

УДК 66.095.2:678.76:542.945

**ВЛИЯНИЕ ГИДРООКИСИ ТИТАНА НА ОКИСЛЕНИЕ 1,4-*цис*-ПОЛИИЗОПРЕНА, СТАБИЛИЗОВАННОГО ПРОИЗВОДНЫМИ *n*-ФЕНИЛЕНДИАМИНА**

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

Известно, что 1,4-*цис*-полиизопрен, полученный с помощью комплексного катализатора, содержит остатки этого катализатора в виде соединений алюминия и титана [1].

В предыдущих сообщениях нами был рассмотрен вопрос о катализитическом действии некоторых соединений титана при окислении полиизопрена, не содержащего антиоксидантов [2], и в присутствии N-фенил-β-нафтиламина и 2,6-дигидробутил-4-метилфенола [3].

В настоящем исследовании в качестве ингибиторов окисления использованы N,N'-дифенил-*n*-фенилендиамин (ДФФД) и N-фенил-N'-изопропил-*n*-фенилендиамин (ФПФД) — эффективные ингибиторы процесса окисления 1,4-*цис*-полиизопрена.

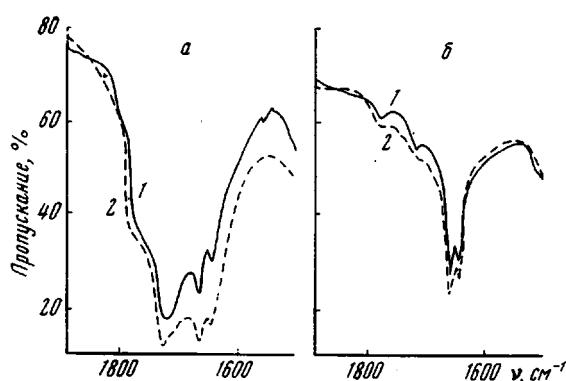


Рис. 1. ИК-спектры 1,4-*цис*-полиизопрена, стабилизованного 0,05 вес.-% (а) и 0,2 вес.-% (б) N,N'-дифенил-*n*-фенилендиамина, после 30 час. окисления при 130° без титана (1) и с 0,5 вес. %  $Ti(OH)_4$  (2)

Антиоксиданты вводили в каучук в виде бензольных растворов в концентрации 0,0455—0,2285 ммоль / 100 г каучука (0,01—0,5 вес.-% по неоному Д). Гидроокись титана вводили в бензольные растворы каучука в виде суспензии в этаноле в количестве, соответствующем 0,036 % Ti (0,5 вес.-%  $Ti(OH)_4$ ).

Исследование подвергали пленки каучука толщиной 0,25—0,30 м.м. Изучали кинетику поглощения кислорода 1,4-*цис*-полиизопреном: накопление в нем кислородсодержащих групп методом ИК-спектроскопии \* и изменение структуры вискозиметрическим методом.

Более подробно методика исследования была описана ранее [2].

Гидроокись титана, по данным авторов [4, 5], является наиболее вероятным соединением титана, присутствующим в 1,4-*цис*-полиизопрене в составе остатков катализатора полимеризации. В модельных опытах мы использовали специально синтезированную гидроокись титана, имеющую состав  $Ti(OH)_4 \cdot 3OH_2O$ .

Исследование проводили на предварительно очищенном 1,4-*цис*-полиизопрене литиевой полимеризации. ДФФД и ФПФД после очистки имели  $T_{пл}$  150 и 66° соответственно.

\* ИК-спектры каучука снимала Н. К. Косир.

На рис. 1 приведены ИК-спектры 1,4-*цис*-полиизопрена, стабилизованного N,N'-дифенил-*n*-фенилендиамином, до и после окисления. Приведены только те области спектра, в которых обнаруживаются полосы поглощения  $> C=O$  ( $1700-1750 \text{ см}^{-1}$ ) и  $-OH$  ( $3100-3600 \text{ см}^{-1}$ ) [6].

В присутствии гидроокиси титана наблюдается несколько более интенсивное накопление кислородсодержащих групп по сравнению с образцами каучука, окислившимися без титана.

Отрицательное влияние гидроокиси титана можно проследить также по данным рис. 2, где приведены значения характеристической вязкости растворов предварительно окисленного каучука, стабилизованного ДФФД. Так, в присутствии 0,036%  $Ti[\eta]$  оказалась на 7–10% ниже, чем вязкость растворов каучука, не содержащего гидроокись титана.

Данные по изучению кинетики поглощения кислорода 1,4-*цис*-полиизопреном, стабилизованным ДФФД, также свидетельствуют о наличии небольшого каталитического эффекта, обусловленного присутствием гидроокиси титана.

Так, окисление каучука, содержащего 0,05 вес.% ДФФД, характеризуется при  $140^\circ$  индукционным периодом

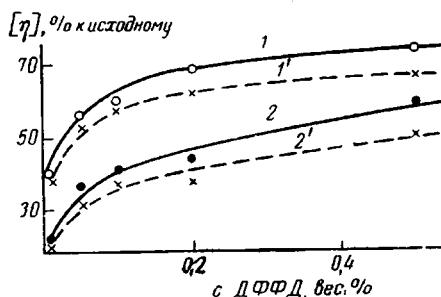


Рис. 2

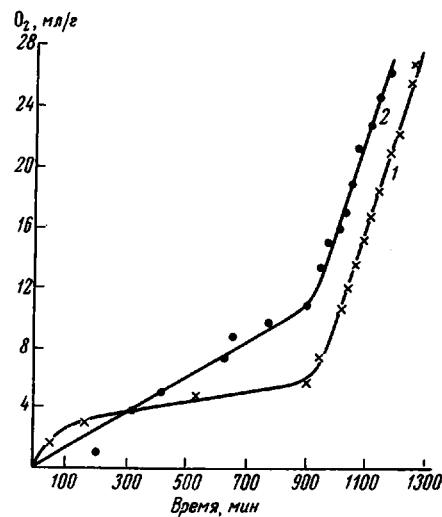


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости толуольных растворов 1,4-*цис*-полиизопрена от концентрации содержащегося в нем N,N'-дифенил-*n*-фенилендиамина:

1 — после 3 час. окисления при  $130^\circ$ ; 2 — после 5 час. окисления при  $130^\circ$ ; 1', 2' — каучук, содержащий 0,5 вес.%  $Ti(OH)_4$ .

Рис. 3. Кинетика поглощения кислорода 1,4-*цис*-полиизопреном, стабилизированным 0,05 вес.% N,N'-дифенил-*n*-фенилендиамина, при  $140^\circ$  без титана (1) и с 0,5 вес.%  $Ti(OH)_4$  (2)

( $\tau$ ) 900 мин. и скоростью в индукционном периоде  $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ мл}/\text{г}\cdot\text{мин}$ . В присутствии титана каучук окисляется с  $\tau = 700$  мин. и скоростью  $12,5 \cdot 10^{-3} \text{ мл}/\text{г}\cdot\text{мин}$  (рис. 3).

На рис. 4 приведены ИК-спектры окисленного каучука, содержавшего в качестве стабилизатора N-фенил-N'-изопропил-*n*-фенилендиамин. В этом

Таблица 1

Данные, характеризующие окисление 1,4-*цис*-полиизопрена, стабилизированного N-фенил-N'-изопропил-*n*-фенилендиаминов

Температура, $^\circ\text{C}$	Концентрация ФПФД, вес. %	Индукционный период, мин.		Скорость окисления $v_{\text{инт}} \cdot 10^3$ , $\text{мл}/\text{г}\cdot\text{мин}$	
		без Ti	0,5 вес.% $Ti(OH)_4$	без Ti	0,5 вес.% $Ti(OH)_4$
130	0,01	4300	4200	0,90	0,88
150	0,1	1000	1100	2,85	2,20
	0,2	1800	3000	2,05	2,15

случае присутствие титана практически не сказывается на количестве образующихся в каучуке групп  $>\text{CO}$  и  $-\text{OII}$ . Наблюдается даже некоторая тенденция к повышению термоокислительной стабильности полимера, содержащего гидроокись титана.

Результаты изучения окислительной деструкции полимерных цепей каучука в присутствии этого антиоксиданта также указывают на отсутствие отрицательного влияния гидроокиси титана (рис. 5).

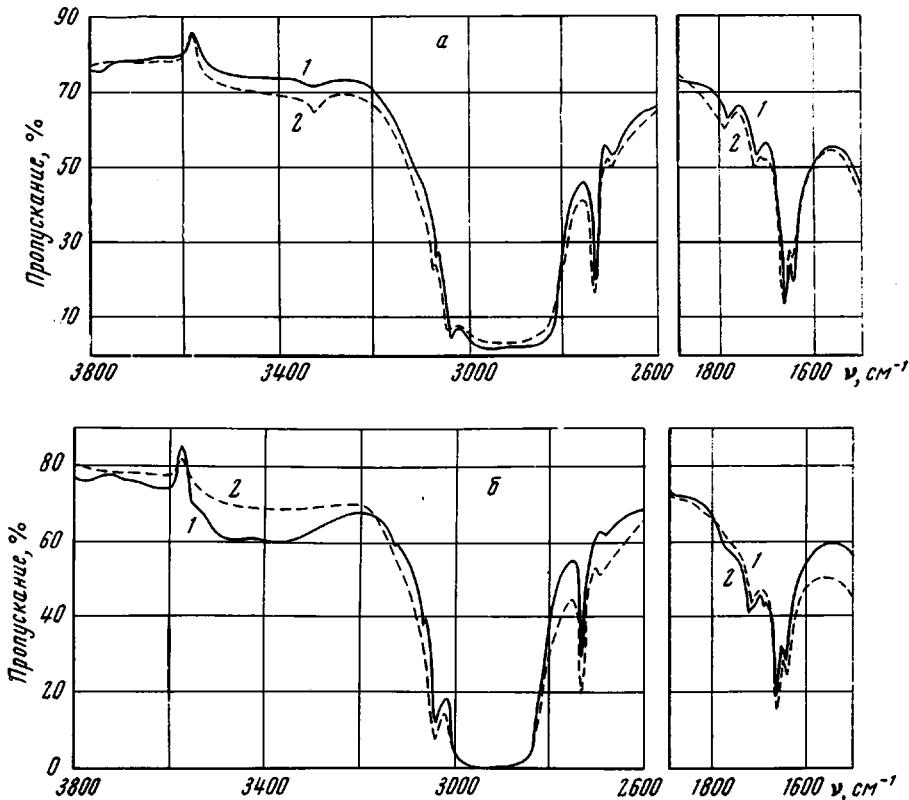


Рис. 4. ИК-спектры 1,4-*цис*-полиизопрена, стабилизованного 0,05 вес.% (а) и 0,2 вес.% (б) N-фенил-N'-изо-пропил-*p*-фенилендиамина, после 30 час. окисления при 130° без титана (1) и с 0,5 вес.%  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  (2)

Исследование кинетики поглощения кислорода 1,4-*цис*-полиизопреном, стабилизованным N-фенил-N'-изопропил-*p*-фенилендиамином, показало, что при концентрациях антиоксиданта от 0,01 до 0,1 вес. % нет существ-

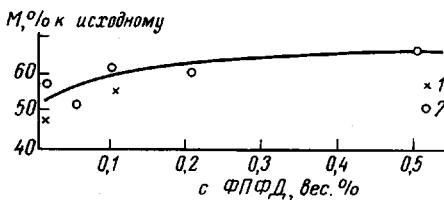


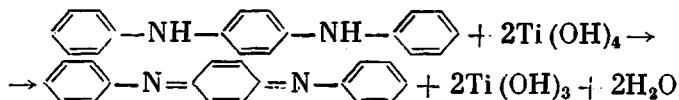
Рис. 5. Зависимость характеристической вязкости толуольных растворов 1,4-*цис*-полиизопрена от концентрации содержащегося в нем N-фенил-N'-изо-пропил-*p*-фенилендиамина после 3 час. окисления при 130° без титана (1) и 0,5 вес.%  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  (2)

венной разницы между образцами каучука, содержащими титан и не содержащими его (табл. 1).

При более высокой концентрации ФПФД (0,2 вес.%) в присутствии гидроокиси титана каучук обладает даже лучшей термоокислительной стабильностью.

Ускоряющее действие гидроокиси титана, наблюдавшееся ранее при окислении полизопрена в отсутствие антиоксидантов [2], было объяснено нами влиянием  $Ti(OH)_4$  на процесс распада полимерных гидроперекисей.

Если в системе присутствуют производные *n*-фенилендиамина, то гидроокись титана может, по-видимому, участвовать как в реакциях комплексообразования с антиоксидантом, так и в окислительно-восстановительных реакциях типа



Образующиеся в результате этих реакций соединения могут влиять на стабильность каучука. В связи с этим нами была исследована возможность протекания реакций комплексообразования и окисления между ДФФД, ФПФД и гидроокисью титана.

Комплексообразующая способность таких соединений титана, как  $TiCl_4$ ,  $TiBr_4$  или  $TiCl_3$ , широко изучена [7]. Что касается гидроокиси титана, то отмечалось [8], что активная  $Ti(OH)_4$  может энергично присоединять триэтиламин, образуя белые тетрааминаты.

Мы исследовали комплексообразование при комнатной температуре в водно-спиртовой среде при мольном соотношении  $Ti(OH)_4$  антиоксидант 1:1 и 2:1. Реакционную смесь перемешивали магнитной мешалкой в течение 30 мин. и оставляли на сутки. Выделенный из раствора продукт в виде порошка изучали методом ИК-спектроскопии.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что гидроокись титана не образует комплексы с производными *n*-фенилендиамина. На это указывает отсутствие характерного для комплексов смещения полос поглощения  $> NH$  или  $\geqslant CH$ -связей в спектрах продуктов реакции.

В литературе неоднократно указывалось на сравнительно легкую окисляемость производных *n*-фенилендиамина кислородом воздуха, а также другими окислителями, в том числе и соединениями металлов переменной валентности [9].

Для выяснения роли именно этих процессов исследовали окисление спиртовых растворов ДФФД и ФПФД в присутствии водной суспензии гидроокиси титана и без нее при 50 и 70°. Окисление проводили в течение 5 час., пропуская через раствор ток кислорода. После окисления растворы ДФФД и ФПФД оказались окрашенными в оранжевый и красно-коричневый цвета соответственно. При этом растворы антиоксидантов, окислившиеся в присутствии гидроокиси титана, имели более интенсивную окраску.

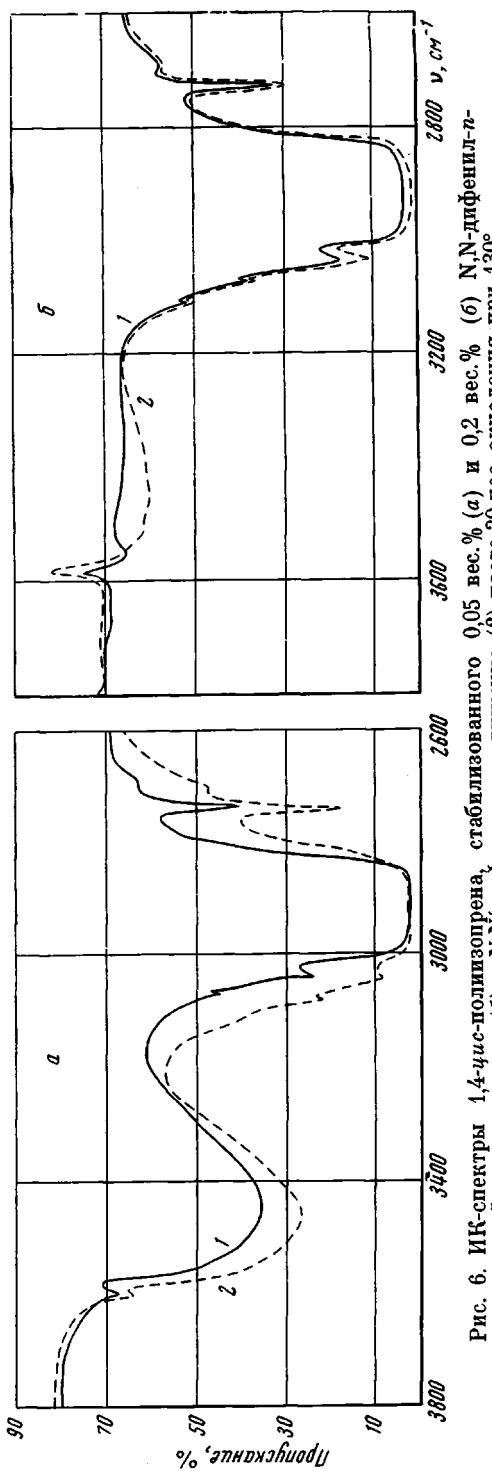
Было отмечено также, что образцы каучука, содержащие ДФФД совместно с гидроокисью титана, после окисления имели интенсивную ярко-оранжевую окраску, характерную для  $N,N'$ -дифенилхинондиимина — продукта окисления  $N,N'$ -дифенил-*n*-фенилендиамина. Каучук, окислившийся без  $Ti(OH)_4$ , лишь слегка изменял свою окраску.

На основании этих данных можно заключить, что в присутствии гидроокиси титана увеличивается доля ДФФД и ФПФД, расходуемых на реакции окисления. Образующиеся продукты способны ингибировать окисление каучуков.

Чтобы выяснить эффективность действия  $N,N'$ -дифенилхинондиимина,

Таблица 2  
Значения молекулярного веса 1,4-циклического полизопрена после 3 час. окисления при 130°

Концентрация антиоксиданта, вес. %	$N,N'$ -дифенилхинондиимин	$N,N'$ -дифенил- <i>n</i> -фенилендиамин
0,05	146 000	628 000
0,10	212 000	725 000
0,20	280 000	880 000



как антиоксиданта, была исследована стойкость к окислению 1,4-*цис*-полиизопрена, стабилизованного специально введенным N,N'-дифенилхинондиимином\* (0,05; 0,1 и 0,2 вес. %). Как видно из данных табл. 2, каучук, окислявшийся в присутствии N,N'-дифенилхинондиимина, имеет после окисления значительно меньший молекулярный вес, чем каучук, стабилизованный эквимолярными количествами ДФФД.

О малой эффективности N,N'-дифенилхинондиимина свидетельствуют также данные изучения ИК-спектров полизопрена, окислявшегося в его присутствии, и результаты исследования кинетики поглощения кислорода. Так, скорости окисления 1,4-*цис*-полиизопрена при 150° оказались равными  $34,5 \cdot 10^{-3}$  и  $92 \cdot 10^{-3}$   $\text{мл/г} \cdot \text{мин}$ , если каучук содержал 0,1 вес. % ДФФД и N,N'-дифенилхинондиимина соответственно.

Из данных рис. 6 следует, что скорость образования кислородсодержащих групп выше в полизопрене, стабилизированном N,N'-дифенилхинондиимином, по сравнению с ДФФД. Особенно ярко это проявляется при небольших концентрациях N,N'-дифенилхинондиимина (0,05 вес. %).

Таким образом, наблюдаемое нами небольшое снижение стабильности 1,4-*цис*-полиизопрена, содержащего ДФФД совместно с гидроокисью титана, по сравнению с полизопреном, содержащим один ДФФД, связано, по всей вероятности, с накоплением в каучуке дополнительного количества N,N'-дифенилхинондиимина — продукта окисления N,N'-дифенил-*n*-фенилендиамина в присутствии гидроокиси титана.

Что касается продуктов окисления N-фенил-N'-изопропил-*n*-фенилендиамина, то они, по-видимому, по своей эффективности, несколько превышают ФПФД, о чем свидетельствуют полученные нами данные по стабильности каучука, содержащего одновременно ФПФД и гидроокись титана.

Авторы работы [10] также отмечают, что продукты окисления ФПФД

\* Дифенилхинондиимин был предоставлен нам К. Б. Пиотровским.

являются более эффективными ингибиторами окисления, чем исходный ФПФД. Тот факт, что стабильность каучука в присутствии  $Ti(OH)_4$  повышается с увеличением концентрации ФПФД, согласуется с известным положением о том, что с повышением исходной концентрации антиоксиданта возрастает удельный вес реакции его прямого окисления [11].

### Выводы

1. Исследовано влияние гидроокиси титана на стойкость к окислению 1,4-*cis*-полиизопрена, стабилизированного N,N'-дифенил-*p*-фенилендиамином (ДФФД) и N-фенил-N'-изопропил-*p*-фенилендиамином (ФПФД).

2. Показано, что гидроокись титана несколько снижает термоокисительную стабильность каучука, содержащего N,N'-дифенил-*p*-фенилендиамин. В случае N-фенил-N'-изопропил-*p*-фенилендиамина гидроокись титана не оказывает влияния на окислительный процесс.

3. Установлено, что ни ДФФД, ни ФПФД не образуют комплексы с гидроокисью титана, но окисление их кислородом в присутствии  $Ti(OH)_4$  ускоряется.

4. Показано, что продукт окисления ДФФД — N,N'-дифенилхинондиимин — является более слабым ингибитором окисления, чем исходный ДФФД.

5. На основании полученных экспериментальных результатов влияние  $Ti(OH)_4$  объясняется образованием в ее присутствии продуктов окисления антиоксидантов, которые в случае ДФФД несколько снижают стабильность каучука, а в случае ФПФД — повышают.

Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности

Поступила в редакцию  
2 VI 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Коротков, Н. Н. Чеснокова, М. А. Крупышев, Сб. Полимеризация изопрена комплексными катализаторами, изд-во «Химия», 1964.
2. Л. Г. Ангерт, А. И. Андреева, А. С. Кузьминский, Высокомолек. соед., А10, 580, 1968.
3. А. И. Андреева, Л. Г. Ангерт, А. С. Кузьминский, Высокомолек. соед., А10, 2126, 1968.
4. Sh. J. Reid, D. W. Vincent, J. Amer. Chem. Soc., 85, 2433, 1963.
5. L. Rošik, V. Svoboda, M. Zikmund, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965, стр. 607.
6. Б. В. Столляр, Ж. прикл. химии, 34, 2726, 1961.
7. G. W. A. Fowles, R. A. Hoodless, R. A. Walton, J. Chem. Soc., 1963, 5873; G. S. Rao, Z. anorgan. und allgem. Chem., 304, 76, 1960.
8. Современная химия координационных соединений, под ред. Дж. Льюиса и Р. Уилькинса, Изд-во иностр. лит., 1963.
9. К. Б. Пиотровский, Ю. А. Львов, Каучук и резина, 1966, № 1, 4.
10. O. Lorenz, C. R. Parks, Rubber Chem. and Technol., 34, 816, 1961.
11. Л. Г. Ангерт, А. С. Кузьминский, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, 1960, секция III, стр. 423.

### EFFECT OF TITANIUM HYDROXYDE ON OXIDATION OF 1,4-*cis*-POLYISOPRENE STABILIZED WITH *p*-PHENYLENDIAMINE DERIVATIVES

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

#### Summary

It has been studied effect of titanium hydroxyde on thermooxidative resistance of 1,4-*cis*-polyisoprene containing antioxidants such as N,N'-diphenyl-*p*-phenylenediamine (DPPD) and N-phenyl-N'-isopropyl-*p*-phenylenediamine (PPPD). The rubber containing PPPD (0.01–0.2 weight %) shows somewhat lower stability in presence of  $Ti(OH)_4$ . The stability of the one with DPPD is not affected by  $Ti(OH)_4$ . Complexation of DPPD and PPPD with  $Ti(OH)_4$  and oxidation of DPPD and PPPD in presence of  $Ti(OH)_4$  have been studied. The derivatives of *p*-phenylenediamine do not form complexes with  $Ti(OH)_4$  but oxidized with the faster rate in presence of the latter. The efficiency of the DPPD oxidation product (N,N'-diphenylquinone) is much lower than that of the initial DPPD. The products of oxidation are probably more effective antioxidants than PPPD itself.