

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1979

Том (A) XXI

№ 3

УДК 541.64:547.241

СТАБИЛИЗАЦИЯ *цис*-1,4-ПОЛИИЗОПРЕНА НЕКОТОРЫМИ  
ОРГАНИЧЕСКИМИ ПРОИЗВОДНЫМИ КИСЛОТ ФОСФОРА

*Карпова Л. В., Тусеев А. П., Малышева Ж. Н.,  
Вальдман А. И., Нифантьев Э. Е.*

Исследован ряд новых гидролитически стойких фосфорсодержащих стабилизаторов *цис*-1,4-полиизопрена. Показана их высокая эффективность. Изучены окислительные потенциалы стабилизаторов и проведена оценка их влияния на время индукционного периода ингибионированного окисления каучука СКИ-3. Предложен возможный механизм взаимодействия тиофосфатов с *цис*-1,4-полиизопреном.

Поиск новых высокоеффективных стабилизаторов полиизопрена СКИ-3 является актуальной задачей, поскольку применяемая в настоящее время смесь антиоксидантов — N,N'-дифенил-*n*-фенилендиамина и фенил- $\beta$ -нафтиламина (неозона Д) — не в полной мере удовлетворяет промышленное производство каучука: первый — дефицитный и дорогостоящий стабилизатор, а второй недостаточно эффективен [1]. Перспективными противостоителями СКИ-3, на наш взгляд, являются органические соединения *n*-оксидифениламина и кислот трех- и пятивалентного фосфора, ряд представителей которых показал высокую эффективность [2, 4]. В настоящей работе в качестве стабилизаторов изучены производные *n*-фениламинофенилфосфористой и *n*-фениламинофенилтиофосфорной кислот. Краткая характеристика соединений приведена в табл. 1. Методы получения веществ описаны ранее [2, 4].

Одним из требований, предъявляемых к фосфорсодержащим стабилизаторам, является их гидролитическая стойкость, так как выделение полимера из раствора изопентана в условиях производства СКИ-3 осуществляется в процессе водной дегазации [5]. Нами показано, что исследуемые соединения достаточно гидролитически стойки. Оценку гидролитической стойкости веществ проводили методом потенциометрического титрования при постоянном pH [6]. Концентрация стабилизатора в водной эмульсии составляла  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Предварительное разведение вещества проводили в ацетоне. Результаты экспериментов обрабатывали по методике [7]. Из представленных в табл. 2 данных следует, что фосфорсодержащие стабилизаторы, в частности фосфиты I, IV и соответствующие тиофосфаты V и VIII, являются гидролитически стойкими соединениями, при этом последние в интервале температур 50–80° характеризуются меньшими значениями средних констант гидролиза и более высокими показателями кажущейся энергии активации и предэкспонента. В ряду изученных соединений наблюдается прямая компенсационная зависимость между  $\lg pZ$  и  $E_a$  [7, 8].

Высокую гидролитическую стойкость фосфитов подтверждают и результаты опытов, имитирующих водную дегазацию *цис*-1,4-полиизопрена. Изопентановый раствор *цис*-1,4-полиизопрена, стабилизированный фосфитами в количестве 0,8%, подвергали водной дегазации при pH 5,0. Полученный полимер измельчали и кипятили в дегазационной воде в течение

Таблица 1

**Основные физико-химические свойства исследованных фосфорсодержащих стабилизаторов**

Стабилизатор	Химическая формула $R = n\text{-C}_6\text{H}_5\text{-NH-C}_6\text{H}_4$	$M$	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	T. кип., °C/тор	$T_{\text{пл}}$	$R_f^*$
I	$\text{ROP}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	359,5	1,5839	1,184	128–133/10 <sup>-2</sup>	—	0,12
II	$(\text{RO})_2\text{P}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	471,8	1,5972	1,201	120–125/10 <sup>-3</sup>	—	0,27
III	$\text{ROP}(\text{O}-\text{C}_{10}\text{H}_7-\beta)-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	501,5	—	—	—	44–46	0,84
IV	$\text{ROP} \begin{cases} \text{S} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{C}_{10}\text{H}_7-\beta \end{cases} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	430,5	1,5856	1,190	130–134/10 <sup>-3</sup>	—	0,51
V	$\text{ROP}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2 \begin{cases} \text{S} \\ \parallel \end{cases}$	391,5	1,5980	1,178	142–145/10 <sup>-2</sup>	—	0,28
VI	$(\text{RO})_2\text{P}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \begin{cases} \text{S} \\ \parallel \end{cases}$	503,8	1,5948	1,193	135–138/10 <sup>-3</sup>	—	0,31
VII	$\text{ROP}(\text{O}-\text{C}_{10}\text{H}_7-\beta)-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \begin{cases} \text{S} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{C}_{10}\text{H}_7-\beta \end{cases}$	533,5	—	—	—	54–55,5	0,88
VIII	$\text{RO}-\text{P} \begin{cases} \text{S} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{C}_{10}\text{H}_7-\beta \end{cases} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	462,5	—	—	—	48–50	0,57

\* Силуфол, система — бензол.

Таблица 2

**Кинетические параметры гидролиза фосфорсодержащих стабилизаторов \***

Стабилизатор	Средняя константа скорости гидролиза при pH 9,0; $k_F \cdot 10^3 \text{ мин}^{-1}$ ; T, °C				$E_{\text{акт}}, \text{ккал/моль}$	$\lg pZ$	Свободная энергия, $\Delta C^\neq, \text{ккал/моль}$	Энтропия $\Delta S^\neq, \text{ккал/моль\cdotград}$
	80	70	60	50				
	I	5,9	3,4	2,0	1,2	10,6	4,2	22
II	8,0	4,5	2,7	1,9	9,8	4,0	22	-43
V	3,2	1,8	1,0	0,3	18,1	8,6	24	-21
VIII	3,6	1,3	0,9	0,6	16,1	7,4	24	-27

\* Среднеквадратичная ошибка не превышает 10%.

30 мин. После этого методом УФ-спектроскопии проводили анализ воды на содержание *n*-оксидафениламина. Отсутствие в спектрах полосы поглощения, характерной для *n*-оксидафенилендиамина (280–290 нм), свидетельствовало об отсутствии его в воде, а следовательно и о высокой гидролитической стойкости стабилизатора.

Исследованные фосфорсодержащие соединения в отличие от N,N'-дифенил-*n*-дифениламина хорошо растворимы в полиизопрене. Их растворимость при 20° составляет 3% и более, оптимальная дозировка фосфитов, определенная по степени деструкции при ускоренном термическом старении каучука, — 0,4–0,8 вес. %. Введение этих соединений в каучук позволяет получить образцы СКИ-3, по комплексу свойств не уступающие стандартным, в том числе по показателям термоокисления в атмосфере кислорода и длительного хранения при нормальных условиях (табл. 3 и 4).

С целью изучения механизма стабилизации СКИ-3 выбранными фосфорсодержащими соединениями определены их окислительные потенциа-

Таблица 3

Влияние антиоксидантов на свойства *цис*-1,4-полиизопрена при длительном хранении (нормальные условия) \*

Стабилизатор	Содержание стабилизатора, вес. ч./100 г каучука	Молекулярные параметры каучука		Пластичность по ГОСТ 415-53	Эластическое восстановление, мм	Вязкость по Муни	Сопротивление разрыву, MPa		Удлинение, %	
		[η] в гексане, дж/г	растяжимость в толуоле, %				20°	100°	относительное	остаточное
I	0,5	2,3	99	0,38	1,4	70	34	24	800	15
		2,2	99	0,37	1,5	72	36	25	860	14
		2,2	99	0,40	1,3	68	32	24	820	13
III	0,5	2,4	99	0,35	1,6	71	35	25	800	13
		2,4	99	0,34	1,9	72	34	25	900	12
		2,4	99	0,35	1,7	67	34	25	820	13
IV	0,5	2,3	99	0,34	1,8	78	34	24	990	9
		2,3	99	0,36	1,7	72	34	22	900	12
		2,3	100	0,37	1,6	74	34	23	860	10
VI	0,9	2,9	99	0,33	1,7	75	34	26	920	8
		2,7	100	0,38	1,5	70	34	23	910	10
		2,7	99	0,43	1,3	78	34	23	820	11
ДФФД ** + + неозон Д	0,25+0,5	2,6	99	0,35	1,8	71	33	23	820	10
		2,6	98	0,33	1,8	72	36	23	920	10
		2,6	99	0,35	1,7	68	33	24	880	10

\* Свойства исходного каучука и через 6 и 12 месяцев хранения соответственно.

\*\* N,N'-дифенил-п-фенилендиамин.

Таблица 4

Деструкция каучука СКИ-3 при термическом окислении в атмосфере кислорода

Антиокси-дант *	Коэффициент деструкции **					Индекс сохранения пластичности по Уоллесу при 140° в течение 30 мин.	
	время окисления, мин.						
	480	240	120	60	30		
	температура, °C						
	100	110	120	130	140		
I	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04	80	
II	0,02	0,02	0,02	0,04	0,04	84	
IV	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	79	
VI	0,02	0,02	0,02	0,04	0,04	78	
ДФФД	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04	82	

\* Содержание антиоксидантов в каучуке составляло 0,5 вес. % (ДФФД — 0,2 вес. %).

\*\* Коэффициент деструкции — разность обратных значений характеристической вязкости окисленного и исходного образцов каучука.

лы и индукционные периоды окисления *цис*-1,4-полиизопрена. Известно, что наиболее эффективными являются антиоксиданты с окислительным потенциалом 0,40–0,60 В и антиозонанты с окислительным потенциалом 0,20–0,30 В [9–12]. Для сравнения приведены окислительные потенциалы промышленных стабилизаторов, применяемых для каучука СКИ-3.

Оксилительные потенциалы веществ определяли на полярографе ОН-102 (Венгрия). За меру окислительного потенциала был выбран потенциал полуволны  $E_{1/2}$  на кривой сила тока — потенциал [13, 14]. Для обеспечения стационарной диффузии вещества к электроду опыты проводили на врачающемся дисковом платиновом электроде в  $1 \cdot 10^{-3}$  н. рас-

Таблица 5

**Влияние природы стабилизатора на их окислительные потенциалы  
и индукционные периоды окисления *цис*-1,4-полизопрена**

Стабилизатор *	$E_{1/2}$ , в		Индукционный период окисления каучука, мин.	Стабилизатор *	$E_{1/2}$ , в		Индукционный период окисления каучука, мин.
I	0,40	0,61	383	VI	0,44	0,73	280
II	0,35	0,60	392	VII	0,50	0,73	278
III	0,40	0,67	390	VIII	0,48	0,69	290
IV	0,24	0,58	420	Неозон Д	0,65		8
V	0,55	0,82	360	ДФФД	0,27	0,52	460

\* Концентрация стабилизатора в каучуке  $2,5 \cdot 10^{-2}$  моль/кг; температура окисления 130°, атмосфера — кислород.

творе стабилизатора в этиловом спирте. В качестве фона (индифферентного электролита) выбран 0,1 н. раствор  $\text{LiClO}_4$ . Для сравнения применен серебряный электрод в растворе фона.

Установлено, что, как и стабилизатору  $N,N'$ -дифенил-*n*-фенилендиамину, изученным соединениям свойственны две полуволны окислительного потенциала (табл. 5). Очевидно, первая характеризует протонодонорные свойства аминного фрагмента, а вторая — процесс безрадикального окисления трехвалентного фосфора (у фосфитов) и тиофосфорильной группировки (у тиофосфатов). Из представленных данных видно, что

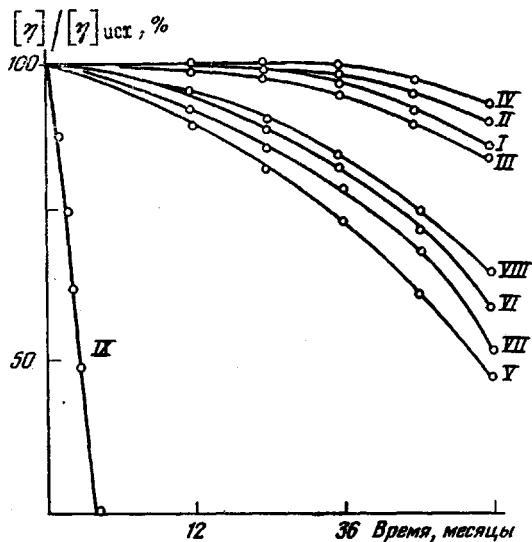


Рис. 1. Изменение характеристической вязкости каучука СКИ-3, стабилизированного фосфитами и тиофосфатами, свойства которых приведены в табл. 1. Содержание стабилизаторов  $1,5 \cdot 10^{-2}$  моль/кг (IX — каучук стабилизирован неозоном Д)

фосфиты по значениям окислительного потенциала и индукционному периоду окисления более близки к  $N,N'$ -дифенил-*n*-фенилендиамину, чем тиофосфаты, что и объясняет их более высокие стабилизирующие свойства. Наилучшими свойствами обладает фосфит IV.

Разница в стабилизирующем действии фосфитов и тиофосфатов особенно заметна по изменению характеристической вязкости пленок каучука при длительном хранении (рис. 1). Каучук, стабилизированный тиофосфатами, через 3 года хранения полностью деструктировал и потерял свой-

ства полимера. Следовательно, фосфиты по сравнению с тиофосфатами более активны в отношении безрадикального разложения гидроперекисей *цис*-1,4-полиизопрена. Механизм действия фосфитов довольно подробно описан в литературе [15]. Для изучения поведения тиофосфатов исследовали взаимодействие *цис*-1,4-полиизопрена с тиофосфатом V при термическом старении.

Показано, что в процессе теплового старения СКИ-3 фосфиты практически не взаимодействуют с полимером, тогда как тиофосфаты реагируют с ним и образуют «подвески» за счет присоединения по двойным связям. Так, при прогревании полиизопрена и стабилизатора V, взятых в весовом

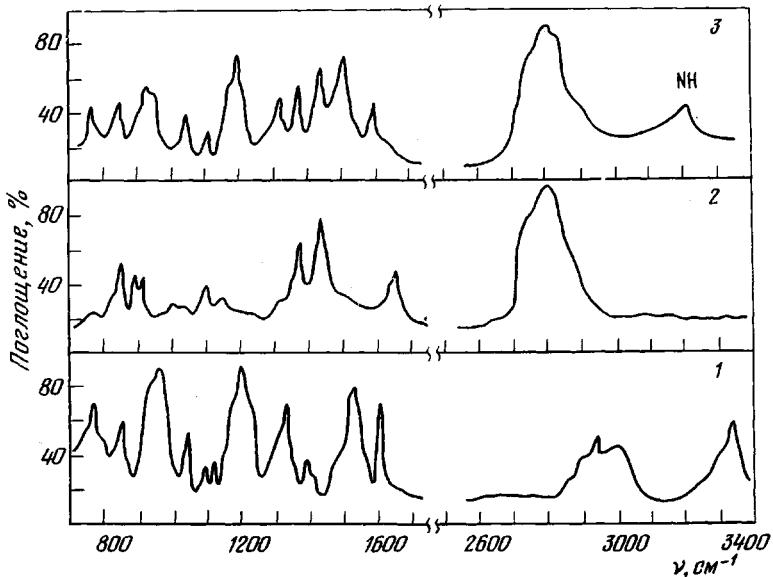
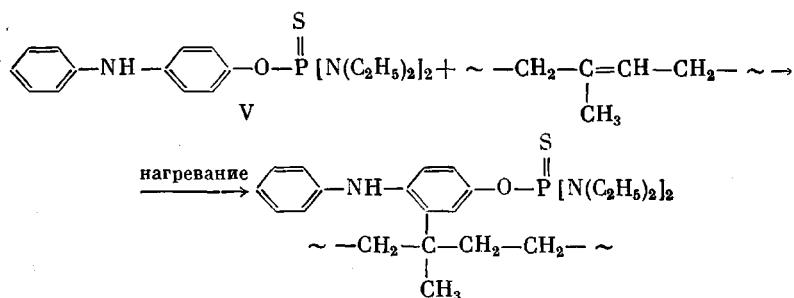


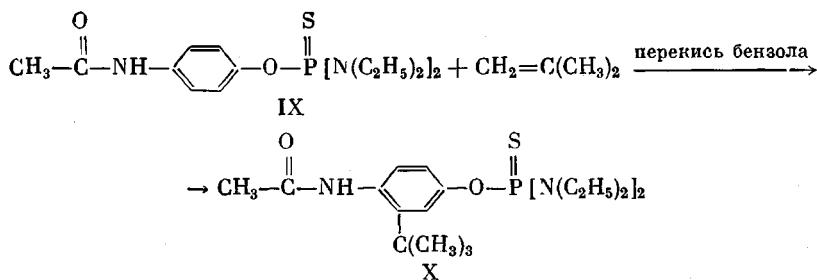
Рис. 2. ИК-спектры продуктов модификации полиизопрена:

1 — тиофосфат V, тонкий слой; 2 — полиизопрен, полученный в ампуле, пленка; 3 — полиизопрен, прогретый в смеси с тиофосфатом V, после трехкратного пересаждения из раствора полимера в толуоле спиртом, пленка

отношении 2 : 1, при температуре 140–150° в течение 3 час. проходит практически полное присоединение тиофосфатов к полимеру, о чем свидетельствуют данные спектроскопии. В ИК-спектре модифицированного полиизопрена (рис. 2) исчезает поглощение в области 1640  $\text{cm}^{-1}$ , характеризующее двойные связи, и сохраняются группировки, свойственные стабилизатору:  $-\text{P}-\text{O}-\text{арил}$  ( $1200 \text{ cm}^{-1}$ ), бензольные кольца (1530 и  $1605 \text{ cm}^{-1}$ ), NH-группа ( $3335 \text{ cm}^{-1}$ ) и др., при этом наблюдается сдвиг линий поглощения в область низких частот. Присоединение тиофосфата идет, по-видимому, по *ортого*-атому углерода фениленового радикала



Сказанное выше подтверждается на модельной реакции *бис*-диэтиламида *n*-ацетамидофенилтиоффорной кислоты (IX) и изобутилена



Спектр ПМР тиофосфата IX содержит следующие группы сигналов (спектрометр «Tesla», 80 МГц, внутренний свидетель гексаметилдисилоксан,  $\text{CCl}_4$ ): 0,99 м.д.—триплет метильных протонов этильных фрагментов с  $^3J$  (НН) 6,9 Гц; 2,84 и 2,96 м.д.—центры квартетов метиленовых водородов с  $^3J$  (НН) 6,9 Гц и  $^3J$  (PNCH) 9,6 Гц; 6,74 м.д.—дублет ароматических мета-протонов (по отношению к тиофосфорилу) с  $^3J$  (НН) 6,7 Гц; 7,52 м.д.—дублет ароматических орто-протонов с  $^3J$  (НН) 6,7 Гц; 7,80 м.д.—сигнал протонов NH-группы, 1,99 м.д.—синглэт протонов ацетила. В спектре ПМР соединения X ослаблена интенсивность сигнала 7,52 м.д., характеризующего орто-протоны, и появляется синглэт 0,82 м.д., свойственный протонам группы  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ . В аналогичной реакции тиофосфата V и изобутилена подобное течение реакции методом ПМР установить не удается, так как сигналы орто-протонов фениленового звена тиофосфата V перекрыты сигналами протонов фенила.

Ранее показано [16], что при стабилизации резин из СКИ-3 фосфитами, содержащими остатки *n*-оксидифениламина, в процессе старения наблюдается повышение теплостойкости и динамической выносливости вулканизаторов. Авторы объяснили данное явление образованием промежуточных структур с повышенной ингибирующей активностью. Рассмотренные выше данные позволяют предположить, что такими структурами могут быть фрагменты вулканизационного полизопрена, модифицированные тиофосфатными производными *n*-оксидифениламина, частично образующимися в процессе серной вулканизации вследствие присоединения серы к фосфитам.

Волжский завод синтетического каучука  
Волгоградский политехнический институт  
Всесоюзный научно-исследовательский  
и конструкторско-технологический институт  
резиновой промышленности

Поступила в редакцию  
27 II 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

- Л. В. Карпова, Ю. А. Львов, Е. Е. Сендерская, Н. П. Терещенко, Каучук и резина, 1976, № 9, 31.
- Э. Е. Нифантьев, А. П. Тусеев, С. Ю. Сизов, Л. В. Карпова, Ж. прикл. химии, 49, 2509, 1976.
- В. Л. Рудковский, Л. В. Карпова, К. Б. Пиогровский, А. П. Тусеев и др., Авт. свид. 512219, 1974; Бюлл. изобретений, 1976, № 16, 81; Авт. свид. 523121, 1974; Бюлл. изобретений, 1976, № 28, 68.
- А. П. Тусеев, Кандидатская диссертация, Москва, МГПИ им. В. И. Ленина, 1975.
- В. С. Шеин, В. Д. Баженов, В. О. Рейсфельд, Н. Ф. Сотников, Процессы, технология и аппаратурное оформление дегазации стереорегулярных каучуков. Тематический обзор ЦНИИТЭНефтехим, 1977, стр. 5.
- L. Larsson, Acta chem. scand., 11, 1131, 1957.
- C. M. Марков, А. М. Полехин, Н. А. Лошадкин и др., Ж. общ. химии, 36, 1098, 1112, 1966.
- С. З. Рогинский, Л. Б. Розенкевич, Ж. физ. химии, 1, 293, 1930.
- D. S. Davis, R. L. Goldsmith, A. K. Gupta, I. R. Lester, J. Chem. Soc., 1956, 4926.
- C. M. Doede, Rubber Chem. and Technol., 12, 287, 1939.
- T. Furukawa, Rev. gen. caoutchouc et plast., 46, 739, 1969.
- T. Furuno, T. Ree, H. Eyring, J. Phys. Chem., 63, 1940, 1959.
- Я. Гейровский, Я. Кума, Основы полярографии, «Мир», 1965, стр. 559.

14. Т. А. Крюкова, Полярографический анализ, Госхимиздат, 1959, стр. 772.  
15. Д. М. Победимский, Докторская диссертация, Казань, Казанский ХТИ им. Кирова, 1977.  
16. А. М. Огерель, С. Н. Лопастейский, В. П. Букалов, А. П. Тусеев, Каучук и резина, 1976, № 12, 25.
- 

STABILIZATION OF *cys*-1,4-POLYISOPRENE BY CERTAIN ORGANIC  
DERIVATIVES OF PHOSPHORIC ACIDS

Karpova L. V., Tuseev A. P., Malysheva Zh. N.,  
Valdman A. I., Nifantiev E. E.

S u m m a r y

A number of new hydrolytically stable phosphorous-containing stabilizers of *cys*-1,4-polyisoprene has been investigated. Their high efficiency is shown. The oxidative potentials of stabilizers are studied and their effect on the induction period of the inhibited oxidation of a SKI-3 grade rubber is estimated. A possible mechanism of the interaction of thiophosphates with *cys*-1,4-polyisoprene is presented.

---