

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. С. КУЗЬМИНСКИЙ и Л. Г. АНГЕРТ

**ИНГИБИТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ КАУЧУКОВ (СВЯЗЬ МЕЖДУ
СТРУКТУРОЙ МОЛЕКУЛЫ И ЭФФЕКТИВНОСТЬЮ ДЕЙСТВИЯ
ИНГИБИТОРОВ)**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 17 III 1954)

Как указывалось в сообщении (1), торможение процесса окисления каучуков при помощи вторичных ароматических аминов (араминов) происходит в результате обрыва окислительной цепи, имеющего место при взаимодействии начального кислородсодержащего активного центра углеводорода с молекулой ингибитора. Химия этого процесса сводится, повидимому, к стабилизации активного центра за счет наиболее подвижного водородного атома молекулы арамину — водорода аминогруппы, согласно следующей схеме:

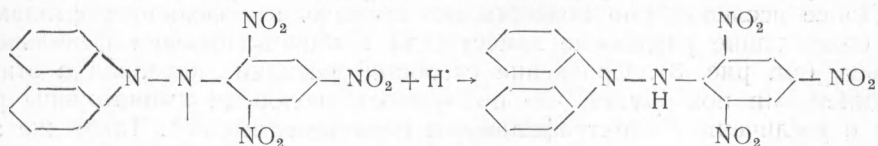


где R — радикал углеводорода, A — радикал ингибитора.

Было установлено, что повышение эффекта сопряжения молекулы и введение заместителей в пара-положение фенильного кольца резко влияют на ингибирующую способность араминов. Это явление было истолковано как проявление зависимости реакционной способности молекулы от ее структуры. Оба указанных пути изменения структуры молекулы должны вызывать изменение подвижности атома водорода аминной группы, а следовательно, и скорости реакции ингибирования.

Задачей настоящей работы являлось экспериментальное изучение зависимости подвижности аминного водорода от структуры молекулы араминов. Для этой цели необходимо было произвести сравнительную оценку подвижности водорода в разных вторичных аминах. Методом оценки служило сравнение скоростей реакции аминов с веществом, способным к отрыву аминного водорода.

В качестве такого дегидрирующего вещества нами был использован $\alpha\alpha$ -дифенил- β -пикрилгидразил ($\overset{R}{R} > N - N - R_1$), представляющий собой свободный радикал, способный сохраняться длительное время на воздухе как в кристаллическом виде, так и в бензольном растворе (2). Гидразил обладает способностью взаимодействовать с аминами, отрывая от них аминный водород. При этом дифенилпикрилгидразил превращается в соответствующий дифенилпикрилгидразин



Такое превращение сопровождается изменением окраски системы: присущая гидразилу темнофиолетовая окраска исчезает, и появляется желтая окраска гидразина. Таким образом, кинетику отрыва водорода

от аминов гидразилом можно исследовать при помощи колориметрического метода.

В первую очередь следовало убедиться в том, что реакция гидразила с вторичными аминами идет действительно с отрывом аминного водорода. Для этой цели нами была изучена кинетика взаимодействия гидразила с фенил- β -нафтиламином и с N-метилфенил- β -нафтиламином. Все реакции проводились в растворе бензола с химически чистыми пре-

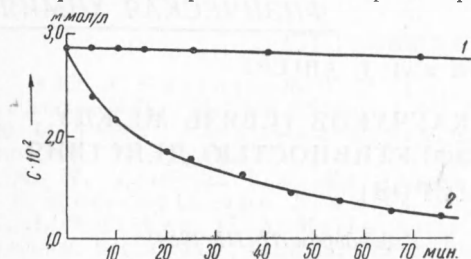


Рис. 1. Кинетика реакции $\alpha\alpha$ -дифенил- β -пикрилгидразила с N-метилфенил- β -нафтиламином (1) и с фенил- β -нафтиламином (2) при 25°. С — концентрация гидразила

с фенил- β -нафтиламином, снятых в вакууме (10^{-2} мм рт. ст.) и в воздухе. Как видно из рис. 1, в отсутствие аминного водорода реакция гидразила с амином не идет. С другой стороны, прибавление к системе фенил- β -нафтиламин + гидразил после окончания реакции небольшого количества двуокиси свинца приводит через сутки к восстановлению фиолетовой окраски гидразила. На этой реакции основано получение гидразила из соответствующего гидразина.

Приведенные результаты, а также литературные данные свидетельствуют о том, что реакция дифенилпикрилгидразила с вторичными аминами протекает действительно с отрывом водородного атома аминок группы.

На рис. 2 представлены кинетические кривые реакции гидразила с вторичными аминами, содержащими разное число ароматических колец в молекуле. Как видно из рисунка, скорость реакции, а следовательно, в данном случае и подвижность водорода аминок группы тем больше, чем больше эффект сопряжения молекулы.

Сопоставив полученные результаты с данными по ингибирующей способности этих соединений, можно сделать заключение, что в ряду вторичных аминов ингибирующая способность определяется подвижностью водородного атома аминок группы, которая в свою очередь зависит от эффекта сопряжения молекулы.

Далее исследованию подвергались производные фенил- β -нафтиламина, содержащие различные заместители в пара-положении фенильного кольца (см. рис. 3). Сравнение скоростей реакции гидразила с этими соединениями показывает, что подвижность водорода аминок группы растет с увеличением электрофильности пара-заместителя*. Такая же закономерность наблюдалась нами в отношении ингибирующей способности этих производных фенил- β -нафтиламина (исключение составляет

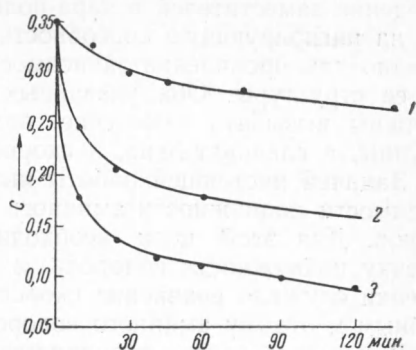


Рис. 2. Кинетика реакции $\alpha\alpha$ -дифенил- β -пикрилгидразила с рядом араминов при 40°. 1 — с дифениламин; 2 — с фенил- β -нафтиламином; 3 — с $\beta\beta$ -динафтиламином. С — концентрация гидразила

* Реакция с *p*-оксифенил- β -нафтиламином проходит мгновенно.

n-метилфенил- β -нафтиламин, вызывающий несколько меньший индукционный период окисления каучука, чем фенил- β -нафтиламин).

Отсюда следует, что пара-заместители в фенильном кольце, так же как и сопряженные двойные связи, влияют на ингибирующую способность соединения, изменяя подвижность водородного атома аминоксигруппы. Известно, что в индукционном периоде окисления каучука длина окислительной цепи не равна единице (3). Имеет место частичный распад или стабилизация активных перекисей. Эти явления приводят к тому, что в самом индукционном периоде происходит некоторое изменение структуры углеводорода каучука. Естественно, что скорость этих структурных изменений тем меньше, чем более активен ингибитор. Таким образом, эффективность ингибитора может быть оценена скоростью структурных изменений каучука при его окислении в присутствии данного ингибитора.

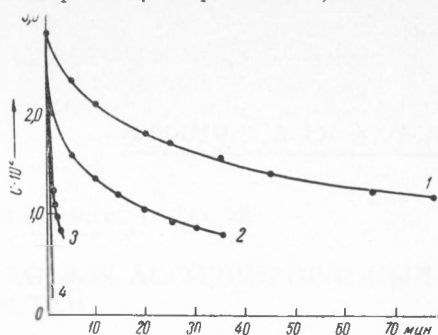


Рис. 3. Кинетика реакции дифенилпикрилгидразида с производными фенил- β -нафтиламина при 25°. 1 — с фенил- β -нафтиламин; 2 — с *n*-метилфенил- β -нафтиламин; 3 — с *n*-метоксифенил- β -нафтиламин; 4 — с *n*-оксифенил- β -нафтиламин. *C* — концентрация гидразида

Показателем изменения структуры каучука может служить изменение высокоэластического равновесного модуля его термовулканизатов. (Термовулканизат представляет собой углеводород каучука, сформировавшийся при 200° в течение 40—80 мин. в пространственную сетку.) Высокоэластический равновесный модуль вулканизата *E* связан с числом узлов его сетки в единице объема *N* простым соотношением (4)

$$E = kN^{1/2}.$$

Равновесный модуль определялся методом последействия. Изменение равновесного модуля в процессе окисления термовулканизатов натрийбутадиенового каучука при 130° в присутствии различных ингибиторов представлено на рис. 4 (стрелками указан момент разрушения термовулканизатов).

Сопоставление экспериментальных данных, представленных на рис. 2, 3 и 4, а также данных по ингибированию окисления, полученных ранее (1), показывает, что скорость структурных изменений вулканизатов при ингибированном окислении находится в непосредственной зависимости от прочности связи N—H в молекуле амина. Чем легче осуществляется отрыв водорода от молекулы ингибитора, тем выше его эффективность (защитные свойства).

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступило
24 II 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 А. С. Кузьминский, Л. Г. Ангерт, ДАН, 87, № 5 (1952). 2 St. Goldschmidt, K. Repp, Ber., 55, 628 (1922). 3 А. С. Кузьминский, Диссертация, МИТХТ, 1951. 4 Г. М. Бартенев, ЖЭТФ, 22, № 7, 1154 (1952).