

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. С. КУЗЬМИНСКИЙ и Л. Г. АНГЕРТ

О МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ ИНГИБИТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ КАУЧУКОВ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 3 XII 1951)

В советской и иностранной литературе опубликован ряд работ, посвященных действию антиоксидантов каучуков. Большинство этих работ носит эмпирический характер и имеет чисто прикладное значение.

В некоторых иностранных работах были сделаны неудачные попытки связать эффективность действия антиоксидантов с одной из их характеристик, например с их окислительно-восстановительным потенциалом (1).

Механизм ингибированного и свободного окисления каучуков подробно изучен одним из нас (2-4). На основе теории разветвленных цепных реакций Н. Н. Семенова был сделан вывод о том, что окисление каучуков представляет собой цепной вырожденно-разветвленный процесс. Было показано, что ингибитор (фенил-β-нафтиламин) обрывает окислительные цепи, взаимодействуя с перекисными радикалами, возникающими в молекулах каучука при его окислении. При этом ингибитор расходуется, присоединяясь к молекуле углеводорода. Расход ингибитора при термической обработке каучука наблюдается лишь в присутствии кислорода.

В свете развитых нами представлений об окислении каучуков, а также на основании существующих в настоящее время общих представлений об активности радикалов, согласно которым в радикальных реакциях более активные молекулы образуют менее активные радикалы и наоборот, механизм действия ингибиторов может быть представлен следующим образом: перекисные радикалы каучука отрывают от молекулы ингибитора наиболее подвижный водород, а образующийся при этом радикал взаимодействует с радикалами каучука, обрывая окислительные цепи.

Эффективные ингибиторы, взаимодействуя с перекисными радикалами каучука, должны полностью обрывать окислительную цепь, т. е. не вызывать передачи цепи.

Ряд веществ, как, например, сера и ускорители, рассматриваемые в настоящее время как ингибиторы процессов окисления каучука, в действительности являются лишь регуляторами процесса, так как при взаимодействии с радикалами каучука образуют новые радикалы, обладающие еще достаточной активностью, чтобы вести цепь.

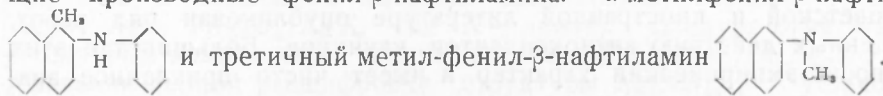
Приведенные выше соображения позволяют сформулировать основные требования, предъявляемые к ингибиторам. Молекула ингибитора должна быть достаточно активной для взаимодействия с перекисным

радикалом, а образующийся при этом новый радикал должен отличаться весьма малой реакционной способностью. С другой стороны, активность ингибитора по отношению к молекулярному кислороду должна быть минимальной, в противном случае может иметь место его непроизводительный расход. Если же ингибитор окисляется легче, чем углеводород каучука, то он будет играть роль катализатора окисления каучука.

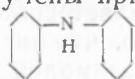
В данной статье приведены первые экспериментальные результаты исследования механизма действия ингибиторов на окисление каучука. В качестве ингибиторов были использованы фенол-β-нафтиламин и его производные. Опыты проводились с углеводородами натурального и натрий-бутадиенового каучуков.

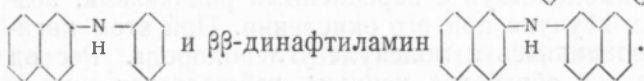
В первую очередь мы изучали зависимость между структурой молекулы ингибитора и его ингибиционной активностью. Действие того или иного ингибитора характеризовалось по продолжительности вызываемого им индукционного периода окисления каучука.

С целью установления наиболее подвижного водорода в молекуле фенол-β-нафтиламина, непосредственно участвующего во взаимодействии с перекисным радикалом, нами были синтезированы следующие производные фенол-β-нафтиламина: α-метилфенол-β-нафтиламин



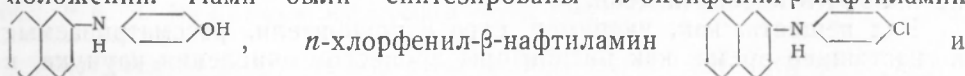
Сравнение ингибиционной активности этих соединений с фенол-β-нафтиламином при введении их в каучук в эквимолекулярных количествах показало, что как замещение α-водорода, так и замещение аминного водорода резко снижает ингибиционную активность соединения (рис. 1, I, II и III). Отсюда следует, что ингибиционная активность ингибитора определяется обоими водородными атомами. Повидимому, здесь имеет место их взаимное влияние.

Весьма интересные результаты получены при сравнении поведения таких ингибиторов, как дифениламин , фенол-β-нафтиламин



На рис. 1, IV, V и VI приведены соответствующие кинетические кривые, из которых видно, что активность ингибиторов резко возрастает с усложнением молекулы, т. е. в ряду дифениламин — фенол-β-нафтиламин — динафтиламин. Этот факт находится в соответствии с общими представлениями о прочности химической связи, уменьшающейся при наличии большего числа сопряжений в молекуле в связи с большим смещением электронного облака. С другой стороны, изменение количества α-водородных атомов в молекуле от нуля (в дифенилаmine) до двух (в динафтиламине) может также служить причиной симбатного изменения длины индукционного периода.

Как известно, на подвижность водородных атомов в фенольном кольце сильное влияние оказывает заместитель, стоящий в пара-положении. Нами были синтезированы *p*-оксифенол-β-нафтиламин



Сравнение их ингибиционной активности приведено на рис. 1, VII, VIII, IX и X. Как видно из рисунка, влияние метильной группы сказывается в понижении ингибиционного эффекта фенол-β-нафтиламина,

а гидроксильной группы и хлора — в его повышении. Эти опытные данные также полностью согласуются с современными взглядами на прочность химической связи: связь радикал — водород усиливается под влиянием более электроотрицательного заместителя и ослабляется под влиянием электроотрицательных заместителей.

Для выяснения механизма действия ингибитора большой интерес представляет также вопрос о том, какое влияние оказывает ингибитор на образующиеся стабильные перекиси каучука. При исследовании реакции взаимодействия различных ингибиторов со стабильными перекисями каучука было обнаружено следующее.

Скорость распада перекисей натрий-бутадиенового каучука в атмосфере азота при  $80^\circ$  в течение 12 час. не изменилась при прибавлении фенил- $\beta$ -нафтиламина. Отсюда следует, что фенил- $\beta$ -нафтиламин в этих условиях не реагирует со стабильными перекисями каучука.

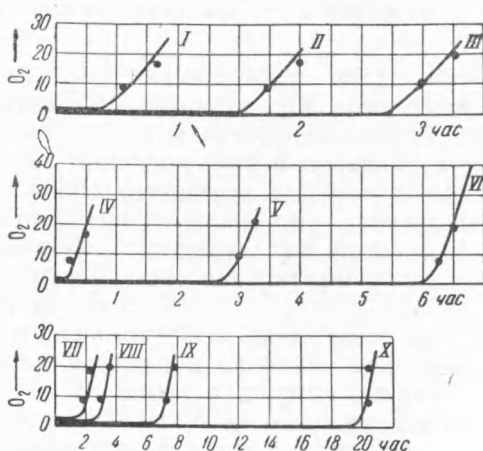


Рис. 1. Кинетика окисления углеводорода натурального каучука молекулярным кислородом при  $130^\circ$  в присутствии 10 ммоль ингибитора на 1 моль каучука. I — с метилфенил- $\beta$ -нафтиламином; II — с фенил- $\alpha$ -метил- $\beta$ -нафтиламином; III — с фенил- $\beta$ -нафтиламином; IV — с дифениламином; V — с фенил- $\beta$ -нафтиламином; VI — с  $\beta$ -динафтиламином; VII — с *n*-толил- $\beta$ -нафтиламином; VIII — с фенил- $\beta$ -нафтиламином; IX — с *n*-Cl-фенил- $\beta$ -нафтиламином; X — с *n*-оксифенил- $\beta$ -нафтиламином.  $O_2$  — количество поглощенного кислорода в ммоль/моль

При введении в раствор каучука, содержащего стабильные перекиси, *n*-оксидифениламина, *n*-оксифенил- $\beta$ -нафтиламина или три-оксибензола, смесь очень скоро приобретала интенсивную желтую окраску. В случае добавления этих соединений к раствору неокисленного каучука изменения окраски не наблюдалось. Это свидетельствует о том, что указанные соединения, в противоположность фенил- $\beta$ -нафтиламину, взаимодействуют со стабильными перекисями каучука.

Таким образом, можно предположить, что аминокислоты и оксисоединения (или оксиаминосоединения) ведут себя по-разному по отношению к стабильным перекисям каучука. Если первые реагируют с перекисными радикалами, то вторые разрушают образовавшиеся стабильные перекиси. Так как при окислении каучуков возникает набор стабильных перекисей и перекисных радикалов, то применение комбинации ингибиторов двух указанных классов должно привести к более полному подавлению окислительного процесса и, следовательно, является целесообразным.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность А. Д. Абкину за ценные указания.

Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности

Поступило  
28 XI 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> С. М. Doede, *Rubb. Chem. Techn.*, **12**, No. 2 (1939). <sup>2</sup> А. С. Кузьминский, Т. Г. Дегтева и К. А. Лаптева, Доклады VI конфер. по высокомолекулярным соединениям, 1949, стр. 117. <sup>3</sup> А. С. Кузьминский и Н. Н. Лежнев, *ЖФХ*, **24**, в. 5, 539 (1950). <sup>4</sup> А. С. Кузьминский и Н. Н. Лежнев, *ДАН*, **70**, № 6 (1950).