

К. Б. ПИОТРОВСКИЙ, Ю. А. ЛЬВОВ

**СВЯЗЬ МЕЖДУ ХИМИЧЕСКИМИ ПРЕВРАЩЕНИЯМИ  
КАУЧУКОПОДОБНЫХ ПОЛИМЕРОВ И ПРОИЗВОДНЫХ  
ПАРАФЕНИЛЕНДИАМИНА В ПРОЦЕССЕ ИНГИБИРОВАННОГО  
ОКИСЛЕНИЯ**

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 22 X 1970)

Хорошо известно, что ароматические диамины или аминокфенолы, имеющие функциональные группы в пара-положении, являются более эффективными стабилизаторами термоокислительной деструкции полимеров по сравнению с моноаминами или монофенолами. Так, например, эффективность производных *n*-фенилендиамина по данным различных авторов на один — два порядка выше эффективности фенил- $\beta$ -нафтиламина (<sup>1</sup>). Высокая эффективность производных *n*-фенилендиамина проявляется в увеличении продолжительности индукционного периода окисления, в снижении скорости окисления полимера после окончания индукционного периода и, что особенно важно, в снижении скорости изменения молекулярного веса полимера в индукционном периоде окисления. Такое специфическое действие рассматриваемых стабилизаторов дает основание полагать, что большое влияние на характер окислительных процессов в полимере оказывают продукты превращения ингибитора.

Целью настоящей работы являлось исследование химических превращений производных *n*-фенилендиамина в процессе ингибированного окисления полимеров, а также исследование влияния этих реакций на изменение структуры полимеров.

В качестве объектов исследования были выбраны образцы цис-1,4-полиизопрена и цис-1,4-полибутадиена, термическое окисление которых проводилось с использованием в качестве стабилизатора *N, N'*-дифенил-*n*-фенилендиамин (ДФФД). Контроль за расходом ингибитора в данном случае облегчается тем, что по интенсивности полосы поглощения в у.-ф. области спектра можно следить за изменением суммарного содержания ДФФД и основного продукта его окисления — дифенил-*n*-хинондиимина, поскольку оба эти соединения имеют практически совпадающие по интенсивности полосы поглощения в области 300—310 м $\mu$  (<sup>2</sup>). Одновременно концентрация хинондиимина может с достаточной степенью точности определяться по полосе поглощения в видимой области спектра с максимумом около 450 м $\mu$ , поскольку ДФФД не имеет полос поглощения в этой области. Некоторые данные, характеризующие структуру исследованных полимеров и содержание в них примесей металлов переменной валентности, приведены в табл. 1.

С использованием принятого метода анализа было показано, что в процессе термоокисления полибутадиена общее содержание стабилизатора и продуктов его превращения, которое определяется без выделения этих соединений из каучука, т. е. непосредственным фотометрированием бензольных растворов полимера (спектрофотометр СФ-4), остается практически постоянным в условиях эксперимента (рис. 1а). В начальной стадии окисления каучука происходит увеличение концентрации хинондиимина до значения, которое в дальнейшем остается практически постоянным с небольшой тенденцией к понижению. Суммарное содержание ста-



билизатора и продуктов его превращения, которые удается выделить из полимера при помощи экстрагирования спирто-толуольной смесью (7 : 3 по объему), снижается на протяжении всего периода окисления (рис. 1б). Поскольку в принятых условиях эксперимента сохранялась полная растворимость каучука в бензоле, такое резкое снижение количества антиоксиданта, извлекающегося из каучука в виде спирто-толуольного экстракта, может быть свидетельством того, что в процессе ингибированного окисления полимера происходит присоединение ингибитора к полимерной цепи.

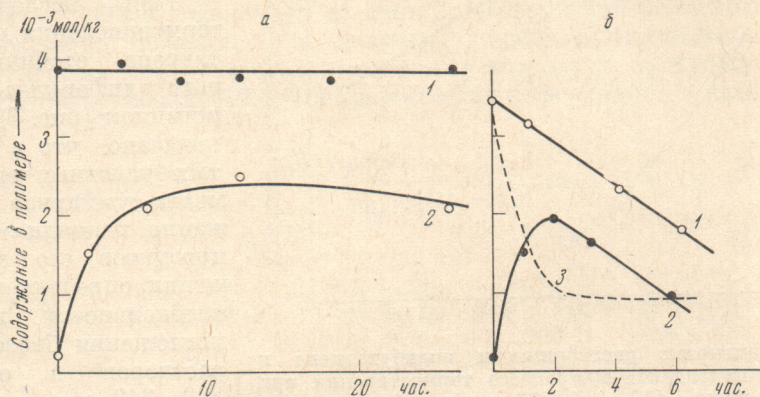


Рис. 1. Изменение содержания ингибитора в процессе окисления полибутадиена при 120° в атмосфере кислорода. а — по анализу растворов полимера в бензоле (1 — суммарно ДФФД и продукты его превращения, 2 — хинондиимин); б — по анализу спирто-толуольного экстракта (1 — суммарно ДФФД и хинондиимин, 2 — хинондиимин, 3 — ДФФД)

При этом на основании полученных данных можно предполагать, что такое присоединение осуществляется главным образом за счет образующегося в процессе окисления хинондиимина, поскольку содержание ДФФД, рассчитанное как разность между суммарной концентрацией экстрагирующихся продуктов и концентрацией хинондиимина, резко уменьшается только на начальной стадии окисления, а в дальнейшем остается практически постоянным на протяжении достаточно длительного промежутка времени. При проведении более длительного эксперимента было показано, что начало резкого падения содержания ингибитора в бензольном растворе каучука совпадает с началом резкого падения растворимости каучука, что также подтверждает предположение о присоединении антиоксиданта к углеводородной цепи полимера (рис. 2).

В связи с тем, что ДФФД является бифункциональным антиоксидантом, внедрение этого соединения в полимер может привести как к восстановлению длины деструктурированных полимерных цепей (присоединение к концевым макрорадикалам), так и к образованию поперечносшитых структур (присоединение к срединным макрорадикалам). Действительно,

Таблица 1  
Характеристика исследованных образцов полибутадиена и полиизопрена

Показатель	Полиб ута- диен	Полиизопрен
Содержание звеньев цис-1,4- (%)	91	95
Содержание металлов (%)		
Медь	0,00003	0,00002
Железо	0,001	0,0005
Марганец	0,000008	0,00001
Алюминий	0,06	0,0003
Титан	0,02	0,04
Характеристическая вязкость	2,8	2,7



как показывают экспериментальные данные, приведенные на рис. 3, ДФФД оказывает существенное влияние на структурирование такого склонного главным образом к деструкции полимера, каким является полиизопрен. Увеличение концентрации стабилизатора приводит к резкому возрастанию скорости образования геля в полимере в процессе окисления.

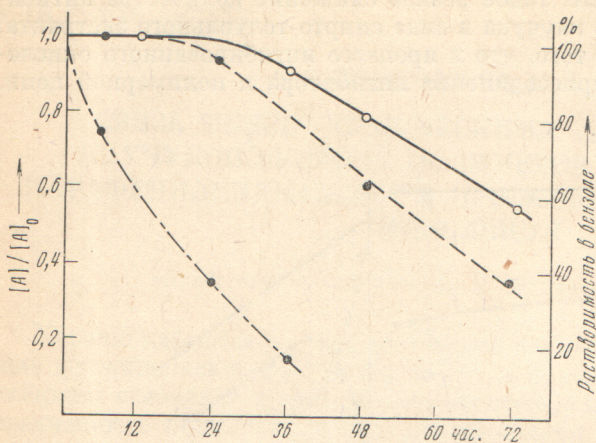


Рис. 2. Изменение растворимости полибутадиена и расход антиоксиданта в процессе термостарения при  $120^\circ$  на воздухе.  $[A]_0 = 0,0077$  мол/кг. Сверху вниз: растворимость в бензоле, содержание антиоксиданта по анализу бензольного раствора каучука, содержание антиоксиданта по анализу спирто-толуольного экстракта

При исследовании термоокисления полибутадиена, стабилизированного дифенил-*n*-хинондиимином (рис. 4), было показано, что в принятых условиях эксперимента суммарное содержание хинондиимина и продуктов его превращения, определяемое по интенсивности полосы поглощения бензольных растворов в области  $300-310$  м $\mu$ , остается практически постоянным, в то время как содержание исходного диимина, определяемое по интенсивности окраски в

видимой области спектра, уменьшается практически с постоянной скоростью. Такое резкое уменьшение интенсивности окраски свидетельствует о том, что в условиях эксперимента достаточно легко происходит превращения хинондиимина, которые приводят к исчезновению хиноидной струк-

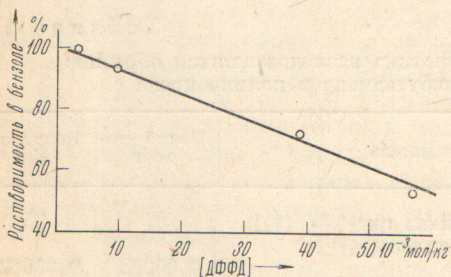


Рис. 3

Рис. 3. Влияние концентрации ДФФД на образование геля в процессе термоокисления полиизопрена при  $130^\circ$  в атмосфере кислорода. Продолжительность окисления 24 часа

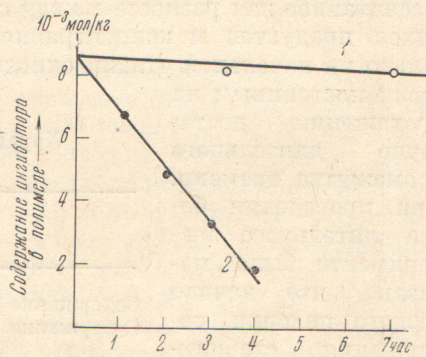


Рис. 4

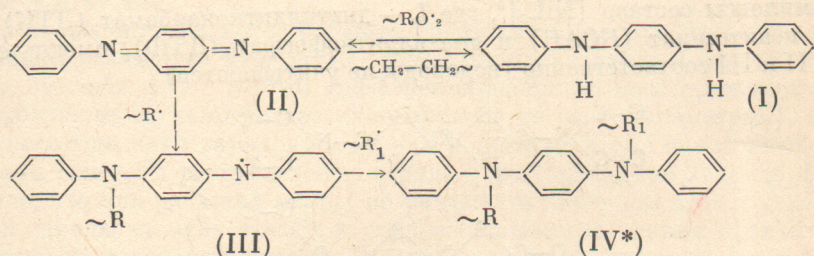
Рис. 4. Изменение содержания хинондиимина в полибутадиене в процессе окисления при  $140^\circ$  в атмосфере кислорода. 1 — суммарное содержание хинондиимина и продуктов его превращения, 2 — хинондиимин

туры. Как уже указывалось выше, одной из таких реакций может быть присоединение хинондиимина к полимеру. Как показал анализ спектров спирто-толуольного экстракта полибутадиена, окислявшегося в присутствии хинондиимина, другой реакцией, приводящей к исчезновению хиноидной структуры диимина, является реакция восстановления хинондиимина



до ДФФД. Появление значительного количества ДФФД в полимере, стабилизированном дифенил-*n*-хинондиимином, было подтверждено также анализом спирто-толуольного экстракта с использованием метода тонкослойной хроматографии. Следует отметить, что возможность восстановления хинондииминового окисления вулканизатов натурального каучука предполагалась в работе (3). В соответствии с исследованиями по взаимодействию хинонов с каучукоподобными полимерами (4, 5) можно полагать, что восстановление диимина до ДФФД происходит за счет углеводородной цепи полимера, и сопровождается появлением в полимере сопряженных двойных связей.

Полученные экспериментальные данные позволяют предложить схему основных превращений ДФФД в процессе ингибированного окисления каучука:



Следует обратить внимание на процессы, приводящие к образованию продуктов III и IV. За счет этих процессов полимерные радикалы, образовавшиеся в результате деструкции, вступая в реакцию с продуктами превращения диимина (в рассматриваемом случае — хинондиимин), осуществляют специфическую «регенерацию» молекулярного веса деструктирующегося полимера. Такое действие специфично для полифункциональных стабилизаторов и значительно менее вероятно в случае применения монофункциональных стабилизаторов, например фенил- $\beta$ -нафтиламина (неозон D). По-видимому, это одна из причин, обуславливающих необходимость применения полифункциональных стабилизаторов для полимеров, подвергающихся в процессе окисления в основном деструкции, например для полиизопрена.

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

Поступило  
21 IX 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> A. F. Bickel, E. S. Kooyman, J. Chem. Soc., 1957, 2217. <sup>2</sup> В. С. Фихтенгольц, Р. В. Золотарева, Ю. А. Львов, Атлас ультрафиолетовых спектров поглощения веществ, применяющихся в производстве синтетических каучуков, 1969, стр. 107, 128. <sup>3</sup> O. Lorenz, C. R. Parks, Rubber Chem. and Technol., 34, № 3, 816 (1961). <sup>4</sup> Н. Н. Стефановская, В. Л. Шмонина и др., ДАН, 174, 1356 (1967). <sup>5</sup> N. N. Stefanovskaya, I. E. Gavrilenko et al., Europ. Polym. J., 5, № 4, Suppl. 479 (1969).

\* Возможно, что местом присоединения радикала  $R_1$  является одно из бензольных колец.