

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ С МОНОГЛИЦИДИЛОВЫМ ЭФИРОМ *трет*-БУТИЛФЕНОЛА В КАЧЕСТВЕ ПРОТИВОСТАРИТЕЛЯ РЕЗИН

© И. Б. Шилов¹, А. И. Хазиев², А. А. Бурков¹, Л. Ю. Кутявина¹, М. А. Вохмянин¹

¹ Вятский государственный университет (ВятГУ),
610000, г. Киров (обл.), ул. Московская, д. 36

² ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк»,
613040, г. Кирово-Чепецк, р-н Кирово-Чепецкий, пер. Пожарный, д. 2
E-mail: ishi124@yandex.ru

Поступила в Редакцию 6 марта 2020 г.

После доработки 5 декабря 2021 г.

Принята к публикации 5 декабря 2021 г.

Получен продукт взаимодействия фосфористой кислоты с моноглицидиловым эфиром трет-бутилфенола, реакция проведена в мягких условиях без применения растворителей и катализаторов. Аддукт исследован методами инфракрасной спектроскопии и термогравиметрии. Синтезированный аддукт исследован в составе резин на основе бутадиен-метилстирольного каучука, в частности определяли упругопрочностные характеристики резин, сопротивление раздиру, усталостную выносливость и стойкость к старению. Продукт взаимодействия фосфористой кислоты с моноглицидиловым эфиром трет-бутилфенола рекомендовано использовать в качестве противостарителя резин.

Ключевые слова: *противостаритель; эпоксидное соединение; фосфористая кислота; резина; старение; продукт взаимодействия фосфористой кислоты с моноглицидиловым эфиром трет-бутилфенола*
DOI: 10.31857/S0044461821120021

Задача увеличения срока эксплуатации изделий из полимеров, в частности из эластомеров, была и остается актуальной. Одной из основных причин ограничения срока эксплуатации таких изделий является старение полимеров [1]. Эффективным способом замедления старения полимеров является применение противостарителей, причем для долгосрочной защиты полимеров требуются противостарители с низкой летучестью [2].

К противостарителям, в частности, относятся эфиры фосфористой кислоты. В их присутствии подавляются окислительные процессы, протекающие по свободно-радикальному механизму, реакции пероксидных радикалов с молекулами эластомера и реакции вырожденного разветвления. Эфиры фосфористой кислоты в некоторых случаях ингибируют каталитическое действие соединений металлов переменной валентности в процессе окисления [3]. Известно использование эфиров фосфористой кислоты и в качестве противоутомителей резин. Так, в

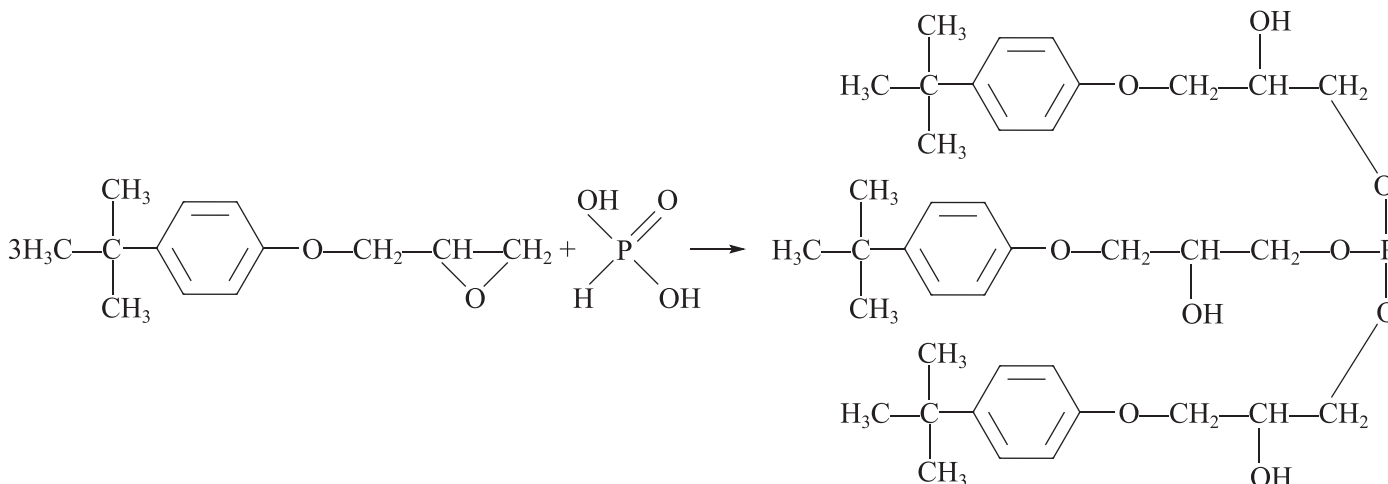
работе [4] синтезировано и исследовано в качестве противостарителей и противоутомителей резин шесть эфиров фосфористой кислоты. Показано, что они более эффективны, чем 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенол, который обычно используется в резиновой промышленности. Фосфорорганические соединения, в том числе и эфиры фосфористой кислоты, подавляют горение полимеров [5–8]. Известно применение эфиров фосфористой кислоты в резинах, пластиках и восках [9]. Эфиры фосфористой кислоты не окрашивают полимеры [3], их можно применять в составе полимерных материалов, предназначенных для изготовления белых и цветных изделий.

Эфиры фосфористой кислоты получают взаимодействием треххлористого фосфора с алкоголятами натрия или со спиртами в присутствии акцепторов хлористого водорода.* Недостатком этого метода

* *Нифантьев Э. Е.* Химия фосфорорганических соединений. М.: Изд-во МГУ, 1971. С. 14.

является использование токсичного треххлористого фосфора и больших количеств горючих растворителей. Целесообразно получение фосфорсодержащих противостарителей полимеров без применения токсичного треххлористого фосфора и растворителей.

Цель работы — получение продукта взаимодействия фосфористой кислоты с глицидиловым эфиром *трет*-бутилфенола и его исследование в качестве противостарителя резин.



Для получения ФК-БФ в реактор загружали $0.2 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ фосфористой кислоты и $0.6 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ моноглицидилового эфира *трет*-бутилфенола. Фосфористая кислота полностью растворялась в моноглицидиловом эфире *трет*-бутилфенола при нагревании до температуры 120°C в течение 20 мин, после чего реакционную массу при перемешивании выдерживали при температуре 120°C в течение 10 мин и охлаждали. Полученный продукт представлял собой прозрачную вязкую жидкость светло-желтого цвета. Присутствие эпоксидных групп в полученном продукте обратным методом** не зафиксировано.

ИК-спектры полученного продукта и исходной фосфористой кислоты регистрировали на Фурье-спектрофотометре FTIR-8400S (Shimadzu). Летучесть ФК-БФ оценивали методом термогравиметрии на термоанализаторе DTG-60 (Shimadzu). Скорость нагрева составляла $5 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$.

ФК-БФ в качестве противостарителя был исследован в составе резиновой смеси на основе бутадиен-стирольного каучука СКМС-30АРКМ-15 (ГК

Экспериментальная часть

Продукт взаимодействия фосфористой кислоты с глицидиловым эфиром *трет*-бутилфенола (ФК-БФ) получали взаимодействием фосфористой кислоты (99%, Sigma-Aldrich, кат. номер 215112) с моноглицидиловым эфиром *трет*-бутилфенола (лапроксид БФ,* ООО «НПП «Макромер») по схеме

«Титан»). Параллельно исследовали резиновую смесь с противостарителем 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенолом марки А (АО «Стерлитамакский нефтехимический завод»)***) и резиновую смесь без противостарителя. Противостаритель 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенол исследовали в дозировке 1.5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. ФК-БФ исследовали в эквивалентной дозировке (1.5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука) и в эквимолекулярной дозировке (4.8 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука) в сравнении с противостарителем 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенолом.

Для изготовления резиновых смесей использовали каучук СКМС-30АРКМ-15 первого сорта, 2-й группы (ОАО «Омский каучук»), серу сорта 9990 (ООО «Каспийгаз»), 2-меркаптобензтиазол (концерн Lanxess Belgium, CAS 149-30-4), дифенилгуанидин марки В (ПАО «Химпром»), белила цинковые марки БЦ0М (ООО «Завод Белхим»), стеариновую кислоту марки 1860 (Pt Dua Kuda Indonesia, CAS 57-11-4, 67701-03-5), технический углерод П-514 (ООО «Омсктехуглерод»).

* ТУ 2225-065-10488057–2011. Моноглицидиловый эфир третбутилфенола.

** ГОСТ Р 56752–2015. Смолы и соединения эпоксидные. Методы определения массовой доли эпоксидных групп и эпоксидного эквивалента.

*** ТУ 38.5901237–90. Присадка антиокислительная 4-метил-2,6-дитретичный бутилфенол (Агидол-1) технический. Технические условия.

Резиновые смеси изготавливали на вальцах при температуре 50–60°C. Вулканизационные характеристики резиновых смесей определяли на виброрезометре Pheo-Line MDR (Prescott Instruments)* при температуре 160°C. Определяли характеристики подвулканизации τ_{s1} , τ_{s2} , оптимум вулканизации τ_{90} , минимальный M_L и максимальный M_{HR} крутящие моменты.

Вулканизацию проводили при температуре 160°C в течение 12 мин. Упругопрочностные свойства резин при растяжении (условную прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, напряжение при удлинении 100% и напряжение при удлинении 300%) определяли по методике.**

Сопротивление раздиру резин определяли на дугообразных образцах с надрезом (метод Г) по методике.*** Усталостную выносливость резин при многократном растяжении определяли по методике.**** Амплитудное значение деформации ϵ_0 составляло 100%.

Стойкость к термическому старению резин оценивали по методике.***** За результат испытания принимали изменение характерного показателя после старения по прочности, по относительному удлинению и по напряжению при 100%-ном удлинении. Первоначально термическое старение резин проводили при рекомендованной для резин на основе бутадиен-стирольных каучуков температуре 100°C в течение 72 ч. Однако для более корректной оценки влияния противостарителей на стойкость резин к окислению старение проводили и при температуре 70°C в течение 24 сут, т. е. в условиях, приближенных к условиям эксплуатации. ФК-БФ исследовали также методом дифференциального термического анализа (ДТА). Параллельно исследовали противостаритель 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенол. Противостарители исследовали в составе каучуков бутадиен-стирольного СКМС-30АРКМ-15 первого сорта, 2-й группы, ГК «Титан» (ОАО «Омский каучук») и бутадиенового СКД марки В (АО Воронежсинтезкаучук).

* ГОСТ 12535–84. Смесей резиновые. Метод определения вулканизационных характеристик на вулканометре.

** ГОСТ 270–75. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении.

*** ГОСТ 262–93. Резина. Определение сопротивления раздиру (раздвоенные, угловые и серповидные образцы).

**** ГОСТ 261–79. Резина. Методы определения усталостной выносливости при многократном растяжении.

***** ГОСТ 9.024–74. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Резины. Методы испытаний на стойкость к термическому старению.

Эффективность противостарителей оценивали по смещению экзотермических пиков окисления в сторону больших температур. Исследование проводили на термоанализаторе DTG-60 (Shimadzu) в воздушной среде. Скорость нагрева составляла 5 град·мин⁻¹.

Обсуждение результатов

В ИК-спектре ФК-БФ отсутствует полоса поглощения 1157 см⁻¹, соответствующая колебаниям связи Р=О фосфористой кислоты (рис. 1), а также нет четко выраженной полосы поглощения 1115 см⁻¹, которая связана с деформационным колебанием связи Р—Н фосфористой кислоты. Широкая интенсивная полоса поглощения валентных колебаний О—Н-связи 3550–3200 см⁻¹ в ИК-спектре ФК-БФ более отчетливо проявляется, чем в спектре фосфористой кислоты. Она характерна для внутри- и межмолекулярных водородных связей гидроксильных групп. Таким образом, молекулы фосфористой кислоты присоединяются к моноглицидиловому эфиру *трет*-бутилфенола.

Масса образца ФК-БФ практически не убывает до температуры 200°C (рис. 2). ФК-БФ имеет меньшую летучесть по сравнению с противостарителем 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенолом во всем диапазоне температур.

Резиновые смеси, содержащие ФК-БФ, имеют лучшую стойкость к подвулканизации (табл. 1), индукционный период вулканизации в 2 раза больше, чем у резиновой смеси с 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенолом и резиновой смеси без противостарителя. Однако при этом на 58–72% увеличивается время вулканизации. Резины, содержащие ФК-БФ, характеризуются

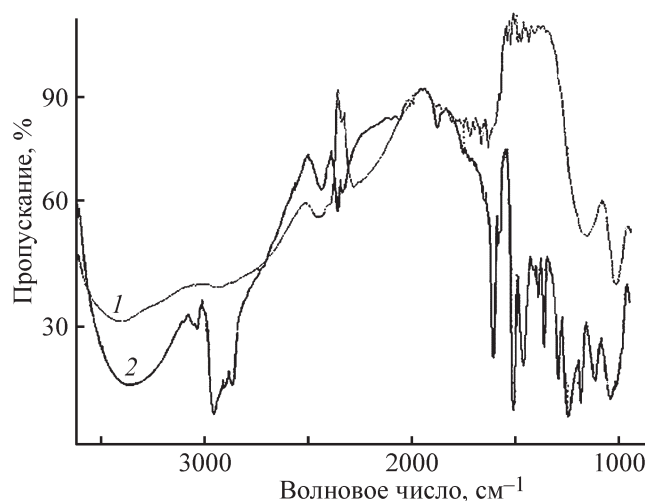


Рис. 1. ИК-спектры образцов фосфористой кислоты (1) и продукта взаимодействия фосфористой кислоты с глицидиловым эфиром *трет*-бутилфенола (2).

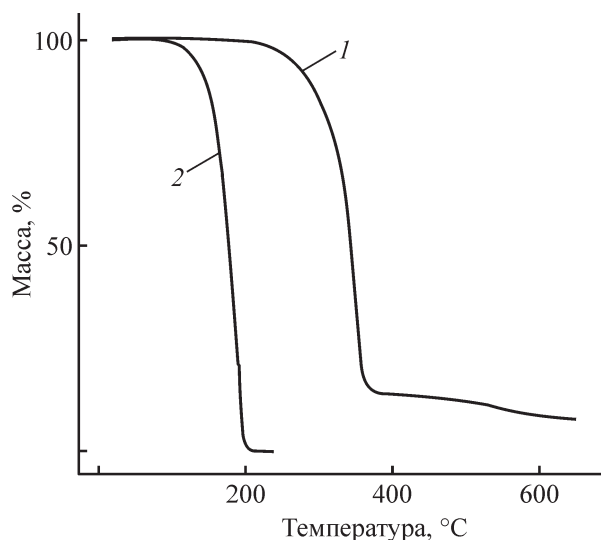


Рис. 2. Зависимость массы продукта взаимодействия фосфористой кислоты с глицидиловым эфиром *трет*-бутилфенола (1) и 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенола (2) от температуры.

большим относительным удлинением при разрыве, высокой усталостной выносливостью при многократ-

ном растяжении и меньшими значениями напряжения при 100%-ном удлинении. Преимущества резин, содержащих ФК-БФ, по сопротивлению раздиру и условной прочности при растяжении перед резиной с 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенолом и резиной без противостарителя незначительны.

Прочность, относительное удлинение и напряжение при удлинении 100% после старения резин с ФК-БФ изменяются меньше, чем с противостарителем 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенолом (табл. 2). Преимущество по стойкости к тепловому старению резин с ФК-БФ наглядно проявляется после старения в мягких условиях при 70°C в течение 24 сут в условиях, приближенных к условиям эксплуатации. Полученные данные свидетельствуют о высокой эффективности ФК-БФ в качестве противостарителя.

Применение ФК-БФ в составе каучуков СКМС-30АРКМ-15 и СКД приводит к большему смещению экзотермического пика окисления в сторону высоких температур, чем применение противостарителя 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенола (табл. 3). Таким образом, результаты, полученные методом ДТА, подтверждают данные термического старения

Таблица 1

Характеристики резин на основе бутадиен-метилстирольного каучука

Показатель	Противостаритель, содержание, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука			
	без добавки	4-метил-2,6-ди- <i>трет</i> -бутилфенол 1.5	продукт взаимодействия фосфористой кислоты с моноглицидиловым эфиром <i>трет</i> -бутилфенола	
			1.5	4.8
Время начала вулканизации τ_{s1} , мин:с	0:39	0:43	1:21	1:24
Время начала вулканизации τ_{s2} , мин:с	0:46	0:58	1:39	1:43
Оптимальное время вулканизации τ_{90} , мин:с	4:48	5:07	7:48	8:33
Минимальный крутящий момент M_L , Н·м	1.60	1.57	1.29	1.18
Максимальный крутящий момент M_{HR} , Н·м	15.49	15.39	11.83	10.69
Условная прочность при растяжении, МПа	11.4	12.3	12.9	13.1
Напряжение при удлинении 100%, МПа	2.8	2.8	2.3	2.1
Напряжение при удлинении 300%, МПа	—	12.0	11.6	9.6
Относительное удлинение при разрыве, %	280	310	370	410
Сопротивление раздиру, кН·м ⁻¹	47	46	48	50
Усталостная выносливость при многократном растяжении при $\epsilon_0 = 100\%$, циклы	230	319	576	713

Примечание. Состав смеси без добавки, мас. ч.: каучук СКМС-30АРКМ-15 — 100.0, сера молотая — 2.0, 2-меркаптобензтиазол — 1.5, дифенилгуанидин — 0.5, белила цинковые — 5.0, кислота стеариновая техническая (стеарин) — 1.5, технический углерод П-514 — 50.0.

В составе смеси исследовали 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенол в дозировке 1.5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука и продукт взаимодействия фосфористой кислоты с моноглицидиловым эфиром *трет*-бутилфенола в дозировках 1.5 и 4.8 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

Таблица 2
Изменения характеристик резин после старения

Показатель	Противостаритель, содержание мас. ч. на 100 мас. ч. каучука			
	без добавки	4-метил-2,6-ди- <i>трет</i> -бутилфенол 1.5	продукт взаимодействия фосфористой кислоты с моноглицидиловым эфиром <i>трет</i> -бутилфенола	
			1.5	4.8
Условия старения 100°C, 72 ч				
Изменение характерного показателя после старения по прочности, %	-10	-11	-10	-8
Изменение характерного показателя после старения по относительному удлинению, %	-46	-48	-45	-43
Изменение характерного показателя после старения по напряжению при удлинении 100%, %	114	123	120	108
Условия старения 70°C, 24 сут				
Изменение характерного показателя после старения по прочности, %	-19	-12	-9	-2
Изменение характерного показателя после старения по относительному удлинению, %	-39	-32	-32	-21
Изменение характерного показателя после старения по напряжению при удлинении 100%, %	70	65	62	54

Примечание. Состав смеси без добавки, мас. ч.: каучук СКМС-30АРКМ-15 — 100.0, сера — 2.0, 2-меркапто-бензотиазол — 1.5, дифенилгуанидин — 0.5, белила цинковые — 5.0, стеарин технический — 1.5, технический углерод П-514 — 50.0.

В составе смеси исследовали 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенол в дозировке 1.5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука и продукт взаимодействия фосфористой кислоты с моноглицидиловым эфиром *трет*-бутилфенола в дозировках 1.5 и 4.8 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

Таблица 3
Температура, соответствующая экзотермическому пику окисления, °С

Каучук	Противостаритель, содержание мас. ч. на 100 мас. ч. каучука			
	без добавки	4-метил-2,6-ди- <i>трет</i> -бутилфенол 1.5	продукт взаимодействия фосфористой кислоты с моноглицидиловым эфиром <i>трет</i> -бутилфенола	
			1.5	4.8
СКМС-30АРКМ-15	172	218	225	227
СКД	217	234	235	243

резин в мягких условиях и свидетельствуют о высокой эффективности ФК-БФ в качестве противостарителя.

Выводы

Продукт взаимодействия фосфористой кислоты с глицидиловым эфиром *трет*-бутилфенола имеет низкую летучесть. Применение продукта взаи-

модействия фосфористой кислоты с глицидиловым эфиром *трет*-бутилфенола в резинах на основе бутадиен-метилстирольного каучука приводит к повышению стойкости к подвулканизации, увеличению оптимума вулканизации, увеличению относительного удлинения при разрыве, уменьшению напряжения при 100%-ном удлинении, повышению усталостной выносливости при многократном растяжении и увеличению стойкости к старению.

Продукт взаимодействия фосфористой кислоты с глицидиловым эфиром *трет*-бутилфенола в качестве противостарителя имеет преимущество по стойкости к старению перед противостарителем 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенолом.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

И. Б. Шилов предложил использовать реакцию между эпоксидным соединением и фосфористой кислотой для получения эфира фосфористой кислоты, предложил применить полученный продукт в качестве противостарителя каучуков и резин; А. И. Хазиев и Л. Ю. Кутявина выбрали оптимальное для синтеза эпоксидное соединение, подобрали условия для синтеза, провели синтез продукта, определили содержание эпоксидных групп в полученном продукте, провели ускоренное тепловое старение; А. А. Бурков провел исследование убыли массы противостарителей в зависимости от температуры термогравиметрическим методом анализа, провел исследования эффективности стабилизаторов методом дифференциального термического анализа; М. А. Вохмянин провел исследование продукта реакции методом инфракрасной спектроскопии.

Информация об авторах

Шилов Иван Борисович, к.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0896-095X>

Хазиев Артур Ильгисович,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3363-155X>

Бурков Андрей Алексеевич, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3627-1262>

Кутявина Людмила Юрьевна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5185-6429>
Вохмянин Михаил Александрович,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3127-1543>

Список литературы

- [1] Rubber compounding: chemistry and applications / Ed. B. Rodgers. Boca Raton: CRC Press, 2015. P. 421. <https://doi.org/10.1201/b18931>
- [2] Huntink N. M., Datta R. N., Noordermeer J. W. M. Addressing durability of rubber compounds // Rubber Chem. Technol. 2004. V. 77. N 3. P. 476–511. <https://doi.org/10.5254/1.3547833>
- [3] Пиотровский К. Б., Тарасова З. Н. Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов. М.: Химия, 1980. С. 4, 42.
- [4] Ismail M. N., Yehia A. A., Korium A. A. Preparation and evaluation of some novel organo-phosphorus compounds as antioxidants and antifatigue agents in rubber // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 83. N 14. P. 2984–2992. <https://doi.org/10.1002/app.2327>
- [5] Geeson M. B., Cummins C. C. Phosphoric acid as a precursor to chemicals traditionally synthesized from white phosphorus // Science. 2018. V. 359. N 6382. P. 1383–1385. <https://doi.org/10.1126/science.aar6620>
- [6] Wendels S., Chavez T., Bonnet M., Salmeia K. A., Gaan S. Recent developments in organophosphorus flame retardants containing P-C bond and their applications // Materials. 2017. V. 10. N 7. ID 784. <https://doi.org/10.3390/ma10070784>
- [7] Xu L., Wang W., Yu D. Preparation of a reactive flame retardant and its finishing on cotton fabrics based on click chemistry // RSC Adv. 2017. V. 7. N 4. P. 2044–2050. <https://doi.org/10.1039/C6RA26075F>
- [8] Покровская Е. Н., Портнов Ф. А. Огнебиозащитный состав для древесины с эффективными дымогасящими компонентами // Вестн. МГСУ. 2015. № 10. С. 106–114.
- [9] Пат. РФ 2563457 (опубл. 2015). Устойчивые к гидролизу фосфитные композиции.