

УДК 678.01:54:678.76

**ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ
ПРОДУКТОВ ОБРАБОТКИ $TiCl_3$ ЭТАНОЛОМ
В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ 1,4-*цис*-ПОЛИИЗОПРЕНА,
СТАБИЛИЗОВАННОГО Н-ФЕНИЛ- β -НАФТИЛАМИНОМ
И 2,6-ДИ-ТРЕТ. БУТИЛ-4-МЕТИЛФЕНОЛОМ**

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

Ранее было показано [1—3], что соединения, образующиеся при действии на $TiCl_3$ различных спиртов, катализируют окисление как природного, так и синтетического 1,4-*цис*-полиизопренов в отсутствие антиоксидантов.

Настоящая работа посвящена исследованию катализитического действия продуктов обработки $TiCl_3$ этанолом на процесс окисления 1,4-*цис*-полиизопрена, содержащего антиоксиданты.

Исследование проводили на 1,4-*цис*-полиизопрене литиевой полимеризации, предварительно очищенном от содержащегося в нем стабилизатора. Для получения продуктов обработки $TiCl_3$ этанолом использовали порошкообразный α - $TiCl_3$, который растворяли в этаноле из расчета 250 мл спирта на 1 г $TiCl_3$. Приготовленный таким образом раствор вводили при перемешивании в раствор полимера в бензole. Концентрация титана в полимере составляла 0,2 вес.% (0,65 вес.% $TiCl_3$). Антиоксиданты (N-фенил- β -нафтиламин и 2,6-ди-трет.-бутил-4-метилфенол) предварительно очищали многократной перекристаллизацией из этанола (для N-фенил- β -нафтиламина) или бензол-гексановой смеси (для 2,6-ди-трет.бутил-4-метилфенола). Растворы антиоксидантов в бензole вводили в раствор полимера из расчета 0,445—4,45 ммол/г каучука или 0,1—1,0 вес.% по N-фенил- β -нафтиламину.

Кинетику поглощения кислорода полимером изучали на микроокислительной установке [4]; накопление кислородсодержащих групп в полимере в процессе окисления определяли методом ИК-спектроскопии и изменение структуры полимера при окислении — вискозиметрическим методом. Более подробно методика экспериментов описана в [3].

Представленные на рис. 1 кинетические кривые окисления полиизопрена, стабилизованного N-фенил- β -нафтиламином (неозоном Д), свидетельствуют о том, что продукты обработки $TiCl_3$ этанолом существенно катализируют окисление полимера даже в присутствии 0,5 и 1,0 вес.% неозона Д. Так, величина индукционного периода τ в присутствии титана снижается в 2,6—6 раз.

Исследование ИК-спектров свидетельствует о более интенсивном накоплении групп $>C=O$ (1725 см^{-1}) и $-\text{OH}$ (3450 см^{-1}) при окислении полиизопрена в присутствии титана по сравнению с полиизопрепом, содержащим только неозон Д (рис. 2).

В случае 1,4-*цис*-полиизопрена, стабилизованного 2,6-ди-трет.бутил-4-метилфенолом (ионолом), присутствие продуктов превращения $TiCl_3$ скавивается в меньшей степени (рис. 3). Величина τ при этом снижается только в 1,2—2 раза.

Меньшее катализитическое действие исследуемых соединений титана в присутствии ионола можно наблюдать также, сравнивая данные рис. 2 и 4

(данные рис. 4 относятся к окислению каучука в течение 3 час. при 130°, а данные рис. 2 — в течение 2 час. при 130°). Так как в процессе окисления 1,4-цикло-полиизопрена наблюдается деструкция, исследовали влияние продуктов обработки $TiCl_3$ этанолом на изменение характеристической вязкости $[\eta]$ полимера при окислении.

На рис. 5 представлены кривые изменения $[\eta]$ полиизопрена в процессе окисления в зависимости от концентрации содержащегося в полиме-

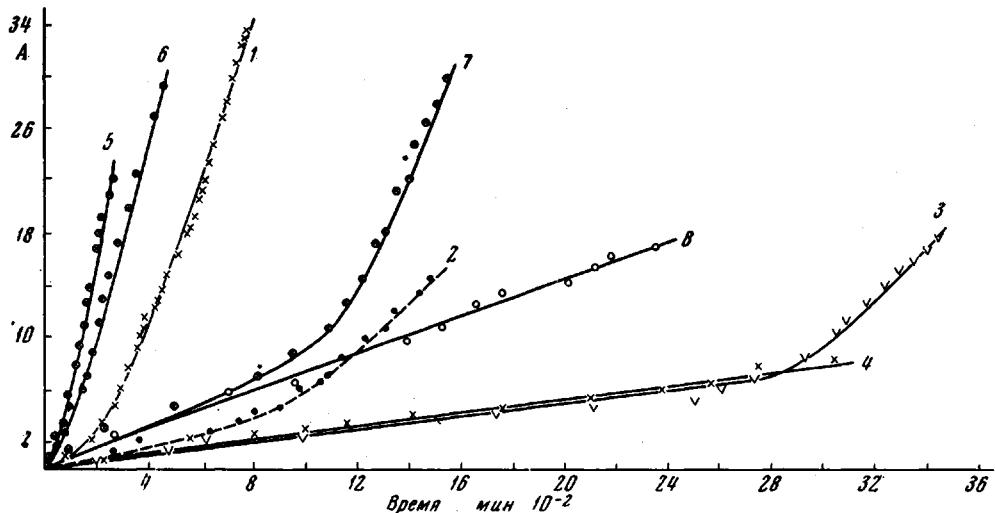


Рис. 1. Кинетические кривые окисления при 130° 1,4-цикло-полиизопрена, стабилизованного N-фенил- β -нафтиламином в количестве (вес. %):

1, 5 — 0,1; 2, 6 — 0,2; 3, 7 — 0,5; 4, 8 — 1; 5—8 — в присутствии 0,65 вес.% $TiCl_3$ в этаноле.
A — количество поглощенного кислорода, мл/г каучука

ре ионола и неозона Д. Как видно, в случае неозона Д присутствие соединений титана существенно снижает $[\eta]$ полимера (на 25% после 5 час. окисления при 100°). Если же полиизопрен содержал ионол, то снижение

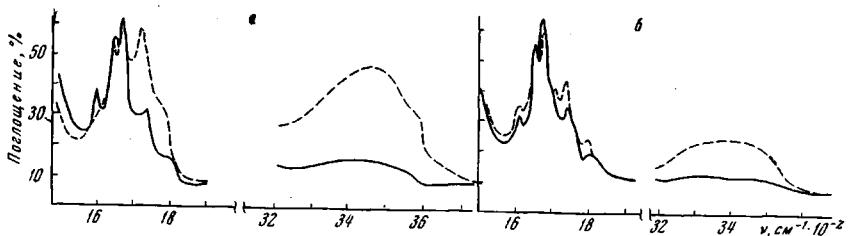


Рис. 2. ИК-спектры 1,4-цикло-полиизопрена: стабилизированного N-фенил- β -нафтиламином после окисления в течение 2 час. при 130°:

a — 0,2; б — 0,5 вес.%. Пунктир — в присутствии 0,65 вес.% $TiCl_3$ в этаноле

характеристической вязкости в присутствии титана оказывается значительно меньшим (на 5% после 1 часа окисления при 130°).

Таким образом, данные по изменению молекулярного веса полиизопрена в процессе окисления также свидетельствуют о том, что присутствие продуктов превращения $TiCl_3$ и этанола в большей степени влияет на стабильность полимера, содержащего неозон Д, чем на стабильность полимера, содержащего ионол. Продукты обработки $TiCl_3$ этанолом в конечном итоге представляют собой, как уже отмечалось [3], соединения типа $TiCl_2 \cdot (OC_2H_5)_2$ и $TiCl(OC_2H_5)_3$. Наиболее вероятный путь каталитического действия этих продуктов — взаимодействие их с перекисными соединениями

полиизопрена, приводящее к ускорению распада последних на свободные радикалы: $\text{ROOH} + \text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \rightleftharpoons [\text{ROOH} \dots (\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2\text{Ti}] \rightarrow \text{RO}^\cdot + \text{OH} + \text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

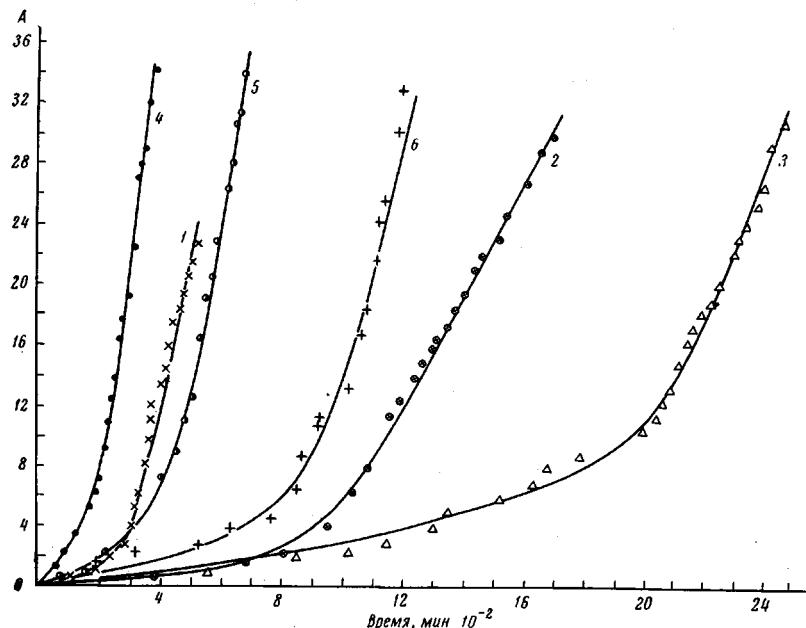


Рис. 3. Кинетические кривые окисления при 130° 1,4-цис-полиизопрена, содержащего 2,6-ди-трет.бутил-4-метилфенола в количестве (вес. %):

1, 4 — 0,1; 2, 5 — 0,5; 3, 6 — 1; 4—6 — в присутствии 0,65 вес.% TiCl_3 в этаноле.
A — Количество поглощенного кислорода, мл/г каучука

При окислении полимера в присутствии антиоксидантов указанные соединения титана могут взаимодействовать с последними, образуя комплексы, или участвовать в окислительно-восстановительных реакциях с антиоксидантами.

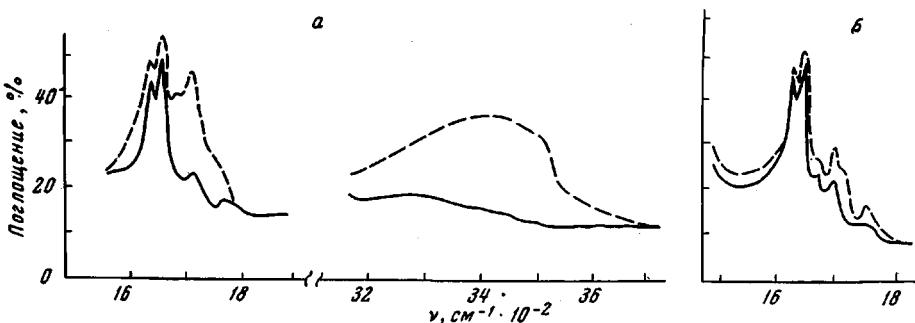


Рис. 4. ИК-спектры 1,4-цис-полиизопрена, стабилизированного 2,6-ди-трет.бутил-4-метилфенолом после 3 час. окисления при 130° :
а — 0,2; б — 0,5 вес.%; пунктир — в присутствии 0,65 вес.% TiCl_3 в этаноле

Наибольший интерес представляет реакция комплексообразования продуктов обработки TiCl_3 этанолом с неозоном Д или ионолом, так как при этом должна изменяться катализическая активность титана.

В связи с этим нами изучена возможность комплексообразования неозона Д и ионола с TiCl_3 в этаноле и исследованы свойства образующихся продуктов.

Реакцию комплексообразования проводили в токе аргона при комнатной температуре и перемешивании в течение 30 мин. Соотношения антиоксидантов и $TiCl_3$ составляли 2 : 1 и 1 : 1. Продукты реакции выделяли из раствора этанола путем выпаривания последнего, затем обрабатывали их бензолом для удаления непрореагировавшего антиоксиданта и исследовали методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры полученных порошков снимали в вазелиновом масле в области 400—4000 см^{-1} на спектрометре UR-10.

Известно, что $TiCl_3$ и $TiCl_4$ способны образовывать донорно-акцепторные комплексы с кислородсодержащими [5—7] и азотсодержащими соединениями [8—10].

При исследовании взаимодействия $TiCl_3$ с ионолом и неозоном Δ в этиловом спирте реакция должна проходить, вероятно, не с $TiCl_3$, а с продуктами его взаимодействия с этанолом, т. е. с $TiCl_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ или $TiCl(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$.

Как видно из рис. 6, а, в спектре продукта реакции $TiCl_3$ с ионолом по сравнению со спектром ионола не наблюдается смещений полос поглощения валентных колебаний OH - и $\geqslant \text{C}-\text{O}$ -групп, что указывает на отсутствие координационных связей между OH -группой в ионоле и титаном за счет $3d$ -орбит по-следнего. Таким образом, по данным ИК-спектроскопии ионол не образует комплексных соединений с $TiCl_3$ в этаноле; наблюдается лишь изменение формы полосы поглощения OH -группы. Так, в исходном ионоле эта полоса раздвоена (максимумы 3620 и 3650 см^{-1}), а в спектре продукта реакции имеется лишь один максимум (3650 см^{-1}). Такое изменение вида полосы поглощения может указывать на изменение взаимодействия между молекулами ионола (например на ослабление или усиление водородных связей) [11].

Что касается продукта реакции неозона Δ с $TiCl_3$ в этаноле, то его ИК-спектр отличен от спектра исходного неозона Δ (рис. 6, б). В спектре продукта реакции появляются полосы поглощения в областях 1980, 2035 и 2300—2600 см^{-1} , которые характерны для $>\text{NH}_2$ -групп [12].

Появление этих полос, а также небольшое смещение (на +5 см^{-1}) полос, ответственных за колебания $\geqslant \text{C}-\text{N}$ -групп (1245, 1275 и 1310 см^{-1}), свидетельствует об образовании комплекса неозона Δ с соединением титана или с HCl , выделяющегося при взаимодействии $TiCl_3$ с этанолом.

Данные элементарного анализа продукта реакции не подтверждают образования комплекса между неозоном Δ и соединением титана. Следовательно, наблюдаемые изменения в ИК-спектре надо отнести за счет образования в условиях реакции хлористоводородной соли неозона Δ .

Действительно, ИК-спектр соли неозона Δ , синтезированной нами при добавлении разбавленной HCl к раствору неозона Δ в спирте, также имеет полосы поглощения в области 1980—2600 см^{-1} (рис. 6, б).

В связи с изложенным отмеченное нами сильное снижение термоокислительной стабильности 1,4-циклического полизопрена, содержащего неозон Δ и продукты превращения $TiCl_3$, может быть объяснено действием образующейся хлористоводородной соли неозона Δ . Было показано [13], что хлористоводородная соль неозона Δ является менее эффективным ингибитором окисления, чем сам неозон Δ .

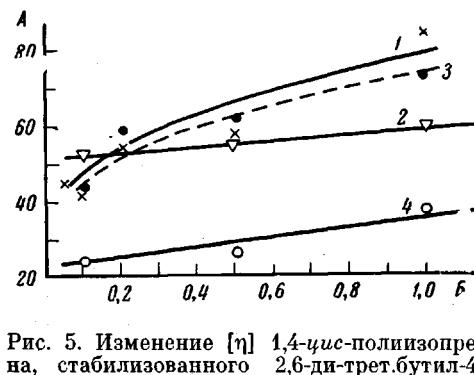


Рис. 5. Изменение $[\eta]$ 1,4-циклического полизопрена, стабилизированного 2,6-ди-трет.бутил-4-метилфенолом (1, 3) и N -фенил- β -нафтиламином (2, 4), после окисления в течение 1 часа при 130° и 5 час. при 100° соответственно, 3, 4 — в присутствии 0,65 вес. % $TiCl_3$ в этаноле

A — изменение $[\eta]$, % к исходной; B — концентрация стабилизатора, вес. %

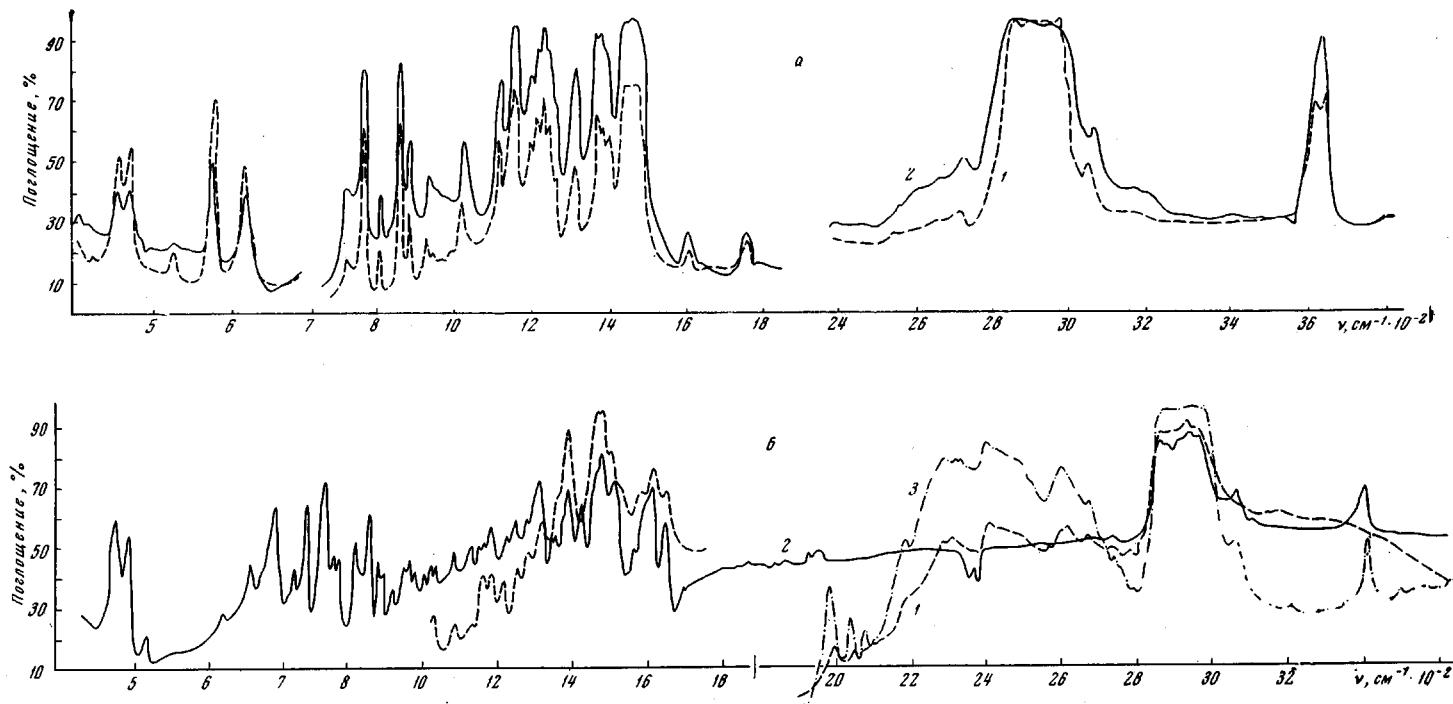


Рис. 6. ИК-спектры:

а — 2,6-ди-терт.бутил-4-метилфенола (1) и продукта взаимодействия его с $TiCl_3$ (2),
б — N-фенил-β-нафттиламина (1) и продуктов взаимодействия N-фенил-β-нафттил-
амина с $TiCl_3$ (2) и HCl (3)

Таким образом, более сильное влияние на термоокислительную стабильность каучука продуктов обработки $TiCl_3$ этанолом в присутствии неозона Д объясняется, по-видимому, связыванием части неозона Д с HCl и образованием в результате менее эффективного ингибитора окисления. В присутствии же ионола продукты, образующиеся при действии этанола на $TiCl_3$, в основном принимают участие в реакции разложения полимерных гидроперекисей. Поэтому, несмотря на то, что по данным рис. 1 и 3 ионол является менее эффективным ингибитором окисления полизопрена, в его присутствии 1,4-*цис*-полизопрен более стабилен.

Выводы

1. Исследовано катализитическое действие продуктов обработки α - $TiCl_3$ этанолом на процесс окисления 1,4-*цис*-полизопрена, стабилизированного N-фенил- β -нафтиламином и 2,6-ди-трет.бутил-4-метилфенолом.

2. В присутствии 0,1—1,0 вес.% исследованных антиоксидантов продукты превращения $TiCl_3$ в этаноле существенно катализируют окисление 1,4-*цис*-полизопрена, причем в случае N-фенил- β -нафтиламина термоокислительная стабильность полизопрена снижается в большей степени, чем в присутствии 2,6-ди-трет.бутил-4-метилфенола.

3. По данным ИК-спектроскопии 2,6-ди-трет.бутил-4-метилфенол не образует комплексов с продуктами обработки $TiCl_3$ в этаноле, N-фенил- β -нафтиламин образует соль с HCl , выделяющуюся при взаимодействии $TiCl_3$ с этанолом.

4. Образующаяся в случае N-фенил- β -нафтиламина его хлористоводородная соль является менее эффективным ингибитором окисления, что и является, по-видимому, причиной более низкой стабильности полизопрена в присутствии N-фенил- β -нафтиламина.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
4 X 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Rošík, V. Svooboda, Collection Czechoslov. Chemical Commun., 31, 1513, 1966.
2. A. Tkač, V. Kellö, Chem. Zvesti, 17, 237, 1963.
3. А. И. Андреева, Л. Г. Ангерт, А. С. Кузьминский, Каучук и резина, 1968, № 11.
4. Л. Г. Ангерт, Диссертация, 1958.
5. R. J. H. Clark, J. Lewis, D. J. Machiu, J. Chem. Soc., 1963, 379.
6. G. W. A. Fowles, R. A. Hoodless, R. A. Walton, J. Chem. Soc., 1963, 5873.
7. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, А. Б. Зезин, Докл. АН СССР, 139, 605, 1961.
8. О. Ф. Соломон, П. Глинески, Е. Михайлеску, Докл. АН СССР, 152, 117, 1963.
9. Е. Б. Миловская, П. И. Долгопольская, Высокомолек. соед., 4, 1049, 1962.
10. G. W. A. Fowles, R. A. Hoodless, J. Chem. Soc., 1963, 33.
11. А. Кросс, Введение в практическую инфракрасную спектроскопию, Изд-во иностр. лит., 1961.
12. К. Накиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, изд-во «Мир», 1965.
13. А. С. Кузьминский, Р. Я. Песчанская, Докл. АН СССР, 85, 1317, 1952.

STUDY OF CATALYTIC ACTION OF PRODUCTS OF $TiCl_3$
TREATMENT WITH ETHANOL IN COURSE OXIDATION
OF 1, 4-*cis*-POLYISOPRENE STABILIZED WITH N-PHENYL- β -NAPHTHYLAMINE
AND 2,6-DI-TERT-BUTYL-4-METHYLPHENOL

A. I. Andreeva, L. G. Angert, A. S. Kuz'minskii
Summary

Products of treatment of $TiCl_3$ with ethanol (0,2 weight %) catalyze polyisoprene oxidation as in presence of N-phenylnaphthylamine (I) (0,1—1 weight %) as in presence of 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (II) (0,1 — weight %), in the latter case thermostability is reduced to higher extent. $TiCl_3$ does not form complexes with II in ethanol as found by infrared spectroscopy. I forms complex with HCl evolving at $TiCl_4$ reaction with ethanol. Catalytic action of $TiCl_3$, as well as in case of absence of antioxidants is reduced to acceleration of degradation of polymeric hydroperoxides to free radicals. Antioxidants act as agents terminating oxidation chains II forms hydrochloride which is less active inhibitor than II thus reducing thermooxidation resistance of polyisoprene.