-анизидиламидом дитиофосфорной кислоты в соотношении 1:6 получен светло-коричневый высокоэластичный продукт (ВМИ-3), иодное число (и.ч.) которого равно 250 (для исходного каучука и.ч.=264), а при фосфорилировании в соотношении 1:3 (ВМИ-4) получается высокоэластичный продукт, для которого и.ч.=180. Элементный состав и ИК-спектры поглощения подтверждают следующее строение:



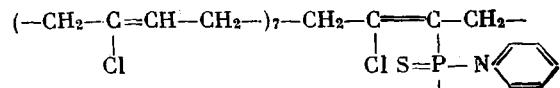
Фосфорилированием СКИ *n*-аминодифениламидом дитиофосфорной кислоты были получены ВМИ с разной степенью фосфорилирования (ВМИ-5 и ВМИ-6). Эти соединения высокоэластичны; и.ч. 193 и 210 соответственно. ИК-спектры имеют полосы, характерные для связей P=S, P—N, P—C_{ar} (750–700, 3500–3300, 1450 см⁻¹). Исходя из этого, строение таких соединений можно представить в виде



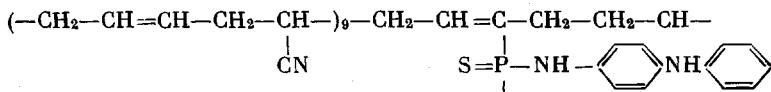
Таким образом, используя реакцию фосфорилирования каучука ариламидами дитиофосфорной кислоты, к макромолекулам каучука можно привить любой ингибитор аминного и фенольного типа. Такой ингибитор, связанный химической связью с макромолекулой каучука, не будет вымываться из него в процессе переработки и улетучиваться при нагревании [7].

При фосфорилировании хлоропренового каучука *n*-аминодифениламидом дитиофосфорной кислоты получен высокоэластичный продукт, в котором один атом фосфора находится на каждое восьмое элементарное звено

макромолекулы каучука. ИК-спектр этого соединения имеет полосы, характерные для связей $P=S$, $N-H$, $P-C_{ar}$ (750–700, 3600–3300, 1450 cm^{-1}). В фосфорилированном полимере содержится 4% фосфора. На основе элементного состава и ИК-спектра поглощения строение этого соединения можно представить в виде



При фосфорилировании бутадиен-нитрильного каучука *n*-аминодифениламидом дитиофосфорной кислоты получается высокоэластичный продукт со степенью фосфорилирования *n*=10. Соединение растворимо в бромбензоле, хлорбензоле, хлороформе. В ИК-спектре имеются полосы, характерные для связей P=S, N-H, P-C_{ar}, -C≡N (750–700, 3500–3300, 1450, 2250 cm^{-1})



Содержание фосфора в фосфорилированном полимере ~2.

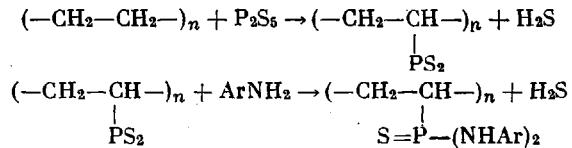
Ингибиторы ВМИ-1	ВМИ-2	ВМИ-3	ВМИ-4	ВМИ-5	ВМИ-6	ВМИ-7	ВМИ-8
Температура деструкции, °С	254	210	290	310	265	260	280

Для описанных выше высокомолекулярных ингибиторов были определены температуры деструкции на основе термогравиметрических кривых в инертном газе в диапазоне температур от комнатной до 400°. Ниже приведена зависимость термостабильности ВМИ от степени их фосфорилирования.

Видно, что более термостабильными являются ингибиторы, полученные при фосфорилировании бутадиен-нитрильного каучука. Термостабильность ВМИ на основе СКИ растет с увеличением степени фосфорилирования и в зависимости от строения амина, вводимого в молекулу ВМИ. Так, более термостабильными являются ингибиторы, полученные фосфорилированием СКИ *n*-анизидиламидом дитиофосфорной кислоты, менее — фенил-β-нафтиламидом дитиофосфорной кислоты.

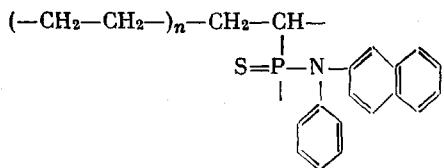
Следует отметить также, что при фосфорилировании каучуков происходит уменьшение числа двойных связей на 20–30% по сравнению с исходным, что, вероятно, связано с некоторым структурированием макромолекулы каучука за счет атомов фосфора или серы, а также должно сильно влиять на термостабильность фосфорилированных каучуков.

ПЭ фосфорилировали пентасульфидом фосфора. В результате в макромолекулы ПЭ вводилась реакционноспособная PS₂-группа [5], которая легко вступала во взаимодействие с соединениями, содержащими подвижный атом водорода (NH, OH и др.).

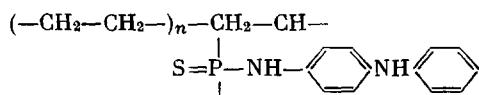


При взаимодействии полиэтилендифосфата с ароматическими аминами, например неозоном Д, получены твердые продукты с различной степенью

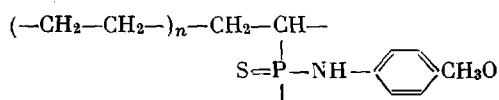
фосфорилирования в зависимости от условий реакций и выбранного соотношения реагентов ПЭ : P_4S_{10} . Нами получены ВМИ-9 и ВМИ-12, в которых содержатся фосфорные группы в каждом третьем и в каждом десятом элементарном звене макромолекулы ПЭ. ИК-спектры этих соединений имеют полосы, характерные для связей $P=S$, $P-N$, $P-C_{ar}$ ($750-700, 820-780, 1450 \text{ см}^{-1}$)



Обрабатывая ПЭ с PS_2 -группами *n*-аминодифениламином, мы получаем ингибиторы ВМИ-10 и ВМИ-14 с разным содержанием фосфорных групп



При обработке полиэтилендифосфата *n*-анизидином были получены ингибиторы ВМИ-11 и ВМИ-13, у которых фосфорная группа входит в каждое пятое и третье элементарное звено полимера. ИК-спектры поглощения имеют полосы, характерные для связей $P=S$, $N-H$, $P-C_{ar}$ ($750-700, 3500-3300, 1450 \text{ см}^{-1}$)



Ингибирующую активность полученных ВМИ исследовали в процессах термического окисления бутадиен-нитрильного каучука на термоокисительной установке при $120^\circ/300 \text{ torr}$ в сравнении с ингибирующей активностью низкомолекулярного антиоксиданта неозона Д.

Зависимость периода индукции окисления бутадиен-нитрильного каучука от концентрации ингибитора

Ингиби- тор	Период индукции, мин.					Ингиби- тор	Период индукции, мин.				
	0	1	3	5	10		0	1	3	5	10
	Концентрация ингибитора, %						Концентрация ингибитора, %				
ВМИ-1	10	160	250	210	140	ВМИ-7	10	45	205	320	210
ВМИ-2	10	65	120	205	115	ВМИ-8	10	120	320	600	315
ВМИ-3	10	80	180	280	160	ВМИ-9	10	90	260	200	115
ВМИ-4	10	100	450	395	225	ВМИ-10	10	110	270	215	125
ВМИ-5	10	60	140	270	130	ВМИ-11	10	40	175	300	180
ВМИ-6	10	80	170	290	150	Неозон Д	10	80 *	—	—	—

* Содержание неозона Д — 2%.

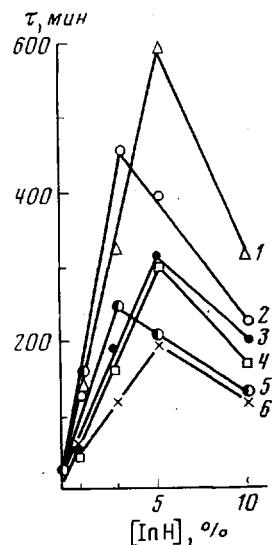
Из таблицы следует, что период индукции окисления бутадиен-нитрильного каучука, стабилизированного ВМИ, намного превышает период индукции этого же каучука, стабилизированного неозоном Д. Данные по зависимости периода индукции окисления бутадиен-нитрильного каучука от концентрации высокомолекулярного ингибитора представлены на

рисунке. Видно, что с увеличением числа фосфорных групп в макромолекулах ВМИ увеличивается и период индукции окисления бутадиен-нитрильного каучука. В молекулах ВМИ имеются функциональные группы, содержащие связи N-P и P-S. Энергия этих связей значительно меньше энергии связей C-C и C-H. Поэтому в процессах термоокислительной деструкции связи N-P и P-S будут легче разрываться с образованием малоактивных радикалов, способных рекомбинировать с радикалами R' и RO₂, с образованием неактивных продуктов. Кроме того, радикалы R' и RO_2 будут легко взаимодействовать с молекулами кислорода, также образуя неактивные продукты.

Важной особенностью высокомолекулярных ингибиторов на основе каучуков СКИ, СКН является то, что в молекулы каучука вводятся активные функциональные группы, способные тормозить термоокислительные процессы, при этом в молекулах каучука сохраняется 70–80% двойных связей. Поэтому при введении в резиновые смеси ВМИ и при последующей вулканизации в высокомолекулярную сетку резины входят фрагменты макромолекул с химически связанными молекулами ингибитора, что не изменяет физико-механических свойств резин, но значительно улучшает их термостабильность. ВМИ, вводимые нами в каучук в количестве 1,3 и 5 вес. %, фактически содержат активных групп ингибитора на порядок меньше, чем при обычном смешении с низкомолекулярными ингибиторами.

Фосфорилирование каучуков проводили при перемешивании в трехгорлой колбе емкостью 0,5 л, с обратным холодильником. В 100 мл бромбензола вносили ароматический амин навесками в расчете на 1 атом фосфора 1 атом азота. Реакцию проводили при температуре кипения бромбензола (150°) в течение 3–5 час. Навески каучука брали в расчете, чтобы присоединить фосфорную группу на каждые 3, 5, 7, 8, 10 элементарных звеньев макромолекулы каучука. Каучук предварительно растворяли в 250 мл бромбензола при нагревании и вносили полученный раствор каучука к полученному амиду дитиофосфорной кислоты. Продолжительность реакции 10 час. Бромбензол отгоняли из раствора в вакууме и получали высокозластичный продукт, который сушили в вакууме при 30–35° до постоянного веса. Получали ВМИ с различными иодными числами и степенью фосфорилирования.

ИК-спектры имеют полосы поглощения в области 750–700, 3500–3300, 820–780, 1450 cm^{-1} , характерные для групп P=S, NH, P-N, P-Car. Все эти ВМИ высокозластичны, растворяются и набухают в хлороформе, бензоле, бромбензоле и хлорбензоле.



Зависимость периода индукции окисления бутадиен-нитрильного каучука от концентрации ВМИ-8 (1), ВМИ-4 (2), ВМИ-7 (3), ВМИ-11 (4), ВМИ-1 (5) и ВМИ-2 (6)

Ингибитор	ВМИ-1	ВМИ-2	ВМИ-3	ВМИ-4	ВМИ-5	ВМИ-6	ВМИ-7	ВМИ-8	исходный СКН
Содержание фосфора, %	5,3	4,2	5	6,2	5,8	3	4	2	–
Иодное число	72	180	250	180	193	210	–	–	264

Фосфорилирование ПЭ также вели в трехгорлой колбе в растворе бромбензола при 150°. В колбу с 300 мл бромбензола загружали навеску мелкоизмельченного ПЭ в расчете на присоединение PS₂-группы на каждые 3, 5, 8 и 10 элементарных звеньев ПЭ, который растворяли при нагревании. Затем вносили отдельными порциями P₄S₁₀. Реакцию вели до полного растворения пентасульфида фосфора. Затем охлаждали раствор до комнатной температуры и в колбу вносили ароматический амин в расчете на 1 атом фосфора 1 атом азота. Реакционную массу нагревали при перемешивании до растворения выделившегося осадка. После прекращения реакции и охлаждения

выпавший осадок отделяли, промывали хлорбензолом и сушили. Из маточника отгнали растворитель, в остатке получали массу, которая после охлаждения застывала. Ниже приведены $T_{пл}$, найденные методом ДТА, и содержание фосфора в синтезированных нами ВМИ.

Ингибитор	ВМИ-9	ВМИ-10	ВМИ-11	ВМИ-12	ВМИ-13	ВМИ-14
$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	100	110	110	80	130	90
Степень фосфорилирования	1 : 3	1 : 3	1 : 5	1 : 10	1 : 3	1 : 9

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
21 IV 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Ф. Бебих, В. В. Романов, Я. П. Капачаускене, Б. И. Кудзене, Сб. Стабильность полимерных материалов и изделий из них, МДНТП, т. 2, 1970, стр. 130.
2. В. П. Кирпичев, А. И. Якубчик, Высокомолек. соед., A11, 2293, 1969.
3. В. П. Кирпичев, А. И. Якубчик, Т. М. Маглыш, Высокомолек. соед., A10, 2347, 1968.
4. Пат. США 2856305, 1958; 3010946, 2983708, 1961.
5. Нидерл. пат. 6410524, 1965.
6. Г. Ф. Бебих, К. А. Романова, Я. П. Капачаускене, В. С. Прозорович, Высокомолек. соед., B14, 446, 1972.
7. Г. Ф. Бебих, В. С. Прозорович, Авт. свид. 348581, 1972.