

УДК 541.64:547.565

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ СМЕСЕЙ ДИТИОКАРБАМАТОВ  
МЕТАЛЛОВ С АНТИОКСИДАНТАМИ АМИННОГО  
ИЛИ ФЕНОЛЬНОГО ТИПА В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ  
ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИИЗОПРЕНА**

*Лъевов Ю. А., Сендерская Е. Е., Балашева Н. Ф.*

Проведено исследование влияния природы катиона металла (Cu, Zn, Ni) на эффективность смесей соответствующих солей диэтилдитиокарбаминовой кислоты с антиоксидантами аминного или фенольного типа в качестве ингибиторов окисления и окислительной деструкции *чис-1,4-полиизопрена*. Показано, что эффект стабилизации смесями ингибиторов определяется не только природой компонентов и их соотношением, но и методом оценки этого эффекта (по величине индукционного периода окисления или по скорости деструкции полимера). Полученные результаты находят удовлетворительное объяснение в рамках принятого в настоящее время механизма ингибирующего действия диэтилдитиокарбаминовой кислоты, включающего взаимодействие с перекисными радикалами и катализитическое разложение гидроперекиси на молекулярные продукты.

Механизм действия дитиокарбаматов металлов (ДТКМ) как ингибиторов цепных радикальных процессов окисления углеводородов и карбокцепных полимеров исследовали в работах [1–5]. Установлено, что он включает реакции линейного обрыва цепей окисления и катализитического разложения гидроперекисей. Ингибирующее действие смесей ДТКМ с ароматическими аминами и алкилзамещенными фенолами в реакциях окисления описано в работах [6, 7], однако в литературе отсутствуют данные о влиянии природы металла в солях дитиокарбаминовой кислоты на эффективность таких смесей.

В настоящей работе исследовали эффективность диэтилдитиокарбаматов меди, цинка и никеля в смеси с 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенолом (ионолом) или полимеризованным 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолином (ацетонанилом) в качестве ингибиторов термоокислительной деструкции полиизопрена. При этом эффективность ингибирующего действия отдельных компонентов и их смесей оценивали по влиянию на продолжительность индукционного периода окисления каучука и на изменение его характеристической вязкости в процессе окисления.

Для исследования использовали образец промышленного каучука (СКИ-3С), который очищали от содержащегося в нем антиоксиданта (ионола) двукратным переносаждением из 2%-ного толуольного раствора этиловым спиртом. Исходный полимер содержал следующие примеси металлов переменной валентности: титан 0,005%, железо 0,002%, медь 0,00005%. Исследуемые компоненты вводили в толуольные растворы очищенного каучука в рассчитанном соотношении. Полимер выделяли из раствора испарением растворителя при комнатной температуре. Растворитель и ДТКМ являлись промышленными реактивами и не подвергались дополнительной очистке. Ионол – промышленный продукт с т. пл. 70°. Ацетонанил имел т. пл. 72–74° и молекулярную массу, определенную эбулиоскопическим методом (450), что соответствует средней степени полимеризации 2,6. Мольную концентрацию ацетонанила в полимере рассчитывали из молекулярной массы мономера, имеющего одну аминную группу.

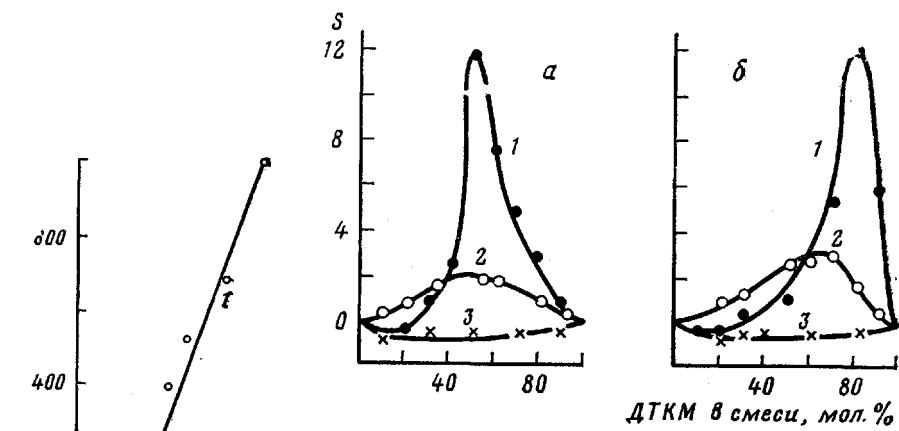


Рис. 2

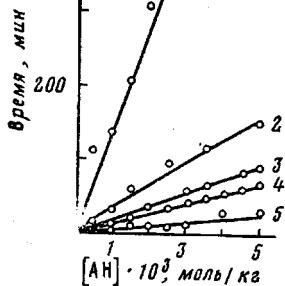


Рис. 1

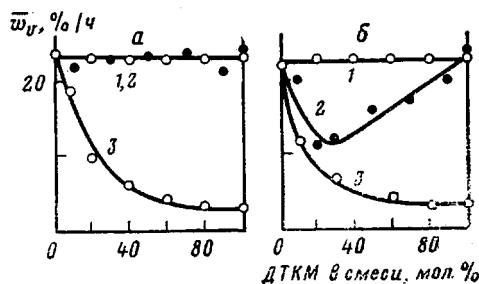


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость индукционного периода окисления полизопрена при 130° в атмосфере кислорода от концентрации дитиокарбаматов Cu (1), Zn (2), Ni (3), ацетонамила (4) и ионола (5)

Рис. 2. Зависимость эффекта синергизма от состава смесей ионола (а) или ацетонамила (б) с дитиокарбаматом Ni (1), Zn (2) и Cu (3) в процессе ингибиированного окисления полизопрена при 130° в атмосфере кислорода. Суммарная концентрация компонентов смеси  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/кг

Рис. 3. Зависимость средней скорости изменения характеристической вязкости полизопрена от состава смесей ионола (а) или ацетонамила (б) с дитиокарбаматами Ni (1), Zn (2) и Cu (3) в процессе ингибиированного окисления при 130° в атмосфере воздуха. Суммарная концентрация компонентов смеси  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/г; время окисления 3 ч

Определение индукционных периодов окисления каучука производили с использованием окислительной установки [8] в атмосфере кислорода при давлении 0,1 МПа. Каучук перед окислением измельчали до веса одной частицы  $\sim 0,01$  г. Навеска окисляемого каучука 0,1 г. Продолжительность индукционного периода окисления оценивали по времени достижения стационарной скорости окисления каучука. Характеристическую вязкость образцов каучука до окисления  $[\eta]_0$  и после окисления  $[\eta]$  измеряли в толуоле при 25° с использованием вискозиметра Уббеледе. На основе этих данных рассчитывали среднюю скорость изменения характеристической вязкости:  $\bar{w} = ([\eta]_0 - [\eta]) / ([\eta]_0 \cdot t)$ , где  $t$  — время окисления каучука. Для исходного полизопрена величина  $[\eta]$  равнялась 4,2 дЛ/г.

На рис. 1 представлены результаты исследования влияния концентрации диэтилдитиокарбаматов меди, цинка и никеля, а также ионола и ацетонамила на продолжительность индукционного периода окисления  $\tau$  полизопрена, которые показывают, что величина  $\tau$  линейно зависит от концентрации каждого из исследованных веществ в интервале концентраций от 0 до 0,005 моль/кг. Это свидетельствует о том, что в выбранных условиях эксперимента скорость расходования антиоксиданта  $w$  в индукционном периоде окисления постоянна и определяется соотношением

$$w = [AH]_0 / \tau = w_i / f_i,$$

где  $[AH]_0$  — начальная концентрация ингибитора,  $f_c$  — стехиометрический коэффициент ингибирования,  $w_i$  — скорость инициирования.

Полагая, что  $w_i$  не зависит от природы исследуемого ингибитора окисления и что  $f_c$  для ионола равен двум [9], с использованием данных, приведенных на рис. 1, были рассчитаны значения  $f_c$  для других исследованных антиоксидантов (таблица). Значения  $f_c$  для дитиокарбаматов Ni и Zn, найденные в настоящей работе, удовлетворительно согласуются с результатами, полученными при исследовании эффективности ингибирующего действия этих соединений в реакциях инициированного окисления этил-

**Значения  $f_c$  для ДТКМ в реакциях окисления полизопрена и углеводородов**

Дитиокарбамат	Окисляемый субстрат	$f_c$	Литература
Ni	Полизопрен	0,8	[4]
	Кумол	1,0	
Zn	Полизопрен	4,0	[1]
	Этилбензол	2,8	
Cu	Полизопрен	19,0	[5]
	Нонен-1	4,5	

бензола [1] и кумола [4]. Это дает основание полагать, что основной механизм ингибирующего действия исследовавшихся ДТКМ в индукционном периоде окисления полизопрена связан с линейным обрывом кинетических цепей, т. е. при индивидуальном использовании эти соединения действуют главным образом как акцепторы свободных радикалов. Значительное различие между  $f_c$  для дитиокарбамата Cu, полученным в настоящей работе и в условиях инициированного азо-бис-изобутиронитрилом окисления нонена-1 [5], обусловлено, вероятно, тем, что соль Cu понижает скорость автоинициирования процесса окисления полизопрена.

Результаты измерения продолжительности индукционных периодов окисления полизопрена в присутствии смесей ДТКМ с ионолом или ацетонилом представлены на рис. 2 в виде зависимости эффекта синергизма  $S$  от состава смеси. При этом  $S$  рассчитывали как в работе [10] по формуле

$$S = \tau_{cm} / (\tau_1 + \tau_2) - 1,$$

где  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  и  $\tau_{cm}$  — индукционные периоды окисления полимера, стабилизованного индивидуальными компонентами и их смесью при заданной суммарной концентрации. Приведенные на рис. 2 данные убедительно показывают, что эффективность смесей в значительной степени зависит от природы катиона металла. Смеси дитиокарбамата Cu как с фенолом, так и с амином оказались менее эффективны, чем сама эта соль (антагонизм). Смеси дитиокарбаматов Ni и Zn с обоими антиоксидантами показывают более высокую эффективность по сравнению с каждым из компонентов в отдельности (синергизм).

Полученные результаты находят удовлетворительное объяснение в рамках механизма, включающего действие ДТКМ как акцепторов перекисных радикалов и катализаторов разрушения гидроперекиси с учетом величины стехиометрических коэффициентов этих реакций. Как было показано в работе [4] при изучении ингибиированного окисления кумола, стехиометрический коэффициент взаимодействия дитиокарбамата Ni в реакции с перекисью кумола  $f_{voon}=6$ , что обусловлено механизмом этого процесса, основные стадии которого связаны с окислением лиганда (вплоть до образования сернокислых солей) и разрушением шести гидроперекисных групп на одной молекуле дитиокарбамата Ni. Подобные результаты

были получены при изучении кинетики и стехиометрии реакции дитиокарбамата Cu с трет-бутилгидроперекисью в хлорбензоле [11], которые показали, что 1 моль соли разрушает около 5 молей гидроперекиси, превращаясь в сульфат меди. Можно предположить, что механизм взаимодействия дитиокарбамата Zn с гидроперекисями будет аналогичен механизму солей Ni и Cu, и принять, что  $f_{\text{ROOH}}=6$  для соли Zn. Сопоставление этого значения с  $f_t$ , приведенными в таблице, показывает, что продолжительность ингибирующего действия дитиокарбаматов Ni и Zn в значительной степени увеличивается, если они действуют главным образом как катализаторы разрушения гидроперекисей. Таким образом, можно ожидать значительного увеличения продолжительности их действия в смеси с обычными антиоксидантами аминного или фенольного типа, линейный обрыв цепного окисления которыми проходит через стадию образования полимерных гидроперекисей. При сравнении  $f_{\text{ROOH}}$  и  $f_t$  для соли Cu видно, что продолжительность ее ингибирующего действия понижается при переходе от линейного обрыва цепей окисления к каталитическому разложению гидроперекиси. В этом случае следует ожидать понижения эффективности действия дитиокарбамата Cu в смеси с ацетонанилом или с ионолом, которые будут конкурировать с этой солью в качестве акцептора перекисных радикалов, приводя к образованию полимерной гидроперекиси и к непроизводительному расходу соли. По-видимому, именно этим обстоятельством объясняется antagonизм действия смесей дитиокарбамата Cu с ароматическим амином и замещенным фенолом при ингибировании окисления полизопрена.

Исследование влияния ДТКМ и их смесей с ацетонанилом или ионолом на окислительную деструкцию *чис-1,4*-полизопрена показало, что эффективность смесей соли меди с амином или фенолом (рис. 3) определяется содержанием более эффективного компонента смеси (соли) и, начиная с мольного соотношения компонентов 1 : 1, значение  $\bar{w}_v$  близко к  $\bar{w}_v$  каучука, содержащего только дитиокарбамат Cu. Эффективность смесей соль Ni — ионол, соль Ni — амин, соль Zn — ионол близка к эффективности каждого из составляющих компонентов, примерно равных друг другу по стабилизирующему действию. Влияние состава смеси на окислительную деструкцию каучука было обнаружено только для системы соль Zn — ацетонанил. При этом наблюдалось значительное повышение эффективности смеси по сравнению с отдельными компонентами; максимальная эффективность соответствовала мольному соотношению соль Zn : амин = 1 : 4.

Несовпадение эффектов стабилизации полизопрена смесями антиоксидантов, оцениваемых по величине индукционного периода окисления каучука и по изменению характеристической вязкости в процессе окисления, можно объяснить тем, что величина индукционного периода окисления определяется стехиометрическим коэффициентом ингибирования исследуемого антиоксиданта, в то время как скорость деструкции полимера, по всей вероятности, пропорциональна скорости инициирования и в условиях ингибированного окисления практически не зависит от способа разрушения полимерных гидроперекисей. Подтверждением этого предположения является тот факт, что значение средней скорости деструкции каучука, стабилизированного дитиокарбаматами Ni, Zn, ацетонанилом и ионолом, которые, по-видимому, не оказывают заметного влияния на скорость автогенерации процесса окисления в условиях эксперимента, равны между собой в пределах ошибки опыта. Вместе с тем наблюдается значительное понижение  $\bar{w}_v$  при ингибировании окислительной деструкции полимера в присутствии соли Cu (или смесей на ее основе), которая, как предполагается, понижает скорость инициирования процесса окисления.

Если исходные компоненты смеси не оказывают заметного влияния на скорость инициирования окислительной деструкции, то естественно ожидать отсутствия такого влияния и для их смесей, что и наблюдалось для систем соль Ni — амин, соль Ni — ионол, соль Zn — ионол. С этой точки

зрения неожиданным является более высокий эффект ингибиования окислительной деструкции полизопрена смесью соль Zn — ацетоналил по сравнению с отдельными компонентами. Как показало исследование спектров поглощения этой смеси в УФ- и ИК-области, простое смешение компонентов, так же как и нагревание смеси при 130° в атмосфере воздуха, не приводит к появлению каких-либо новых продуктов в заметных количествах. Возможно, что специфическое действие смеси дитиокарбамат Zn — ацетоналил связано с облегчением дезактивации перекисных радикалов аминным антиоксидантом в присутствии ионов цинка [12], однако без специального исследования механизма действия этой системы в условиях окислительной деструкции каучука высказать определенное суждение о причинах более высокой эффективности смеси по сравнению с отдельными компонентами не представляется возможным.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шхиянц И. В., Дзюбина М. А., Шер В. В., Санин П. И. Влияние диалкилдитиокарбаматов металлов на инициированное окисление этилбензола.— Нефтехимия, 1973, т. 13, № 4, с. 570.
2. Гервиц Л. Л., Золотова Н. В., Денисов Е. Т. Окислительная деструкция полипропилена в присутствии диалкилдитиокарбаматов металлов.— Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 2, с. 408.
3. Гервиц Л. Л., Золотова Н. В., Денисов Е. Т. Механизм ингибиования цепного окисления полипропилена диалкилдитиокарбаматами металлов.— Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 9, с. 2112.
4. Гервиц Л. Л., Золотова Н. В., Денисов Е. Т. Механизм тормозящего действия диалкилдитиокарбаматов никеля при окислении кумола.— Нефтехимия, 1975, т. 15, № 1, с. 135.
5. Виноградова В. Г., Зверев А. Н. Влияние строения перекисных радикалов на эффективность ингибиования дитиокарбаматами металлов процессов окисления.— Изв. АН СССР. Серия химич., 1975, № 10, с. 2217.
6. Гервиц Л. Л., Золотова Н. В., Денисов Е. Т. Синергизм тормозящего действия фенольного ингибитора с дигидрокарбаматом цинка в инициированном окислении полипропилена.— Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 5, с. 348.
7. Богомолова Л. К., Шхиянц И. В., Кузьмина Г. Н., Маркова Е. И., Санин П. И. Изучение синергетического эффекта производных дитиокислот с 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенолом и N-фенил-β-нафтиламином в условиях инициированного окисления.— Нефтехимия, 1979, т. 19, № 2, с. 249.
8. Пиотровский К. Б., Иванов А. П., Казимиров Л. М., Иванов Р. А. Прибор с автоматической регистрацией скорости окисления полимеров: Научно-техн. реф. сб. Промышленность синтетического каучука, 1972, № 9, с. 10.
9. Boozer C. E., Hammond G. S., Hamilton C. E., Sen J. E. Air oxidation of Hydrocarbons. II. Stoichiometry and Fate of Inhibitors in  $C_6H_6$  and Chlorobenzene.— J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, N 12, p. 3233.
10. Пиотровский К. Б., Иванов А. П., Ронина М. П. Ингибиование окисления полибутадиена синергическими системами фенил-β-нафтиламин — фенолы.— Докл. АН СССР, 1971, т. 201, № 2, с. 369.
11. Chenier J. H. B., Howard J. A., Tait J. C. Metal Complexes as Antioxidants. IV. Reaction of Cupric Dialkyldithiophosphates and Dialkyldithiocarbamats with Alkyl Hydroperoxides.— Canad. J. Chem., 1977, v. 55, N 10, p. 1644.
12. Малетин Ю. А., Стражакова Н. Г., Шека И. А. Влияние ионов цинка на процесс одноэлектронного переноса. Возможный механизм синергетического действия антиоксидантов.— Ж. общей химии, 1980, т. 50, вып. 3, с. 702.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
4.VI.1980

**STUDY OF THE EFFICIENCY OF MIXTURES OF METALS  
DITHIOCARBAMATES WITH ANTIOXIDANTS OF AMINE  
OR PHENOL TYPE AS INHIBITORS OF OXIDATIVE  
DEGRADATION OF POLYISOPRENE**

***L'vov Yu. A., Senderskaya Ye. Ye., Balasheva N. F.***

**Summary**

The influence of the nature of metal cation (Cu, Zn, Ni) on the efficiency of mixtures of corresponding salts of diethylthiocarbaminic acid with antioxidant of amine or phenol type as inhibitors of oxidation and oxidative degradation of *cis*-1,4-polyisoprene has been studied. It is shown that an effect of stabilization by inhibitors mixtures is determined not only by the nature of components and their ratio, but also by the method of the evaluation of this effect (based on the value of induction time of the oxidation or on the rate of the degradation of a polymer). The results are in accordance with the known mechanism of the inhibition action of diethylthiocarbamine acid including the interaction with peroxide radicals and catalytic decomposition of hydroperoxide onto molecular products.

---