

УДК 678.01.:54:678.76

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА
НА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ
1,4-цис-ПОЛИИЗОПРЕНА**

Л. Г. Ангерт, А. И. Андреева, А. С. Кузьминский

1,4-цис-Полиизопреновый каучук, полученный при помощи стереоспецифического катализатора Циглера — Натта, содержит остатки этого катализатора в виде соединений алюминия и титана [1].

Титан как металл переменной валентности способен катализировать окислительные процессы, и поэтому изучение влияния его соединений на термоокислительную стабильность 1,4-цис-полиизопрена представляет значительный интерес.

Если каталитическое действие таких металлов, как Cu, Fe, Mn, Co и других широко изучено, то влиянию соединений титана на окисление полимеров посвящено ограниченное число работ [1—6].

В связи с изложенным нами исследовалось влияние на термоокислительную стабильность 1,4-цис-полиизопрена продуктов обработки $TiCl_3$ этанолом *, гидроокиси титана и стеарата титана.

Во всех исследованных соединениях титан был четырехвалентным **. Исследование проводили на

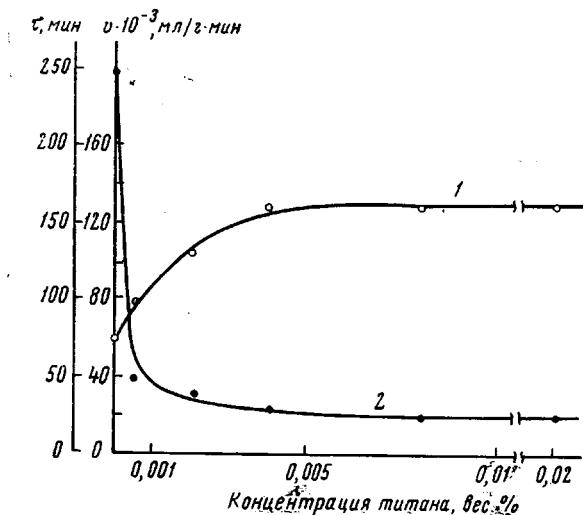


Рис. 1. Зависимость скорости поглощения кислорода (1) и величины индукционного периода (2) при 100° от концентрации содержащегося в 1,4-цис-полиизопрене стеарата титана

1,4-цис-Полиизопрене литиевой полимеризации, предварительно очищенном от содержащегося в нем стабилизатора, продолжительной экстракцией смесью ацетона и этанола и двухкратным переосаждением из бензольного раствора метанолом.

Соединения титана вводили в бензольные растворы полимера в виде растворов (или суспензий) в этаноле.

* Для получения продуктов обработки $TiCl_3$ этанолом использовали твердый α - $TiCl_3$ и различные количества этанола (250 и 1000 мк/г $TiCl_3$).

** Продукты обработки α - $TiCl_3$ этанолом перед введением в полимер выдерживали на воздухе до полного окисления Ti^{3+} в Ti^{4+} .

Действие соединений титана на термоокислительную стабильность полизопрена оценивали по их влиянию на кинетику окисления, накопления кислородсодержащих групп (методом ИК-спектроскопии) и изменения характеристической вязкости растворов предварительно окисленного каучука.

Кинетику окисления каучука в виде пленок исследовали на окислительной установке [7]; ИК-спектры пленок каучука снимали на приборе UR-10

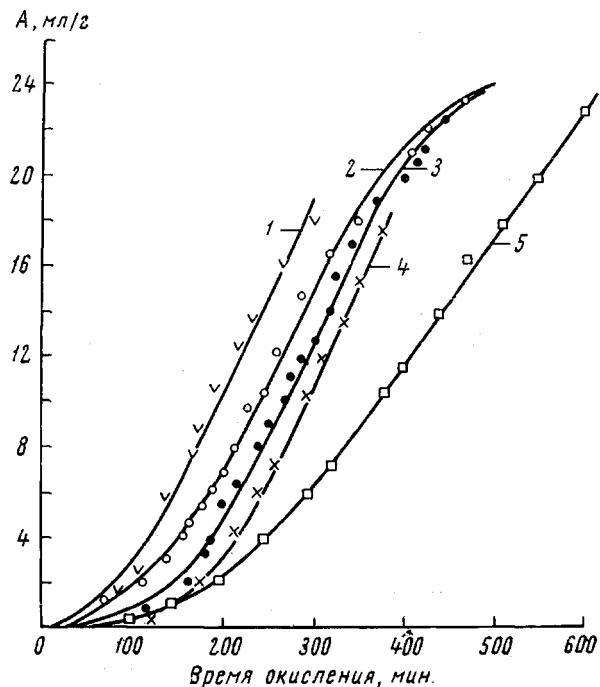


Рис. 2. Кинетические кривые поглощения кислорода при 100° 1,4-цис-полизопреном, содержащим различные количества гидроокиси титана:

1 — 0,5% Ti; 2 — 0,2% Ti; 3 — 0,1% Ti; 4 — 0,05% Ti; 5 — контрольный образец. A — Количество поглощенного кислорода

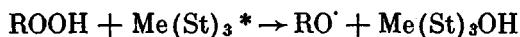
в области 800—4000 см⁻¹; вязкость толуольных растворов каучука определяли при 30°.

Влияние стеарата титана на окисление 1,4-цис-полизопрена было изучено в широком интервале концентраций (от 0,0004 до 0,02% Ti).

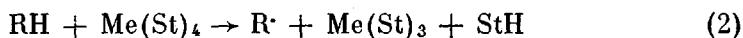
Как видно из приведенных на рис. 1 данных, уже при концентрации титана 0,0004% окисление каучука значительно ускоряется. Особенно сильно это сказывается на величине индукционного периода (уменьшается в 5 раз).

С увеличением концентрации титана до 0,004% каталитическое действие его возрастает. Однако при дальнейшем увеличении содержания титана, вплоть до 0,02%, скорость поглощения кислорода и величина индукционного периода практически больше не изменяются.

Известно [8], что действие соединений металлов переменной валентности при окислении углеводородов заключается в каталитическом разложении образующихся в процессе окисления гидроперекисей (реакция (1)) и в инициировании процесса окисления взаимодействием с исходной молекулой углеводорода (реакция (2)):



* St — остаток стеариновой кислоты.



Наблюдаемое повышение скорости поглощения кислорода в автокаталитизе и сокращение индукционного периода при окислении каучука под влиянием стеарата титана можно отнести за счет его влияния на скорость разложения образующихся перекисных соединений по реакции:

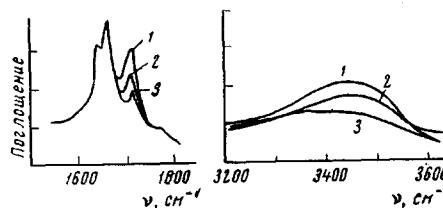
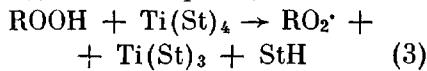
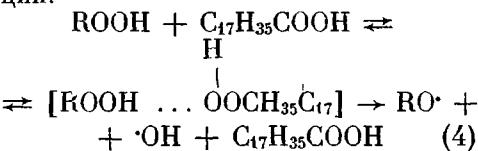


Рис. 3. ИК-спектры поглощения 1,4-цис-полиизопрена, содержащего различные количества гидроокиси титана, после окисления в течение 3 час. при 100°: 1 — 0,5% Ti, 2 — 0,2% Ti, 3 — контрольный образец



Образующаяся в результате этой реакции свободная стеариновая кислота также способна ускорять распад гидроперекисей [8] согласно реакции:



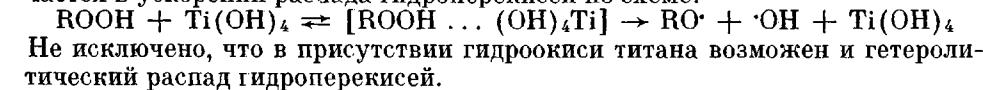
Действительно, нами было показано, что в присутствии 0,165 ммолей/г свободной стеариновой кислоты окисление 1,4-цис-полиизопрена при 80° значительно ускоряется (величина индукционного периода сокращается примерно в 40 раз, а скорость поглощения кислорода увеличивается с 25 до 60 мл/г·мин).

Таким образом, наблюдаемый эффект ускорения процесса окисления полизопрена определяется протеканием как реакции (3), так и реакции (4). Для выяснения возможности протекания реакции (2) требуются дополнительные исследования.

Отсутствие пропорциональности между катализитическим эффектом, вызываемым стеаратом титана, и его концентрацией в интервале концентраций от 0,004 до 0,02% Ti, по-видимому, связано с образованием в полизопрене ассоциатов из молекул стеарата титана.

Представленные на рис. 2 кинетические кривые поглощения кислорода свидетельствуют о том, что гидроокись титана при концентрациях 0,125—1,25 вес. % (0,05—0,5% Ti) также ускоряет окисление полизопрена. При этом индукционный период понижается в 3 раза, а скорость поглощения кислорода увеличивается в 1,3 раза.

Рассмотрение ИК-спектров поглощения полизопрена после окисления (рис. 3) свидетельствует о более интенсивном накоплении кислородсодержащих групп $>C=O$ (1725 cm^{-1}) и $-OH$ (3450 cm^{-1}) при наличии в образцах гидроокиси титана, по сравнению с контрольным образцом, не содержащим титана. Катализитическое действие гидроокиси титана также, вероятно, заключается в ускорении распада гидроперекисей по схеме:



Окисление полизопрена, содержащего продукты обработки α - $TiCl_3$

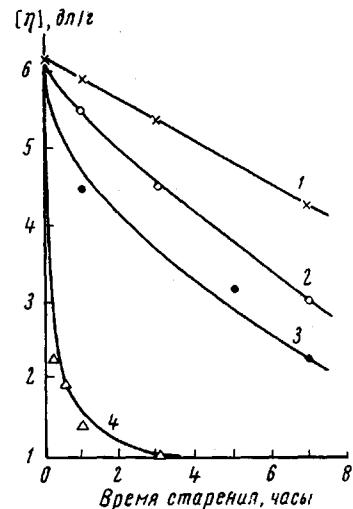


Рис. 4. Кинетика изменения характеристической вязкости толуольных растворов предварительно окисленного 1,4-цис-полизопрена контрольного (1) и содержащего стеарат титана (2), стеарат железа (3), стеарат меди (4) после окисления при 90° на воздухе

этанолом в концентрации 0,125 % Ti, характеризовалось при 80° индукционными периодами 275 и 350 мин. и скоростями поглощения кислорода $58 \cdot 10^{-3}$ и $35 \cdot 10^{-3}$ мл/г·мин при использовании для обработки α - $TiCl_3$ 250 и 1000 мл этанола соответственно. Контрольный образец каучука, не содержащий титана, окислялся со скоростью $25 \cdot 10^{-3}$ мл/г·мин и имел индукционный период 800 мин.

Каталитическое действие продуктов обработки α - $TiCl_3$ этанолом иллюстрируется также данными об изменении характеристической вязкости полизопрена в процессе старения на воздухе при 90°.

Так, после старения в течение 3 и 5 час. вязкость полизопрена, содержащего продукты обработки α - $TiCl_3$ этанолом (0,125 % Ti), составляет соответственно 39,5 и 16,1 % от исходной, по сравнению с 77 и 53 % для контрольного образца.

При обработке α - $TiCl_3$ этанолом в наших условиях сначала должны образовываться комплексы типа $[Ti(C_2H_5OH)_6]Cl_3$ [9], которые затем разлагаются и окисляются, давая продукты типа $TiCl_2(OC_2H_5)_2$, $TiCl(OC_2H_5)_3$ и т. п.

С увеличением количества взятого для обработки этанола должны образовываться продукты, содержащие большее число спиртовых остатков, и исходя из полученных экспериментальных данных, следует полагать, что такие продукты обладают меньшим каталитическим действием.

Большой интерес представляет сравнение каталитического действия титана и таких металлических ядов, как Fe и Cu. Металлы вводили в полимер в количестве 0,0045 % в виде стеаратов.

Как видно из данных рис. 4, наибольшее падение вязкости каучука наблюдается в присутствии стеарата меди. Далее, по уменьшению каталитической активности, располагаются стеарат железа и стеарат титана.

В такой же последовательности располагаются металлы и при исследовании их каталитической активности путем изучения кинетики поглощения кислорода 1,4-циклоизопреном (рис. 5).

Отсюда следует, что присутствие титана в меньшей степени оказывает на стабильности полимера, чем присутствие железа и, особенно, меди.

Каталитическую активность металлов в окислительно-восстановительных реакциях принято связывать, хотя и качественно, с величинами окислительно-восстановительных потенциалов их ионов. По данным работы [10] Cu(II) и Fe(III) по величинам потенциалов, определенных в абсолютном спирте, располагаются в таком же порядке, какой получен нами для их каталитической активности.

Титан, как известно, характеризуется наименьшим потенциалом по сравнению с железом и медью.

Как уже отмечалось, все полученные результаты относятся к полизопрену, не содержащему антиоксидантов. В присутствии последних картина может существенно изменяться.

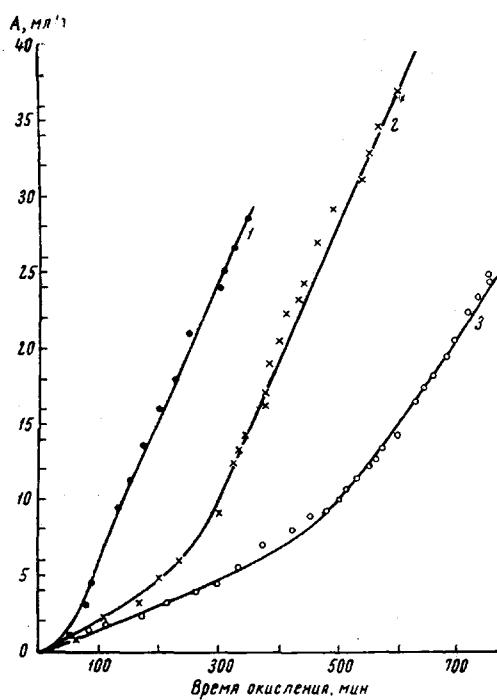


Рис. 5. Кинетические кривые поглощения кислорода при 90° 1,4-циклоизопреном, содержащим стеарат железа (1), стеарат титана (2) и не содержащим металлов (3).

A — Количество поглощенного кислорода

Выходы

1. Исследовано влияние соединений титана (стеарат титана, гидроокись титана и продукты обработки $\alpha\text{-TiCl}_3$ этиловым спиртом) на термоокислительную стабильность 1,4-*cis*-полиизопрена.
2. Все изученные соединения титана катализируют окисление полимера.
3. Активность продуктов обработки $\alpha\text{-TiCl}_3$ этиловым спиртом понижается с увеличением степени обработки.
4. Каталитическое действие гидроокиси титана возрастает вплоть до концентрации 1,25 вес. % (0,5% Ti).
5. Каталитическое действие стеарата титана возрастает до определенного предела, связанного, по-видимому, с образованием ассоциатов молекул стеарата титана.
6. Каталитическая активность титана меньше, чем активность железа и особенно меди.
7. Рассмотрены вероятные пути каталитического действия исследованных соединений титана.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
10 IV 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Rošík, V. Svooboda, M. Zikmund, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, сентябрь, 1965.
2. A. Tkáč, V. Kellö, Chem. Zvesti, 17, 237, 1963.
3. O. Lorenz, C. R. Parks, J. G. Lichtry, IV конференция по технологии резины, май, 1962, Лондон.
4. Г. П. Белоновская, Б. А. Долгоплоск, Ж. Д. Чернова, Докл. АН СССР, 129, 105, 1959.
5. V. Svooboda, O. Vilim, A. Kubíček, Collect. Czechoslov. Chem. Commun., 28, 2310, 1963.
6. L. Rošík, V. Svooboda, Collect. Czechoslov. Chem. Commun., 31, 1513, 1966.
7. Л. Г. Ангерт, Диссертация, 1959.
8. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, Э. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, изд-во «Наука», 1965, стр. 203.
9. H. Z. Schläfer, K. Götz, Z. Anorgan. und Allgem. Chem., 328, 1, 1964, H. Hartmann et al., Z. Anorgan. und Allgem. Chem., 289, 40, 1957.
10. A. J. Chalk, I. F. Smith, Trans. Faraday Soc., 53, 1214, 1957.

EFFECT OF SOME TITANIUM COMPOUNDS IN THERMOOXIDATION RESISTANCE OF 1,4-*cis*-POLYISOPRENE

L. G. Angert, A. I. Andreeva, A. S. Kyz'minskii

Summary

Effect of some titanium compounds (products of $\alpha\text{-TiCl}_3$ treatment with ethanol, titanium hydroxide and titanium stearate) on thermooxidation resistance of purified 1,4-*cis*-polyisoprene has been studied. All the compounds catalyze the polymer oxidation. Catalytic activity of products of $\alpha\text{-TiCl}_3$ treatment with ethanol is decreased with degree of conversion. Catalytic effect of titanium hydroxide is increased up to 1,25% and that of titanicum stearate up to certain limit which is explained with association of salt molecules. Catalytic activity of titanium is lower than of iron and copper. The probable mechanism of catalysis with titanium compounds has been considered.